

Tese de Mestrado

Estudo de piezeletricidade e transições de fase nos cristais de KDP e sal de Rochelle com difração múltipla de raios-X

Aluno: Adenilson Oliveira dos Santos

Orientador: Prof. Dr. Lisandro Pavie Cardoso

ADENILSON OLIVEIRA DOS SANTOS

Estudo de piezeletricidade e transições de fase nos cristais de KDP e sal de Rochelle com difração múltipla de raios-X

Tese apresentada ao Instituto de Física 'Gleb Wataghin' da Universidade Estadual de Campinas para a obtenção do Título de Mestre em Física.

Orientador: LISANDRO PAVIE CARDOSO

Campinas, 22 de Fevereiro de 2002.

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Lisandro Pavie Cardoso (orientador do Candidato) –
IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. José Marcos Sasaki – DF/UFC

Prof. Dr. Edson Correa da Silva – IFGW/UNICAMP

DEDICO:

Aos meus pais, Joanibe e Iracema, pelo amor, confiança e todo apoio dedicado até hoje.

À Luzeli pelo amor e carinho.

E a todos que lerem este trabalho.

Este Trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Difração de Raios-X do Instituto de Física “Gleb Wataghin” da Universidade Estadual de Campinas com algumas medidas realizadas na estação XRD do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, com Apoio da FAPESP.

AGRADECIMENTOS

Agradeço especialmente ao Prof. Dr. Lisandro Pavie Cardoso pelo grande auxílio na minha formação, pela sugestão do tema de pesquisa, pelos incentivos, discussões de resultados e sugestões no decorrer deste trabalho e pela amizade durante este tempo.

Ao Prof. Dr. José Marcos Sasaki pelas discussões dos resultados, amizade, e participação na banca examinadora deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Cícero Campos pelas discussões dos resultados e sugestões neste trabalho e pela amizade durante este tempo.

Ao Prof. Dr. Edson Correa da Silva pelas sugestões neste trabalho, amizade e participação na banca examinadora deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Jair Scarminio pelas discussões dos resultados e sugestões neste trabalho e pela amizade durante este tempo.

Aos colegas do Laboratório de Difração de Raios-X pela amizade e incentivo.

Ao José Alfredo Fraymann e Rogério Marcon, pela incansável e sempre constante ajuda.

Ao Grupo de Difração de raios-X da Universidade Federal do Ceará pela preparação das amostras utilizadas neste trabalho.

A FAPESP pelo apoio financeiro do projeto.

Resumo

Neste trabalho, a difração múltipla de raios-X (DM) é usada para investigar distorções na rede cristalina induzidas por um campo elétrico externo (E) permitindo a determinação de todos os coeficientes piezelétricos do sal de Rochelle e também mostrando que a técnica é factível na detecção da transição de fase do di-hidrogenofosfato de potássio (KDP).

Recentemente (Avanci, Cardoso, Girdwood, Pugh, Sherwood and Roberts, Phys. Rev. Lett. 81, 5426 (1998), a DM foi usada com sucesso como uma nova sonda para o estudo do efeito do campo E no caso de dois cristais orgânicos, que permitiu a determinação de seus coeficientes piezelétricos relacionados com a direção de aplicação de E, através de uma única medida Renninger. São apresentadas as equações que levam em conta a contribuição do campo E, a deformação da rede ϵ_{ij} e a variação na posição dos picos secundários de DM para determinar os coeficientes piezelétricos. As varreduras Renninger foram realizadas num difratômetro de monocristais SIEMENS P4 modificado com a inclusão de um longo colimador evacuado que fornece uma baixa divergência do feixe incidente. O campo E aplicado foi gerado por uma fonte variável dc de baixa corrente elétrica e aplicado na face menor do cristal. Todos os coeficientes piezelétricos para o sal de Rochelle foram obtidos assim como o d_{36} para a amostra de KDP. Os valores encontrados na literatura concordam bem com os determinados pela DM.

No estudo da transição de fase do KDP, as medidas de DM foram realizadas no LNLS usando radiação síncrotron. As modificações na geometria estação XRD pela adição de um difratômetro Huber3-eixos (ω , ϕ e 2θ) tornaram possível a obtenção de Varreduras Renninger (e também mapeamento do pico Bragg Surface Diffraction (BSD)) com alta resolução, além de permitir a escolha da polarização adequada do feixe incidente para experimentos de difração de 2 feixes. Resultados preliminares indicaram a (080) como a melhor escolha para reflexão primária do KDP e o caso de quatro feixes (440)/(-440) como secundária. Duas reflexões BSD, onde o feixe secundário propaga-se paralelamente à superfície da amostra, foram medidas neste estudo. Um intervalo de $3,3^\circ$ em torno da posição $\phi=0^\circ$ foi medido enquanto o campo elétrico foi aumentado até 6 kV/cm. Neste valor, uma transição foi observada, os picos se tornaram estreitos e houve variação angular de suas posições na varredura Renninger indicando a possível ocorrência de uma transição de fase metaestável, que se mostrou irreversível.

Abstract

In this work, the X-ray multiple diffraction (MD) is used to investigate the distortion of crystal lattice induced by an external electric field (E) in order to determine Rochelle Salt piezoelectric coefficients and also to show the feasibility of detecting KDP phase transition.

Recently (Avanci, Cardoso, Girdwood, Pugh, Sherwood and Roberts, Phys. Rev. Lett. 81, 5426 (1998)) MD has been successfully used as a new probe to study the effect of E in the case of two organic crystals that allowed the determination of their coefficients related to the E direction of application, from just one Renninger measurement. The equations taking into account the contributions from field strength, E, the lattice strain, ε_{ij} and, the MD secondary peak shifts to determine the coefficients are also presented. The Renninger scans were carried out in a P4 SIEMENS single crystal diffractometer, by adding a long pipe evacuated collimator which provides a low divergence incident beam. The E applied was generated by a variable voltage, low current dc power supply and applied to the samples wires running from the power supply to small bolts attached to the metal tabs of the sample holder. All Rochelle salt piezoelectric coefficient were determined as well as the d_{66} for the KDP sample. The values found in the literature match well with the determined ones.

As to the study KDP phase transition, the MD measurements using synchrotron radiation at LNLS were performed. The modifications in the geometry of the XRD station by adding a Huber three axes (ω , ϕ and 2θ) diffractometer makes possible to obtain Renninger scans (and also mapping of Bragg Surface Diffraction (BSD) peaks) with high resolution besides the normal two-beam diffraction experiments by choosing the adequate incident beam polarization. Prior results indicated (080) as the best choice for the KDP primary reflection and the (440)/(-440) four-beam case as the secondary. These two BSD reflections, where the secondary beam is propagated parallel to the sample surface, were involved in this study. An interval of 3.3° around $\phi=0^\circ$ position was measured while the electric field was increased up to 6 kV/cm. At this value, a transition was observed and the peaks became narrower and changed their Renninger scan position indicating the occurrence of a possible metaestable ferroelectric phase that turned out to be irreversible.

Sumário

1- Introdução	1
2- Teoria.....	4
2.1- Difração Múltipla de Raios-X.....	4
2.1.1- Indexação de um Diagrama Renninger.....	8
2.2- Piezeletricidade.....	10
2.2.1- O efeito piezométrico inverso	11
2.3- Deformações induzidas por um campo elétrico externo.	14
2.3.1- Deformações induzidas em um material tetragonal.....	16
2.3.2- Deformações induzidas em um material monoclinico.	18
2.4- Posição dos picos de difração múltipla em um diagrama Renninger. 22	
2.4.1- Posição dos picos de difração múltipla para o KDP.	22
2.4.2- Posição dos picos de difração múltipla para o Sal de Rochelle.....	24
3- Experimental	29
3.1- Amostras	29
3.1.1 - Sal de Rochelle.....	29
3.1.2 - KDP.....	30
3.2- Difração Múltipla com Radiação Síncrotron.....	31
3.3- Difração Múltipla com Radiação Convencional.....	33
3.4- Aplicação do Campo Elétrico	35
4- Resultados e discussões	37
4.1- Resultados para o sal de Rochelle	37
4.2- Resultado para o KDP	50
5- Conclusões	57
6- Planejamento para o futuro.....	59

1- Introdução

O estudo das transições de fase estruturais constitui um campo muito ativo na Física do Estado Sólido, e várias das técnicas de Espectroscopia^{[1],[2]} usadas para pesquisar esses fenômenos, contribuem no entendimento das mudanças de fase estruturais em sólidos. O mecanismo dessas transições envolve distorções da rede que, às vezes, coincidem com deformações homogêneas, que podem ser produzidas externamente com aplicação de pressão hidrostática, pressão uniaxial ou campo elétrico estático em direções preferenciais. Conseqüentemente, muitas informações podem ser obtidas sobre estes materiais através do estudo da transição de fase por técnicas de difração de raios-X, freqüentemente em função da temperatura.

Um dispositivo constituído de alguns destes materiais, pode exibir fortes efeitos não lineares. Propriedades não lineares de materiais são de grande importância tanto pelas suas aplicações práticas^{[3],[4]} como nos problemas relacionados com as transições de fase.^{[5],[6]} Existem poucas informações a respeito das propriedades não lineares de materiais, principalmente as propriedades não lineares eletromecânicas de materiais piezelétricos (ferroelétricos). Isto se deve a dificuldades experimentais causadas pelo fato de que muitos dos tipos de comportamento não linear nas propriedades elásticas, dielétricas, piezelétrica, eletrostática, etc., são responsáveis pelos efeitos não lineares observados. Recentemente,^[7] foi observado um comportamento tipo histerese nas distorções da célula unitária em cristais orgânicos de meta nitro-anilina (mNA), quando submetidos a ação de campo elétrico externo, que foi explicado em termos de modificações nas propriedades de carga (aceitador-doador) das moléculas isoladas de meta nitro anilina (mNA), que é um cristal orgânico para a óptica não-linear.

O estudo de materiais ferroelétricos sob a aplicação de campo elétrico externo vem crescendo nas última décadas, e isso ocorre devido a facilidade de produzir um campo elétrico uniforme ao invés de uma tensão ou tração uniforme. O campo elétrico quando aplicado em um material ferroelétrico causará deformações estruturais neste

material. Essas deformações são importantes para o estudo de efeitos como a piezeletricidade e a transição de fase estrutural.

O fenômeno “*piezeletricidade*” foi descoberto há mais de cem anos pelos irmãos Pierre e Jacques Curie^[8]. A definição mais comum deste efeito é que “um material é considerado piezelétrico se a aplicação de uma tensão mecânica causa o aparecimento de um deslocamento elétrico interno”. Este deslocamento se manifesta como polarização elétrica interna ou através de uma mudança de cargas elétricas na superfície do material. O primeiro trabalho sobre piezeletricidade foi apresentado pelos irmãos Curie em 1880 e se tratava apenas do efeito direto. Um ano depois o efeito inverso foi discutido por Lippmann.^[9] Nos dias atuais, as pesquisas básicas e aplicações tecnológicas relacionadas à piezeletricidade continuam atraindo a atenção de muitos pesquisadores,^[10-11] as aplicações práticas do efeito podem ser encontradas em diversas áreas, fazendo uso tanto do efeito direto como do inverso.^[12]

Um trabalho interessante sobre aplicação de campo elétrico e deformação estrutural foi escrito por Sebastian, Klapper e Bolt.^[13] Neste trabalho foi estudado o cristal KTP (KTiOPO_4) sob a ação de um campo elétrico estático usando técnicas topográficas da difração de raios-X. O campo foi aplicado ao longo de diferentes direções cristalográficas, e a aplicação do campo ao longo do eixo polar da amostra mostrou uma forte mudança de intensidade na reflexão (040). Eles atribuíram a diminuição na intensidade à deformação na rede cristalina causada pelo movimento do íon K^+ sob a influencia do campo elétrico.

Park and Shrout^[14] investigaram as propriedades piezelétricas de relaxação baseada em monocristais ferroelétricos para estimuladores eletromecânicos, como $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ e $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$. Nesta investigação, eles observaram uma transição de fase estrutural Romboedro-tetragonal induzida por campo elétrico.

Recentemente^[15], Reeuwijk e outros usaram a difração de raios-X para estudar a mudança estrutural induzida por campo elétrico em DKDP (KD_2PO_4). Eles afirmaram ter obtido resultados muito bons e que estão de acordo com as mudanças estruturais induzidas por temperatura reportadas na literatura. No entanto, a técnica como foi utilizada permite apenas obter informação unidimensional.

É na interpretação dessas modificações estruturais, com a aplicação de um campo elétrico externo, que a técnica de difração múltipla de raios-X, com sua inerente sensibilidade para detectar pequenas variações na rede cristalina, será de grande utilidade. Experiências recentes de difração múltipla de raios-X com alta resolução usando radiação síncrotron,^[16] permitiu a determinação de vários coeficientes piezelétricos em amostras de mNA a partir de uma única varredura Renninger. Isto foi possível devido às características de sensibilidade a pequenas deformações da rede, manifestada através da mudança de simetria nos diagramas de difração múltipla, citada acima e informação tridimensional sobre a rede analisada fornecidas pela técnica.

O objetivo deste trabalho é analisar, usando a difração múltipla de raios-X, os cristais inorgânicos di-hidrogenofosfato de potássio (KDP) e sal de Rochelle, sob a ação de campo elétrico externo, investigando a possibilidade de estudar transições de fase de caráter ferroelétrica-ferroelástica nesses materiais, quando submetidos a variações de temperatura, pressão ou campo elétrico. Além disso, determinar, se possível, os vários coeficientes piezelétricos dos materiais.

Esses materiais apresentam grandes efeitos não lineares para temperaturas próximas às suas temperaturas de Curie. O estudo comparativo das transições de fase nesses sistemas parece revelar uma sistemática do comportamento, que pode estar relacionada intimamente com a origem das instabilidades que provocam as mudanças estruturais. A difração múltipla de raios-X é uma ferramenta importante para o estudo proposto por possibilitar uma visão tridimensional da rede cristalina analisada, desde que vários planos cristalográficos são colocados em condição de difração durante uma única varredura. Além disso, a técnica tem sensibilidade suficiente para detectar pequenas distorções da rede via mudança da simetria no diagrama de difração múltipla (varredura Renninger). Aspectos da cristalinidade no plano da superfície durante a aplicação de campo elétrico externo também podem ser analisados através do mapeamento da condição de difração múltipla de casos Bragg-Superfície (BSD), propagados paralelamente à superfície da amostra, escolhidos adequadamente.

2- Teoria

A ocorrência do fenômeno de difração múltipla depende de aspectos geométricos do cristal, isto é, da rede cristalina, e da disposição relativa do cristal com respeito à radiação incidente. Esses fatores geométricos são as distâncias interatômicas, o grupo espacial a que o cristal pertence, o comprimento de onda da radiação incidente e do arranjo experimental. Neste capítulo são descritas as bases da difração múltipla, conceitos, nomenclatura, geometria envolvida no fenômeno, e a indexação dos picos de difração múltipla na varredura Renninger, que corresponde a indicar as posições angulares em que devem ocorrer as contribuições múltiplas.

A seguir serão estudados o efeito piezétrico e as deformações ocorridas na rede cristalina, quando se aplica um campo elétrico externo em amostras ferroelétricas, como por exemplo, sal de Rochelle e KDP. Com esse conhecimento, podemos determinar os coeficientes piezétricos de alguns materiais e estudar a transição de fase induzida por um campo elétrico.

2.1- Difração Múltipla de Raios-X

A difração múltipla (DM) é uma técnica que pode, em princípio, fornecer informação tridimensional sobre a rede analisada e também é bastante sensível para detectar mudanças sutis na geometria da rede de um monocristal, quando submetido a um estímulo externo, como a aplicação de um campo elétrico.

Para entender como acontece o fenômeno de DM, vamos utilizar a representação do fenômeno de difração de raios-X através da esfera de Ewald^[17] (raio igual a $1/\lambda$, sendo λ o comprimento de onda da radiação incidente) no espaço recíproco. Assim, a difração de um feixe de raios-X incidente sobre um conjunto de planos cristalográficos de um monocristal, que chamaremos de primários (h_0, k_0, ℓ_0) , é representada na Figura 1. Ela

mostra que um vetor primário \vec{H}_0 é definido pela origem da rede recíproca (000) e pelo nó primário (h_0, k_0, ℓ_0) . Portanto, sempre que dois nós da rede recíproca estiverem tocando a esfera de Ewald simultaneamente, vão definir um vetor que é normal aos planos difratantes e um feixe difratado, neste caso, o vetor e o feixe primário, respectivamente. A DM é obtida quando um feixe incidente satisfaz simultaneamente a lei de Bragg para mais de uma família de planos cristalográficos dentro do cristal. Para se obter a DM de modo sistemático, o cristal é alinhado para difratar os planos primários e então, sofre uma rotação, no ângulo azimutal ϕ , em torno desses planos, que na Figura 2 aparecem como paralelos à superfície da amostra. Essa rotação é equivalente a girar toda a rede recíproca do cristal em torno do vetor \vec{H}_0 e deixar o cristal fixo. Com isso, outros nós que representam planos secundários (h, k, ℓ) , entram em condição de difração simultaneamente com os planos primários. Observa-se da figura que os nós primários e secundários definem um novo vetor $\vec{H}_c = \vec{H} - \vec{H}_0$, também da rede recíproca por conectar dois nós sobre a esfera de Ewald, chamado de acoplamento. Os planos de acoplamento $(h_0-h, k_0-k, \ell_0-\ell)$ associados à esse vetor são reprodutíveis pela interação entre os feixes primário e o secundário difratantes.

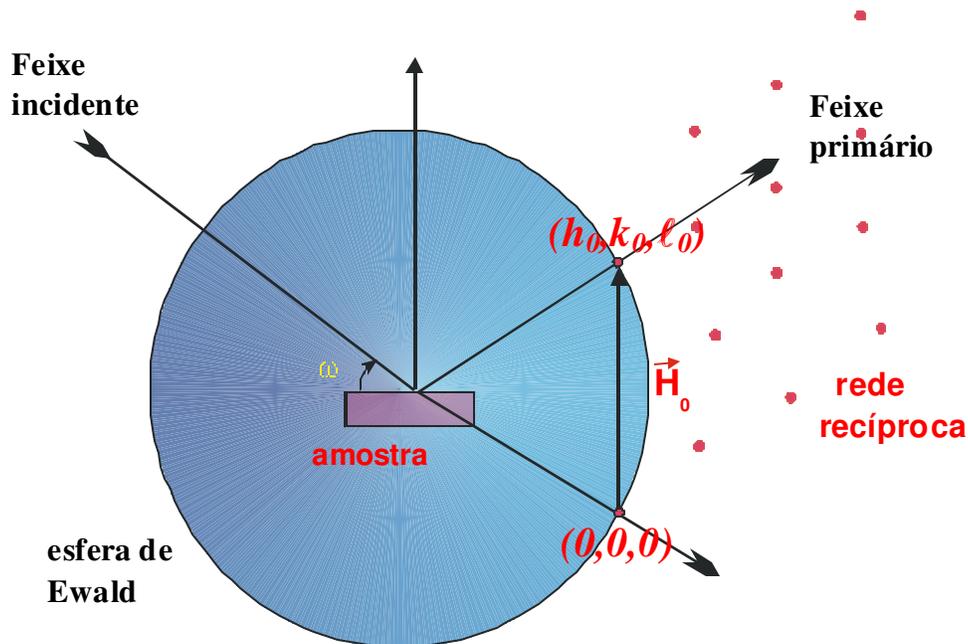


Figura 1 – Representação da difração de Raios-X no espaço recíproco (caso de difração de dois feixes).

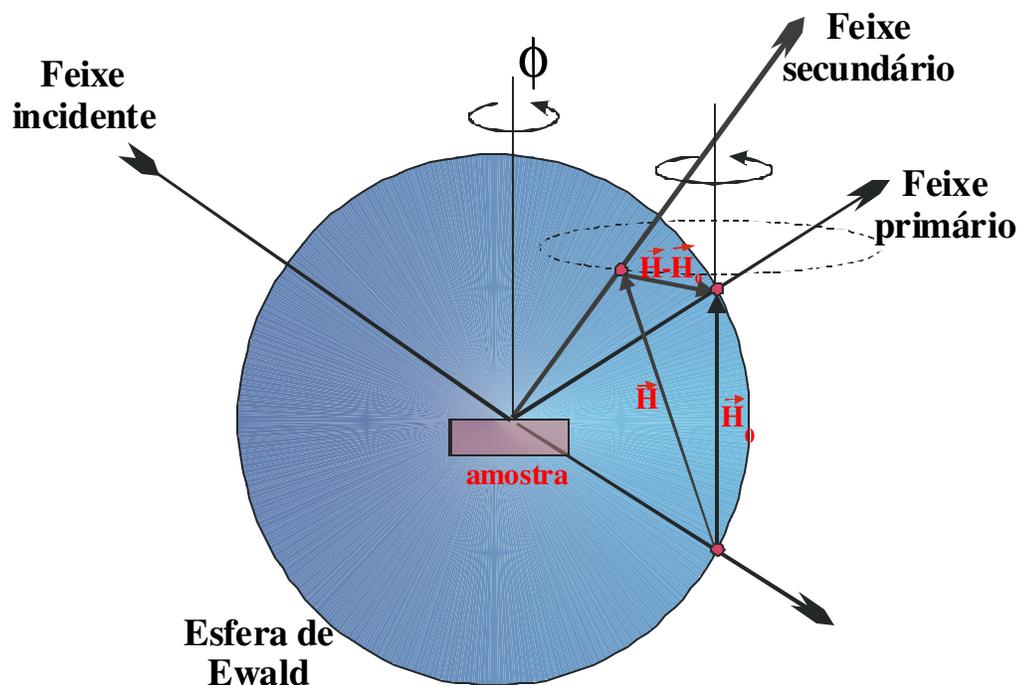


Figura 2 – Representação da difração Múltipla de Raios-X no espaço recíproco no caso de três feixes simultâneos.

A varredura obtida pelo monitoramento da intensidade do feixe primário durante a rotação em ϕ , representa a varredura de difração múltipla chamada de varredura Renninger (RS)^[18]. A interação entre os vários feixes (primário e secundários) dentro do cristal acontece com transferência de energia através de planos de acoplamentos, que são responsáveis por redirecionar a energia do feixe secundário para o primário, e vice-versa, gerando os picos positivos (umweganregung) ou negativos (aufhellung) na varredura Renninger. Casos de extrema assimetria do fenômeno de DM são aqueles em que o feixe secundário é refletido paralelamente à superfície da amostra, ou seja, o nó secundário toca a esfera de Ewald no seu plano do equador, gerando um feixe secundário que se propaga sob essa condição. Esses casos de difração Bragg-Superfície são chamados de BSD (do inglês, Bragg Surface Diffraction), e um esquema planar do seu espalhamento é mostrado na Figura 3. Os feixes BSD transportam informações sobre a superfície da amostra ou mesmo sobre as interfaces em estruturas heteroepitaxiais^[19], uma vez que a superfície do substrato é a própria interface camada/substrato.

O padrão característico das varreduras Renninger é a presença de espelhos de simetria, cujo número está relacionado à própria simetria do vetor primário, e também à rotação em ϕ . Essa última simetria se dá quando um ponto da rede recíproca (secundário) toca a esfera de Ewald nas posições correspondentes a sua entrada e saída^[17].

A posição relativa entre os picos em torno dos espelhos é extremamente sensível às mudanças na simetria da rede, e servem em todos os casos, como posição de referência para a determinação de deformações na rede cristalina. Devido a essa sensibilidade pode-se utilizar a DM para estudar transição de fase em cristais^[20], e também determinar coeficientes piezelétricos de materiais sob a ação de campos elétricos. Recentemente^{[16],[21]}, as deformações produzidas por campos elétricos na rede dos cristais orgânicos para óptica não-linear, mNA (meta-Nitro Anilina) e MBANP [(-)-2-(Metil Benzil Amino)-5-Nitro Piridina], foram detectadas através de variações muito pequenas nas posições de picos secundários, previamente escolhidos em varreduras Renninger, o que permitiu determinar alguns coeficientes piezelétricos desses materiais através de uma única varredura Renninger.

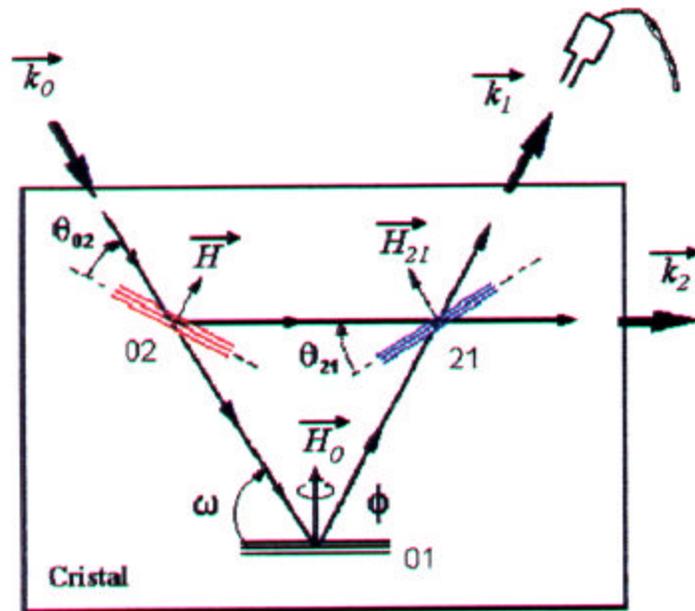


Figura 3- Representação de um caso de três feixes do fenômeno de difração múltipla. A lei de Bragg é satisfeita simultaneamente por dois conjuntos de planos, neste exemplo, 01 e 02. Os planos 21 representam os planos de acoplamento.

2.1.1- Indexação de um Diagrama Renninger

Um diagrama Renninger é indexado (determinação das posições angulares de todas as reflexões secundárias possíveis) calculando-se o ângulo azimutal (ϕ) que se deve girar o cristal a partir de uma origem pré-fixada, considerando um vetor de referência perpendicular à normal a superfície do cristal e na direção do feixe incidente, até que um nó da rede recíproca atinja a esfera de Ewald.

Utilizando a Figura 4, demonstraremos como obter a posição do pico num diagrama Renninger como demonstrado anteriormente por Cole, Chambers e H. Dunn^[22].

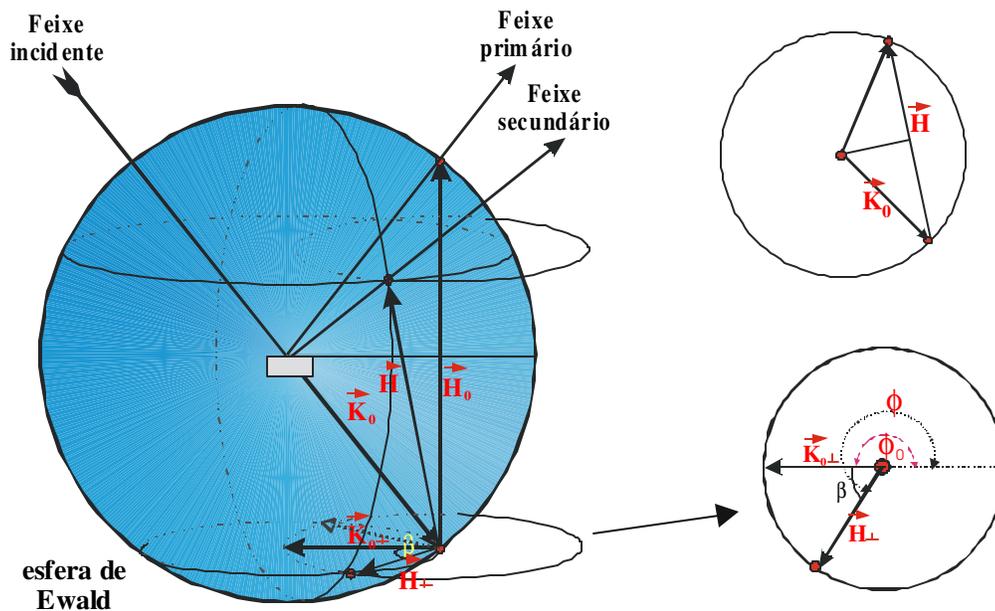


Figura 4- Representação de um caso de três feixes de difração múltipla, mostrando os vetores utilizados para determinar a posição do pico.

Da Figura 4 temos que

$$\cos\beta = \frac{\vec{H}_{\perp} \cdot \vec{K}_{0\perp}}{|\vec{H}_{\perp}| \cdot |\vec{K}_{0\perp}|} \quad (1)$$

onde: $\vec{H}_\perp = \vec{H} - \vec{H}_\parallel = \vec{H} - \left(\vec{H} \cdot \frac{\vec{H}_0}{H_0^2} \right) \vec{H}_0$ e $\vec{K}_{0\perp} = \vec{K}_0 - \vec{K}_{0\parallel} = \vec{K}_0 - \frac{\vec{H}_0}{2}$ são as

projeções do vetor secundário \vec{H} e do vetor de onda \vec{K}_0 no plano perpendicular ao vetor primário \vec{H}_0 .

Substituindo as relações obtidas acima temos:

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

Utilizando-se novamente da Figura 4 obtemos:

$$\vec{H} \cdot \vec{K}_0 = \frac{H^2}{2}, \quad \vec{H}_0 \cdot \vec{K}_0 = \frac{H_0^2}{2}. \quad (3)$$

Logo para um dado plano (h k ℓ), o ângulo $\beta = \phi \pm \phi_0$ (o sinal \pm corresponde a entrada e a saída do nó secundário recíproco na esfera de Ewald) que define a posição do pico, é dado por:

$$\cos(\phi^{hk\ell} \pm \phi_0) = \frac{1}{2} \frac{H^2 - \vec{H} \cdot \vec{H}_0}{\sqrt{H^2 - H_\parallel^2} \cdot \sqrt{\frac{1}{\lambda^2} - \frac{H_0^2}{4}}}. \quad (4)$$

A partir desta teoria foi desenvolvido um programa (MNCB) que requer como dados de entrada, os parâmetros de rede do cristal, o comprimento de onda da radiação incidente, a direção primária e a direção de referência, para gerar uma tabela com a indexação dos picos secundários e as posições angulares, a partir da posição inicial $\phi=0^0$ do vetor de referência, de contribuições secundárias e de acoplamento, ordenadas em valores angulares, além dos valores para o ângulo β . O ângulo (2β) é formado entre as

projeções, no plano paralelo ao equador da esfera de Ewald, dos feixes secundários envolvidos em cada caso de DM.

2.2- Piezeletricidade

A piezeletricidade é uma das propriedades básicas de cristais, cerâmicas, polímeros e cristais líquidos. Existem várias maneiras de se descrever o efeito. Talvez a definição mais comum é que um material é considerado piezelétrico se a *aplicação de uma tensão mecânica causa o aparecimento de um deslocamento elétrico interno*. Este deslocamento se manifesta como uma polarização elétrica interna ou através do aparecimento de cargas elétricas na superfície do material. Devido à forma na qual a tensão elástica e o deslocamento elétrico se comportam sob uma transformação de coordenadas, as constantes (ou coeficientes) piezelétricas que relacionam estas propriedades físicas, formam um tensor de terceira ordem. O efeito piezelétrico está intimamente ligado com a simetria dos cristais, e a condição primordial para o seu aparecimento é que o material não apresente centro de simetria. De todas as classes cristalinas, apenas a cúbica 432 não pode apresentar o efeito^[23]. Praticamente todas as outras classes exibem algum efeito piezelétrico diferente de zero, embora às vezes este efeito seja muito pequeno.

Assim, quando um cristal está sob a influência de um estímulo externo, como uma tensão ou tração uniforme, ou um campo elétrico estático de baixa frequência, deformações são produzidas nesse cristal. Essas deformações dependem da simetria do cristal e da direção na qual o estímulo é aplicado, enquanto que a magnitude dessas deformações depende do valor da constante piezelétrica correspondente. No caso da aplicação de um campo elétrico, o efeito é bastante conhecido e recebe o nome de efeito piezelétrico inverso.

Em se tratando da determinação das constantes piezelétricas, a grande vantagem do campo elétrico sobre a aplicação de uma tensão externa, está justamente no fato de ser

muito mais fácil produzir um campo elétrico uniforme, enquanto que é bem mais difícil a obtenção de uma tensão ou tração uniforme.

Os métodos de difração de raios-X começaram a ser utilizados na determinação dos coeficientes piezelétricos após Bhalla, Bose, White e Cross^[24] terem determinado a deformação básica induzida em um cristal piezelétrico de α -quartzo por um campo elétrico estático. Algum tempo depois, Barsch^[25] derivou as equações necessárias para a determinação dos coeficientes piezelétricos a partir de medidas de difração de raios-X. Essas equações relacionam a variação do ângulo de Bragg em função do campo aplicado, para todas as 20 classes cristalinas que exibem o efeito.

Os métodos que utilizam raios-X na determinação dos coeficientes piezelétricos, são aqueles que envolvem somente dois feixes: o incidente e o primário difratado. Tais métodos são os que fazem uso de varreduras ω (ou curvas de rocking) e varreduras $\theta/2\theta$ convencionais. A desvantagem desses métodos é que a determinação de cada constante requer uma amostra orientada e cortada numa direção conveniente para aplicação de campo elétrico. Assim, se o grupo cristalino do material em estudo for tal que o número de coeficientes piezelétricos independentes seja igual a 10 (como é o caso do grupo pontual m), serão necessárias 10 amostras preparadas em direções apropriadas para a aplicação do campo e medida dos perfis de difração. Isto pode ser bastante complicado além de trabalhoso.

2.2.1- O efeito piezelétrico inverso

Uma das condições básicas para um material ser piezelétrico é a ausência de um centro de simetria, uma vez que esta propriedade física tem sua origem justamente na anisotropia do cristal, ou seja, no fato da resposta do material a um estímulo externo não ser a mesma para todas as direções cristalográficas.

Se um material piezelétrico é tensionado (ou tracionado), ele passará a apresentar uma polarização elétrica, P_i (ou uma mudança da polarização, $\Delta P_i = P_i - P_0$, caso o material apresente uma polarização espontânea P_0), tal que

$$P_i = d_{ijk}\sigma_{jk} \quad (5)$$

onde: i, j e k podem assumir os valores 1, 2 ou 3 e σ_{jk} é a tensão aplicada (na equação acima e em todo o resto do texto, adotaremos a “convenção de soma”, introduzida por Einstein). Este efeito é conhecido como efeito piezométrico direto e ao coeficiente d_{ijk} que relaciona a tensão com a mudança na polarização, dá-se o nome de coeficiente piezométrico. Este coeficiente se transforma como um tensor de ordem 3 sob uma transformação de eixos, possuindo assim 27 elementos independentes.

A partir da equação (5), podemos esperar que a aplicação de um campo elétrico externo, E_i , a um material piezométrico irá fazer com que o material sofra uma deformação ϵ_{jk} dada por

$$\epsilon_{jk} = d_{ijk}E_i \quad (6)$$

onde, novamente, d_{ijk} é o coeficiente piezométrico. A este efeito dá-se o nome de efeito piezométrico inverso.

Usando as propriedades de simetria do cristal temos que $d_{ijk} = d_{ikj}$ e podemos utilizar as substituições:

$$\begin{array}{llll} i11 & \Rightarrow & i1, & i23, i32 & \Rightarrow & i4, \\ i22 & \Rightarrow & i2, & i13, i31 & \Rightarrow & i5, \\ i33 & \Rightarrow & i3, & i12, i21 & \Rightarrow & i6, \end{array}$$

onde i é o primeiro índice dos coeficientes e pode variar de 1 a 3, com isso o número de constantes independentes é reduzido de 27 para 18.

Usando esta propriedade a equação (6) pode ser reescrita como

$$\epsilon_j = d_{ij}E_i, \quad (7)$$

com $i=1, 2, 3$ e $j=1, 2, \dots, 6$. As relações acima mostram que o efeito piezométrico é linear.

O número de coeficientes independentes pode ser reduzido ainda mais, dependendo da simetria da célula unitária do material a ser medido. Para o caso de um material tetragonal, pertencente a classe $\bar{4}2m$, existem 3 constantes independentes, enquanto que para um material monoclinico, classe 2, esse número chega a oito. Assim, os tensores piezelétricos para os materiais tetragonal e monoclinico, escritos na notação matricial introduzida por Voigt^[26], possuem a forma

$$\text{tetragonal (classe } \bar{4}2m) \begin{matrix} \vec{E}_x \\ \vec{E}_y \\ \vec{E}_z \end{matrix} \begin{pmatrix} [100] & [010] & [001] & [011] & [101] & [110] \\ 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{36} \end{pmatrix}$$

$$\text{monoclinico (classe 2)} \begin{matrix} \vec{E}_x \\ \vec{E}_y \\ \vec{E}_z \end{matrix} \begin{pmatrix} [100] & [010] & [001] & [011] & [101] & [110] \\ 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & 0 & d_{25} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{34} & 0 & d_{36} \end{pmatrix}.$$

Nestas matrizes, as linhas dão as direções dos eixos piezelétricos em que o campo elétrico deve ser aplicado, enquanto que as colunas mostram as direções cristalográficas nas quais o efeito piezelétrico deve ser observado. Também é muito importante notar que os eixos piezelétricos são sempre ortogonais, enquanto que os eixos cristalográficos nem sempre são ortogonais. Sendo X, Y e Z o conjunto de eixos ortogonais representando os eixos piezelétricos, usando a convenção recomendada em "Standards on Piezoelectric Crystals"^[27], as relações entre eixos piezelétricos e eixos cristalográficos para os materiais em estudo são:

- 1) eixo piezelétrico Z paralelo ao eixo cristalográfico $\vec{c} = [001]$,
- 2) eixo piezelétrico Y paralelo ao eixo cristalográfico $\vec{b} = [010]$, e
- 3) eixo piezelétrico X paralelo à direção \vec{a}^* , sendo \vec{a}^* perpendicular a \vec{b} e \vec{c} .

Desta forma, fica fácil perceber que um campo elétrico aplicado na direção y , \hat{E}_y , irá produzir simultaneamente efeitos nas direções cristalográficas [100], [010], [001] e [101], enquanto que um campo elétrico aplicado nas outras direções, E_x (ou E_z) irá produzir efeitos apenas nas direções cristalográficas [011] (ou [110]). A magnitude do efeito em cada direção será proporcional ao coeficiente piezelétrico correspondente.

Para determinarmos os coeficientes piezelétricos de qualquer material, basta então conhecermos seu tensor piezelétrico, aplicarmos o campo elétrico e procurar por deformações nas direções apropriadas.

2.3- Deformações induzidas por um campo elétrico externo.

Agora relacionaremos a tensão mecânica produzida pela aplicação de um campo elétrico externo sobre um monocristal, com a variação nos parâmetros de rede da célula unitária cristalina, ou seja, a deformação induzida pelo campo elétrico^[28].

Seja $\{X, Y, Z\}$ um conjunto ortogonal de eixos e $\bar{r} = \{r_x, r_y, r_z\} \equiv \{r_i\}$ um vetor ligando dois pontos quaisquer no interior do cristal. Esses pontos podem ser dois átomos ou dois pontos particulares da rede cristalina. Quando o cristal está sob tensão, as posições relativas de dois pontos mudam de tal forma que $\bar{r} \rightarrow \bar{r} + \Delta\bar{r}$, como mostra a Figura 5. As frações de mudanças nas componentes de \bar{r} definem as componentes do tensor tensão, ϵ_{ij} . Assim, podemos escrever:

$$\Delta r_i = \epsilon_{ij} r_j, \quad (8)$$

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

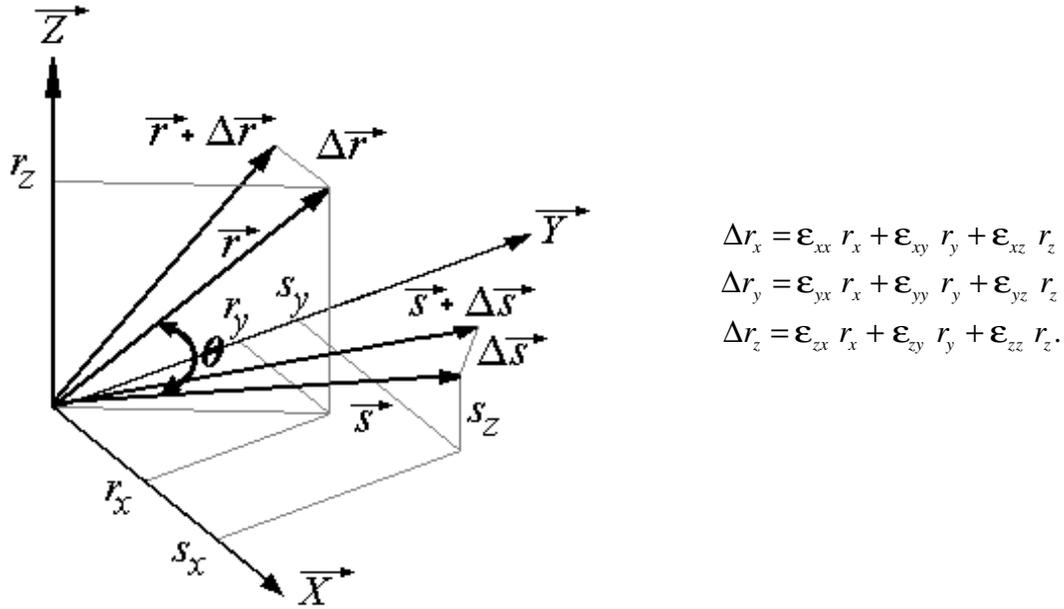


Figura 5- Efeito da aplicação de uma tensão mecânica sobre dois vetores \vec{r} e \vec{s} quaisquer no interior de um monocristal, formando um ângulo θ entre eles.

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

$$r^2 = r_i r_i \Rightarrow 2r (\Delta r) = r_i (\Delta r_i) + \Delta r_i (r_i) = 2r_i \Delta r_i \Rightarrow \Delta r = \frac{r_i r_j}{r} \epsilon_{ij}. \quad (9)$$

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

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

$$\vec{r} \cdot \vec{s} = r_x s_x + r_y s_y + r_z s_z = r_i s_i = r s \cos \theta$$

⇓

$$\cos \theta = \frac{r_i s_i}{r s}. \quad (10)$$

Diferenciando a equação (10) temos:

$$-\sin\theta \Delta\theta = \frac{r s (r_i \Delta s_i + s_i \Delta r_i) - r_i s_i (r \Delta s + s \Delta r)}{(r s)^2}. \quad (11)$$

Desta forma obtemos a equação

$$\Delta\theta = \frac{1}{\sin\theta} \left[-\frac{r_i s_j + s_i r_j}{r s} + \cos\theta \left(\frac{r^2 s_i s_j + s^2 r_i r_j}{(r s)^2} \right) \right] \epsilon_{ij}, \quad (12)$$

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

2.3.1- Deformações induzidas em um material tetragonal.

Agora analisaremos o caso específico de um cristal tetragonal, escrevendo os vetores que representam os eixos cristalográficos em um referencial ortogonal, temos

$$\vec{a} = (a_x, a_y, a_z) = (a, 0, 0), \quad \vec{b} = (0, a, 0) \quad \text{e} \quad \vec{c} = (0, 0, c). \quad (13)$$

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

$$\Delta a = a \epsilon_{xx} = \Delta b = \frac{b_y b_y}{a} \epsilon_{yy} = a \epsilon_{yy} = \Delta c = \frac{c_z c_z}{c} \epsilon_{zz} = c \epsilon_{zz} = 0 \quad (14)$$

As mudanças nos ângulos α , β e γ da célula unitária são obtidas da equação (12), onde para este caso, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

$$\Delta\alpha = -2\frac{b_y c_z}{bc}\epsilon_{yz} = -2\epsilon_{yz} \quad (15a)$$

$$\Delta\gamma = -2\frac{a_x b_y}{ab}\epsilon_{xy} = -2\epsilon_{xy} \quad (15b)$$

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

$$\Delta\beta = -2\epsilon_{yz} = -2\epsilon_{xz} \quad (15c)$$

Escrevendo a equação $\epsilon_j = d_{ij} E_i$ na forma matricial, para o material tetragonal (grupo $\overline{42m}$) temos:

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

Considerando os casos de aplicação do campo elétrico:

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

$$\epsilon_{yz} = \frac{d_{14}}{2} E_x \quad (16a)$$

Considerando as variações nos parâmetros de rede temos

$$\Delta\alpha = -d_{14}E_x . \quad (16b)$$

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

$$\frac{1}{E_y} \Delta\beta = - d_{14} . \quad (17)$$

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

$$\Delta\gamma = -d_{36}E_z . \quad (18)$$

A partir da equação (16b) e (17), notamos que tanto faz aplicar campo no eixo X ou Y obteremos o mesmo coeficiente piezelétrico, essa propriedade está ligada com a simetria do cristal, já que neste caso, temos que $a=b$.

As equações de (15a) a (18) relacionam a deformação da célula unitária cristalina com os coeficientes piezelétricos de um material tetragonal pertencente à classe $\bar{4}2m$, como é o caso do KDP.

2.3.2- Deformações induzidas em um material monoclinico.

Agora analisaremos o caso de um cristal monoclinico, escrevendo os vetores que representam os eixos cristalográficos em um referencial ortogonal, como

$$\vec{a} = (a_x, a_y, a_z) = (a \sin\beta, 0, a \cos\beta), \quad \vec{b} = (0, b, 0) \text{ e } \vec{c} = (0, 0, c). \quad (19)$$

As mudanças no comprimento dos vetores que definem a célula unitária são obtidas aplicando a equação (9) separadamente em cada um deles

$$\Delta a = \frac{a_x a_x}{a} \epsilon_{xx} + \frac{a_z a_z}{a} \epsilon_{zz} + 2 \frac{a_x a_z}{a} \epsilon_{xz}$$

↓

$$\Delta a = a \sin^2 \hat{\alpha} \epsilon_{xx} + a \cos^2 \hat{\alpha} \epsilon_{zz} + 2a \cos \hat{\alpha} \sin \hat{\alpha} \epsilon_{xz} \quad (20a)$$

$$\Delta b = \frac{b_y b_y}{b} \epsilon_{yy} = b \epsilon_{yy} \quad (20b)$$

$$\Delta c = \frac{c_z c_z}{c} \epsilon_{zz} = c \epsilon_{zz} \quad (20c)$$

As mudanças nos ângulos α , β e γ da célula unitária são obtidas da equação (12), onde para este caso, $\alpha = 90^\circ = \gamma \neq \beta$.

$$\Delta \alpha = -\frac{b_y c_z + c_y b_z}{bc} \epsilon_{yz} = -2 \epsilon_{yz} \quad (21a)$$

$$\Delta \gamma = -2 \left[\frac{a_x b_y}{ab} \epsilon_{xy} + \frac{a_y b_z}{ab} \epsilon_{yz} \right] = -2 [\epsilon_{xy} \sin \beta + \epsilon_{yz} \cos \beta] \quad (21b)$$

$$\Delta \beta = -\frac{1}{2} (\epsilon_{xx} - \epsilon_{zz}) \sin(2\beta) - 2 \epsilon_{xz} \sin^2 \beta \quad (21c)$$

Escrevendo a equação $\epsilon_j = d_{ij} E_i$ na forma matricial:

$$\begin{pmatrix} \epsilon_{xx} \\ \epsilon_{yy} \\ \epsilon_{zz} \\ 2\epsilon_{yz} \\ 2\epsilon_{zx} \\ 2\epsilon_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & d_{21} & 0 \\ 0 & d_{22} & 0 \\ 0 & d_{23} & 0 \\ d_{14} & 0 & d_{34} \\ 0 & d_{25} & 0 \\ d_{16} & 0 & d_{36} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix}.$$

Considerando os casos de aplicação do campo elétrico:

a) Para o caso $\vec{E} = E_x \hat{x}$, as deformações na rede são dadas por:

$$\epsilon_{yz} = \frac{d_{14}}{2} E_x \quad (22a)$$

$$\epsilon_{xy} = \frac{d_{16}}{2} E_x. \quad (22b)$$

Considerando as variações nos parâmetros de rede temos

$$\Delta\alpha = -d_{14} E_x \quad (23a)$$

$$\Delta\gamma = -[d_{16} \text{sen } \beta + d_{14} \text{co}\beta] E_x. \quad (23b)$$

b) Para o caso $\vec{E} = E_y \hat{y}$, as deformações na rede são dadas por:

$$\epsilon_{xx} = d_{21} E_y \quad (24a)$$

$$\epsilon_{yy} = d_{22} E_y \quad (24b)$$

$$\epsilon_{zz} = d_{23} E_y \quad (24c)$$

$$\epsilon_{zx} = (1/2) d_{25} E_y \quad (24d)$$

Substituindo (24a, 24c e 24d) na equação (20a) temos:

$$\frac{1}{E_y} \frac{\Delta a}{a} = d_{21} \sin^2 \beta + d_{23} \cos^2 \beta + d_{25} \sin(2\beta). \quad (25a)$$

Analogamente a variação para os outros parâmetros de rede tem a seguinte forma:

$$\frac{1}{E_y} \frac{\Delta b}{b} = d_{22} \quad (25b)$$

$$\frac{1}{E_y} \frac{\Delta c}{c} = d_{23}. \quad (25c)$$

Substituindo (24a, 24c e 24d) em (21c) temos:

$$\frac{1}{E_y} \Delta\beta = \frac{1}{2} \sin(2\beta) (d_{21} - d_{23}) - \sin^2(\beta) d_{25}. \quad (25d)$$

c) Para o caso $\vec{E} = E_z \hat{z}$, as deformações na rede são dadas por:

$$\Delta\alpha = -d_{34} E_z \quad (26a)$$

$$\Delta\gamma = -[d_{36} \sin \beta + d_{34} \cos \beta] E_z. \quad (26b)$$

As equações de (23a) a (26b) relacionam a deformação da célula unitária cristalina com os coeficientes piezelétricos para um material monoclinico classe 2, que é o caso do Sal de Rochelle.

Agora temos que relacionar estas deformações com a posição do pico secundário de DM em um diagrama Renninger.

2.4- Posição dos picos de difração múltipla em um diagrama Renninger.

A posição angular de um pico de difração múltipla correspondente a um plano $(h\ k\ \ell)$ qualquer, para um comprimento de onda λ fixo é dada pela equação 4 que pode ser rescrita como:

$$\cos(\Phi^{hkl} \pm \Phi_0) = \frac{H^2 - \vec{H} \cdot \vec{H}_0}{\sqrt{H^2 - H_{||}^2} \cdot \sqrt{\frac{4}{\lambda^2} - H_0^2}} \quad (27)$$

onde $\vec{H}_{||} = (\vec{H} \cdot \vec{H}_0) \left(\frac{\vec{H}_0}{H_0^2} \right)$ é a projeção do vetor \vec{H} em \vec{H}_0 .

O vetor \vec{H} é dado por

$$\vec{H}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + \ell\vec{c}^* \quad (28)$$

onde \vec{a}^* , \vec{b}^* e \vec{c}^* são os vetores recíprocos, ou seja,

$$\vec{a}^* = \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{V}, \quad \vec{b}^* = \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{V} \quad \text{e} \quad \vec{c}^* = \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{V}, \quad (29)$$

e $V = \vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}$ é o volume da célula unitária.

2.4.1- Posição dos picos de difração múltipla para o KDP.

Para um cristal tetragonal como o KDP, os vetores primários e secundários, para qualquer reflexão são escritos como

$$\vec{H}_0 = \frac{h_0}{a} \hat{a} + \frac{k_0}{a} \hat{b} + \frac{\ell_0}{c} \hat{c} \quad \text{e} \quad \vec{H}_{hkl} = \frac{h}{a} \hat{a} + \frac{k}{a} \hat{b} + \frac{\ell}{c} \hat{c} \quad (30)$$

onde \hat{a} , \hat{b} e \hat{c} são os vetores unitários na direção de \vec{a} , \vec{b} e \vec{c} , respectivamente.

Considerando (h_000) como primária, a posição do pico de difração múltipla é dada por:

$$\cos(\phi^{hkl} \pm \phi_o) = \frac{\frac{h(h-h_o)+k^2}{a^2} + \frac{\ell^2}{c^2}}{\sqrt{\lambda^2 - \frac{h_o^2}{a^2}} \sqrt{\frac{\ell^2}{c^2} + \frac{k^2}{a^2}}} = f(a, c) \quad . \quad (31)$$

Esta posição do pico é dada para um diagrama Renninger sem aplicação de campo elétrico, quando aplicarmos campo no KDP ele sofrerá deformações, dependendo da direção do campo aplicado, nos ângulos α , β e γ . Neste caso, se queremos obter os coeficientes piezelétricos d_{14} e d_{36} , precisaremos considerar que o cristal sofre uma deformação monoclinica.

Agora analisaremos os caso de aplicação do campo nas direções E_x e E_z .

a) Aplicação do campo $\vec{E} = E_x \hat{x}$ para um cristal monoclinico ($\beta = \gamma = 90^\circ \neq \alpha$):

Neste caso de aplicação do campo poderemos usar a reflexão primária $(00\ell_0)$ e secundária $(0kk)$ para determinar o coeficiente piezelétrico. Então a posição do pico para esse caso será dada por:

$$\cos(\phi^{hkl} \pm \phi_o) = \frac{\lambda \left(\frac{ck}{b} + \frac{b(k-\ell_o)}{c} - (\ell_o - 2k) \cos \alpha \right)}{\sqrt{4 \sin^2 \alpha - \ell_o^2 \lambda^2}} = f(b, c, \alpha). \quad (32)$$

Derivando esta equação obtemos:

$$\frac{\Delta \alpha}{f} \left(\frac{\partial f}{\partial \alpha} \Big|_{0kk} \right) = \tan(\phi^{0kk} \pm \phi_o) \Delta(\phi^{0kk} \pm \phi_o) = -\frac{bc(\ell_o - 2k)}{c^2 k + b^2(k - \ell_o)} \Delta \alpha \quad (33)$$

e substituindo a equação (16b) em (33) obtemos:

$$d_{14} = \left(\frac{c^2 k + b^2 (k - \ell_0)}{b c (\ell_0 - 2k)} \right) \frac{\tan(\phi^{0kk} \pm \phi_o) \Delta(\phi^{0kk} \pm \phi_o)}{E_x} . \quad (34)$$

b) Aplicação do campo $\vec{E} = E_z \hat{z}$ para um cristal monoclinico ($\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$):

Neste caso de aplicação do campo usaremos para determinar o coeficiente piezétrico a reflexão primária (h_000) e secundária ($hh0$). Então a posição do pico será dada por:

$$\cos(\phi^{hkl} \pm \phi_o) = \frac{\lambda}{\text{sen}\gamma (1 + \cos\gamma)} (2h - h_0) = f(b, c, \gamma) . \quad (35)$$

Derivando a equação (35) e igualando com a (18) obtemos:

$$\frac{\Delta\gamma}{f} \left(\frac{\partial f}{\partial \gamma} \Big|_{hh0} \right) = \tan(\phi^{hh0} \pm \phi_o) \Delta(\phi^{hh0} \pm \phi_o) = -d_{36} E_z . \quad (36)$$

Com essa equação obtemos o coeficiente d_{36} a partir dos deslocamentos do pico ($hh0$) da varredura Renninger.

2.4.2- Posição dos picos de difração múltipla para o Sal de Rochelle.

Considerando a aplicação do campo $\vec{E} = E_y \hat{y}$ para um cristal monoclinico ($\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$) como é o caso do sal de Rochelle (fase ferroelétrica) temos:

$$\vec{c} \times \vec{a} = ca \text{sen}\beta \hat{b} \quad \text{e} \quad \vec{a} \cdot \vec{c} = ac \text{cos}\beta . \quad (37)$$

Rescrevendo os vetores primários e secundários para este caso, temos:

$$\vec{H}_0 = \frac{h_0}{a \operatorname{sen} \beta} \hat{a} + \frac{k_0}{b} \hat{b} + \frac{\ell_0}{c \operatorname{sen} \beta} \hat{c} \quad \text{e} \quad \vec{H}_{hkl} = \frac{h}{a \operatorname{sen} \beta} \hat{a} + \frac{k}{b} \hat{b} + \frac{\ell}{c \operatorname{sen} \beta} \hat{c}. \quad (38)$$

Considerando (h_000) como primária, a posição do pico de difração múltipla para um cristal monoclinico é dada por:

$$\cos(\phi^{hkl} \pm \phi_o) = \frac{\frac{h(h-h_o)}{a^2 \operatorname{sen}^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{\ell^2}{c^2 \operatorname{sen}^2 \beta} - \frac{\ell(2h-h_o) \cos \beta}{a c \operatorname{sen}^2 \beta}}{\sqrt{\lambda^2 - \frac{h_o^2}{a^2 \operatorname{sen}^2 \beta}} \sqrt{\frac{\ell^2}{c^2} + \frac{k^2}{b^2}}} = f(a, b, c, \beta). \quad (39)$$

Assim, se procuramos relacionar a deformação na rede com a posição do pico de difração múltipla temos que diferenciar a equação (39), então:

$$-\operatorname{sen}(\phi^{hkl} \pm \phi_o) \Delta(\phi^{hkl} \pm \phi_o) = \frac{\partial f}{\partial a} \Big|_{hkl} \Delta a + \frac{\partial f}{\partial b} \Big|_{hkl} \Delta b + \frac{\partial f}{\partial c} \Big|_{hkl} \Delta c + \frac{\partial f}{\partial \beta} \Big|_{hkl} \Delta \beta. \quad (40)$$

Como a primária é (h_000) a variação do parâmetro a é dada pela diferenciação da lei de Bragg

$$\begin{aligned} \lambda = 2d_{h_000} \operatorname{sen}(\omega_{h_000}) &\Rightarrow \frac{\Delta \lambda}{\lambda} = \frac{\Delta a}{a} + \cot(\omega_{h_000}) \Delta \omega + \cot(\beta) \Delta \beta \\ &\Downarrow \\ \frac{\Delta a}{a} &= -\cot(\omega_{h_000}) \Delta \omega - \cot(\beta) \Delta \beta \end{aligned} \quad (41)$$

onde: $\frac{1}{d_{h_000}} = \frac{h_0}{a \operatorname{sen} \beta}$ e $\frac{\Delta \lambda}{\lambda} = 0$, pois o comprimento de onda da radiação incidente não apresenta variação espectral.

Somando as equações (25a) e (25d) temos

$$\frac{\cos \beta}{E_y} \left(\frac{\Delta \beta}{\sin \beta} + \frac{\Delta a}{a \cos \beta} \right) = - \frac{\cot(\omega_{h00}) \Delta \omega}{E_y} = d_{21}. \quad (42)$$

Os outros coeficientes são obtidos escolhendo-se as reflexões secundárias apropriadas como, por exemplo:

1. Secundária ($0k0$)

$$\frac{\Delta b}{b} \left(\frac{\partial f}{f \partial b} \Big|_{0k0} \right) = \tan(\phi^{0k0} \pm \phi_o) \Delta(\phi^{0k0} \pm \phi_o) - \left(\frac{\Delta a}{a} \right) \frac{\partial f}{f \partial a} \Big|_{0k0} - \frac{\Delta \beta}{f} \frac{\partial f}{\partial \beta} \Big|_{0k0}. \quad (43)$$

2. Secundária (00ℓ)

$$\frac{\Delta c}{c} \left(\frac{\partial f}{f \partial c} \Big|_{00\ell} \right) = \tan(\phi^{00\ell} \pm \phi_o) \Delta(\phi^{00\ell} \pm \phi_o) - \left(\frac{\Delta a}{a} \right) \frac{\partial f}{f \partial a} \Big|_{00\ell} - \frac{\Delta \beta}{f} \frac{\partial f}{\partial \beta} \Big|_{00\ell}. \quad (44)$$

3. Secundária ($h0\ell$)

$$\frac{\Delta \beta}{f} \left(\frac{\partial f}{\partial c} \Big|_{h0\ell} \right) = \tan(\phi^{h0\ell} \pm \phi_o) \Delta(\phi^{h0\ell} \pm \phi_o) - \left(\frac{\Delta a}{a} \right) \frac{\partial f}{f \partial a} \Big|_{h0\ell} - \left(\frac{\Delta c}{c} \right) \frac{\partial f}{f \partial c} \Big|_{h0\ell}. \quad (45)$$

Após obter as variações nos parâmetros de rede, como está descrito acima, basta substituí-las nas equações

$$d_{22} = \frac{\Delta b}{E_y b}, \quad (46)$$

$$d_{23} = \frac{\Delta c}{E_y c} \quad (47)$$

$$e \quad d_{25} = \frac{1}{E_y} \left[(\tan \beta - 1) \cot(\omega_{h00}) \Delta \omega - \cot \beta \frac{\Delta c}{c} \right]. \quad (48)$$

Para obtermos os coeficientes piezelétricos correspondentes à aplicação de campo nas direções $E_x \hat{x}$ e $E_z \hat{z}$ precisaremos considerar que o cristal sofre uma deformação nos ângulos α e γ . Esta deformação pode ser obtida considerando o nosso cristal como triclinico.

Os parâmetros de rede de um cristal triclinico podem ser decompostos em eixos ortogonais da seguinte forma:

$$\bar{a} = (a \sin \hat{\alpha}, 0, a \cos \beta), \quad \bar{c} = (0, 0, c) \quad e$$

$$\bar{b} = \left(-b (\cos \alpha \cos \hat{\alpha} - \cos \alpha) \operatorname{cosec} \hat{\alpha}, b \sqrt{\sin^2 \alpha - (\cos \alpha \cos \hat{\alpha} - \cos \gamma)^2 \operatorname{cosec}^2 \hat{\alpha}}, b \cos \alpha \right). \quad (49)$$

Rescrevendo o vetor \vec{H} para o caso triclinico, temos:

$$\vec{H} = \Theta \left(\frac{ch - al \cos \beta}{ca}, \frac{b \Omega(a, c, \alpha, \beta, \gamma) + ack \sin \beta}{bca \sqrt{\sin^2 \alpha - (\cos \alpha \cot \beta - \cos \gamma \csc \beta)^2}}, \frac{\ell \sin \beta}{c} \right) \quad (50)$$

$$\text{onde: } \Theta = \frac{\sqrt{\sin^2 \alpha - (\cos \alpha \cot \beta - \cos \gamma \csc \beta)^2}}{\sqrt{\sin^2 \alpha - \cos^2 \gamma - \cos^2 \beta + \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}} \quad e$$

$$\Omega = [(ch \cot \beta - al \csc \beta) \cos \alpha + (al \cot \beta - ch \csc \beta) \cos \gamma].$$

Para obtermos a deformação nos ângulos, consideramos $(0k_00)$ como reflexão primária para os dois casos de aplicação do campo elétrico, com isso o vetor primário é dado por:

$$\vec{H}_0 = \left(0, \frac{k_0 \sin \beta}{b \sqrt{\sin^2 \alpha - \cos^2 \gamma - \cos^2 \beta + \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}}, 0 \right). \quad (51)$$

Substituindo os vetores primário e secundário na equação (27), obtemos a posição do pico de DM para uma amostra triclinica

$$\cos(\phi^{hkl} \pm \phi_o) = \frac{\frac{\Theta}{ac} \left(c^2 h^2 + a^2 \ell^2 - 2ca h \ell \cos \beta + \frac{(b\Omega + cak \sin \beta)(b\Omega + ca(k - k_o) \sin \beta)}{b^2 (\sin^2 \alpha - (\cos \alpha \cot \beta - \cos \gamma \csc \beta)^2)} \right)}{\sqrt{\left(\frac{4}{\lambda^2} - \frac{k_o^2 \Theta^2 \sin^2 \beta}{b^2 (\sin^2 \alpha - (\cos \alpha \cot \beta - \cos \gamma \csc \beta)^2)} \right) (c^2 h^2 + a^2 \ell^2 - 2ca h \ell \cos \beta)}}. \quad (52)$$

A partir da escolha das reflexões secundárias apropriadas, como podemos observar na matriz da página 13, podemos determinar os coeficientes piezelétricos correspondentes às deformações angulares α e γ .

As secundárias para a medida desses coeficientes piezelétricos são:

1. Secundária ($0kk$)

$$\frac{\Delta \alpha}{f} \left(\frac{\partial f}{\partial \alpha} \Big|_{0kk} \right) = \tan(\phi^{0kk} \pm \phi_o) \Delta(\phi^{0kk} \pm \phi_o) - \frac{\Delta \gamma}{f} \frac{\partial f}{\partial \gamma} \Big|_{0kk}. \quad (53)$$

2. Secundária ($hh0$)

$$\frac{\Delta \gamma}{f} \left(\frac{\partial f}{\partial \gamma} \Big|_{hh0} \right) = \tan(\phi^{hh0} \pm \phi_o) \Delta(\phi^{hh0} \pm \phi_o) - \frac{\Delta \alpha}{f} \frac{\partial f}{\partial \alpha} \Big|_{hh0}. \quad (54)$$

Os coeficientes piezelétricos: d_{14} , d_{16} , d_{34} e d_{36} podem ser obtidos a partir da substituição destas deformações angulares nas equações (23a), (23b), (26a) e (26b).

3- Experimental

Neste item são apresentados detalhes das amostras e os equipamentos utilizados nas medidas de difração múltipla de raios-X, que foram realizadas na estação XRD do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) e no Laboratório de Difração de Raios-X, do IFGW da UNICAMP.

3.1- Amostras

As amostras utilizadas neste trabalho foram o sal de Rochelle e o KDP.

3.1.1 - Sal de Rochelle

Os cristais de sal de Rochelle (tartarato de sódio e potássio hidratado), fórmula molecular $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ apresentam uma fase ferroelétrica entre as temperaturas de -18°C e 24°C , e fase paraelétrica fora deste intervalo^[29].

A estrutura do sal de Rochelle na fase ferroelétrica é monoclinica (grupo espacial $P2_111$, com $a=11,869\text{\AA}$, $b=14,316\text{\AA}$, $c=6,223\text{\AA}$ e $\beta=89,26^\circ$) e na fase paraelétrica é ortorrômbica (grupo espacial $P2_12_12$, com $a=11,880\text{\AA}$, $b=14,298\text{\AA}$, $c=6,223\text{\AA}$).

Apesar de apresentar pouca resistência e baixa temperatura de desintegração, o sal de Rochelle tem importantes aplicações, principalmente no campo da acústica. O principal interesse científico são suas anomalias elétricas, que são observadas quando aplicamos campo elétrico na amostra. Este campo externo aplicado provoca deformações estruturais na amostra. O cristal de sal de Rochelle foi cortado na forma de placas de $5 \times 2,5 \times 1,5 \text{ mm}^3$ e o campo elétrico foi aplicado nas direções X, Y e Z.

A figura a seguir mostra a estrutura do sal de Rochelle na fase paraelétrica, as setas em vermelho indicam a direção dos dipolos moleculares.

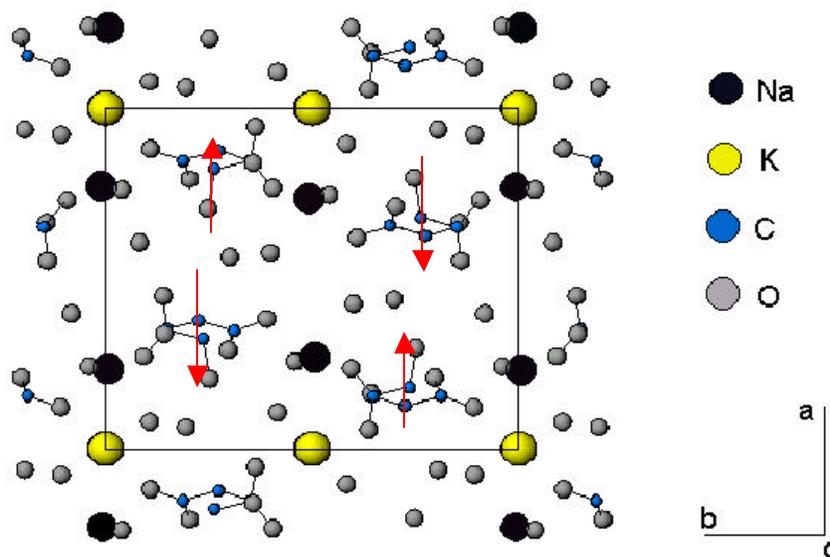


Figura 6- Estrutura do sal de Rochelle na fase paraelétrica (ortorrômbica).

3.1.2 - KDP

O cristal de KDP (di-hidrogenofosfato de potássio), de fórmula química KH_2PO_4 , é um cristal muito conhecido na literatura por apresentar propriedades ferroelétricas e paraelétricas. Este cristal possui propriedades paraelétricas acima de 123K apresentando uma simetria tetragonal (classe $\bar{4}2m$) com 4 fórmulas de KH_2PO_4 por célula unitária (grupo espacial I42d) com os seguintes parâmetros de rede: $a=b=7,453 \text{ \AA}$ e $c=6,974 \text{ \AA}$. Abaixo dessa temperatura de transição o cristal apresenta-se numa simetria ortorrômbica dobrando para 8 fórmulas de KH_2PO_4 por célula unitária (grupo espacial Fdd2) com os seguintes parâmetros de rede: $a=10,530 \text{ \AA}$, $b=10,44 \text{ \AA}$ e $c=6,90 \text{ \AA}$. O cristal foi cortado na forma de placa com dimensões de $5 \times 2,5 \times 1,5 \text{ mm}^3$. O campo elétrico foi aplicado na direção paralela ao eixo polar do cristal [001].

A Figura a seguir mostra a estrutura do KDP na fase paraelétrica.

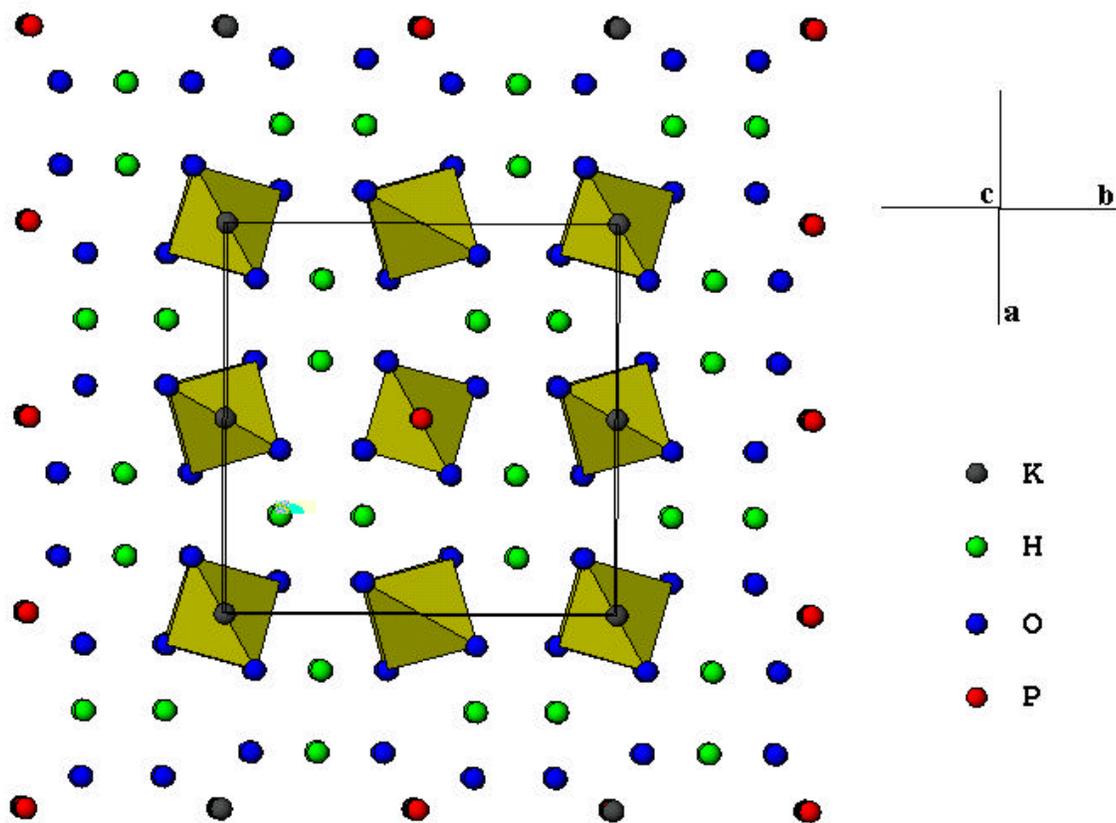


Figura 7- Estrutura do KDP na fase paraelétrica (ortorrômbica).

3.2- Difração Múltipla com Radiação Síncrotron

As medidas de difração múltipla de raios-X com radiação síncrotron foram realizadas na estação XRD do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Campinas, SP.

A estação XRD opera na faixa de raios-X (2 - 12 KeV, 1-6 Å), e é utilizada em estudos de tensões residuais e texturas, análise química de traços e mapeamento de composição química, propriedades estruturais de mono e policristais, multicamadas e camadas finas.

A tabela abaixo mostra algumas características da estação XRD:

Tabela 1- Características da estação XRD do LNLS.

Fonte de radiação	Ímã defletor D12 (4°), $s_y = 0,263$ mm, fluxo da amostra: 2×10^9 fótons/s.mrad @ 8keV
Monocromador	Dois- (2C)(1) e quatro- (4C)(2) cristais com saída constante; faixa de energia: Si(111) ($2d=6,271 \text{ \AA}$): 2,010-15000 keV, Si(220) ($2d=3,84 \text{ \AA}$): 3,300-18,500 keV, Ge(111) ($2d=6,53 \text{ \AA}$): 1,920 - 15 keV.
Sistema focalizante	Focalização sagital (10 mrad) por curvatura elástica do segundo cristal (2C).
Goniometria	Difratometria de múltiplos eixos (monocristais e multicamadas) e difratometria χ 2-q (policristais)
Detetores	Cintilador, detetor pin-diode, câmara de ionização, detetor rápido.

Para serem realizadas as medidas de DM nesta estação foram necessárias algumas modificações como, por exemplo, a adição de um difratômetro Huber 3-eixos que foi fixado em uma mesa que possibilita fazer rotação entre 0 e 90^0 no eixo χ em torno da direção do feixe primário, e permite realizar medidas de polarização do feixe incidente (Figura 8). Esse difratômetro permite obter varreduras Renninger de alta resolução com passos de $0,0002^\circ$ e $0,0005^\circ$ em ω e ϕ , respectivamente. Ele foi construído de forma a permitir o estudo de cristais por difração de raios-X com técnicas convencionais de curvas de rocking (ω) e mapeamento do espaço recíproco (varreduras $\omega/2\theta$). Além dessas técnicas estão as não convencionais, varreduras Renninger (varredura ϕ) e mapeamento BSD (varredura ω/ϕ). Os elementos giratórios (ω , ϕ e 2θ) possuem alta resolução e foram desenvolvidos para possibilitar o uso do goniômetro em direções verticais e horizontais. Então, experimentos de difração usando radiação síncrotron na estação de XRD podem ser executados com vantagem de escolha da polarização linear que varia de 0° até 90° com respeito ao ângulo de incidência do difratômetro. Em nossas medidas de KDP, a intensidade primária (080) foi monitorada enquanto a polarização foi mudada. O valor mínimo encontrado foi na posição (0°), e assim, como foi possível escolher a intensidade

primária fraca, teremos um alinhamento da reflexão primária mais perfeito e fácil, e todas as contribuições secundárias positivas (umweganregung) ^{[30], [31]}, o que é muito vantajoso para as nossas experiências, pois a medida de deslocamentos angulares de picos com baixa intensidade primária (background), é muito mais precisa do que oscilações negativas (aufhellung) em varreduras com alto background. Estas são as vantagens de trabalharmos usando a polarização mais adequada para o feixe incidente, pois podemos escolher praticamente qualquer reflexão primária e fazer sua intensidade ficar próxima de zero. Assim, as varreduras Renninger geradas vão mostrar apenas picos com contribuições positivas das reflexões secundárias.

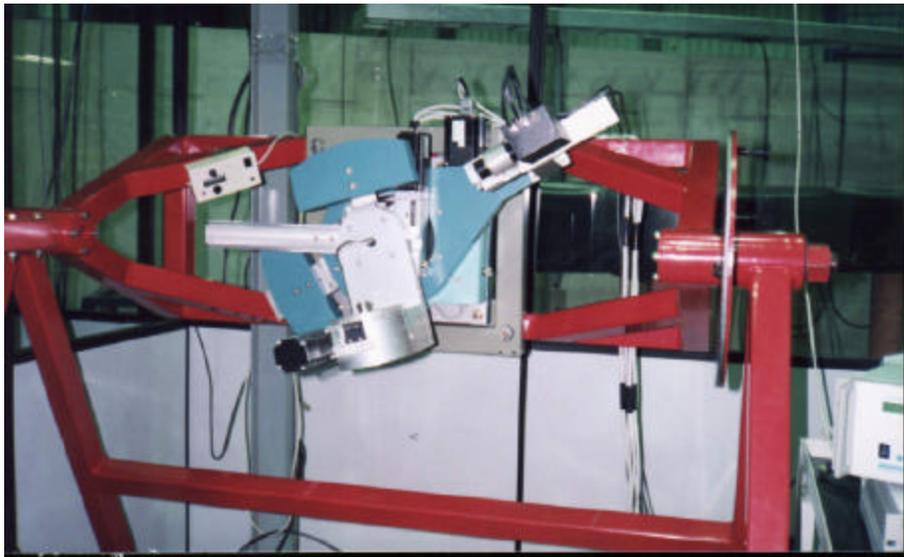


Figura 8- Montagem experimental usada na estação XRD do LNLS, permitindo realizar as varreduras Renninger e curvas de rocking.

3.3- Difração Múltipla com Radiação Convencional

A Figura 9 mostra um esquema básico para a realização das medidas de difração múltipla com radiação convencional (freamento de elétrons). Esse arranjo permite obter

um feixe incidente de raios-X colimado e de baixa divergência vertical, requisito básico para os nossos experimentos.

Após ser gerado, o feixe de raios-X passa por um longo colimador de comprimento ℓ , em cuja extremidade existe um suporte para a fenda de saída, que pode ser substituída, variando assim a divergência do feixe incidente. As fendas utilizadas são circulares com um diâmetro F . Nesta figura também são mostrados os ângulos envolvidos nas varreduras ω e Renninger. A amostra é colocada numa cabeça goniométrica que permite seu completo alinhamento para as experiências.

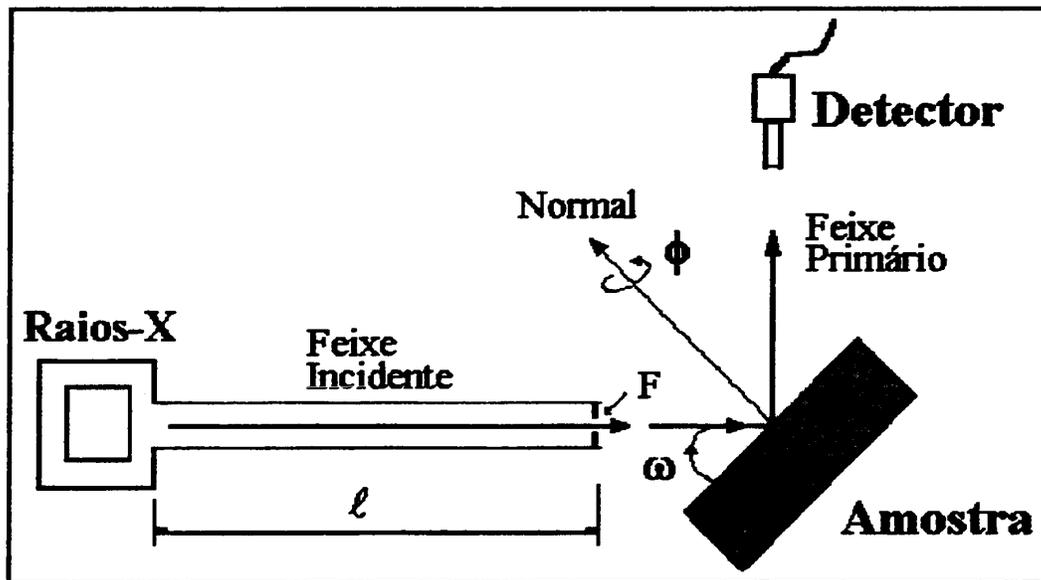


Figura 9 - Esquema da montagem experimental para as varreduras Renninger e curvas de Rocking. F é o diâmetro da fenda de saída e ℓ é o comprimento do colimador.

As varreduras Renninger e ω foram realizadas em um difratômetro para monocristais SIEMENS modelo P4, modificado com a inclusão de um longo colimador em cujo interior tem-se um caminho de hélio, de forma a diminuir a absorção pelo ar. O feixe de raios-X é gerado por um tubo de difração com ânodo de cobre, dispostos numa geometria que faz com que as dimensões do foco efetivo sejam 0,4 mm x 0,8 mm, de

forma a possibilitar as experiências de DM com razoável divergência, uma vez que a divergência vertical é o parâmetro importante a ser controlado. Os outros parâmetros que caracterizam o equipamento são listados na tabela abaixo:

Tabela 2- Características do difratômetro SIEMES P4 modificado.

Comprimento do colimador	$\ell=1750$ mm	Passo em ω	$0,0008^0$
Diâmetro da fenda de saída	$F=0,5$ mm	Divergência vertical	$\delta_v= 107''$ (RS)
Radiação incidente	Cu K(α_1 e α_2)	Divergência horizontal	$\delta_h= 149''$ (varr. ω)
Passo em ϕ	$0,005^0$		

3.4- Aplicação do Campo Elétrico

A Figura 10 mostra o esquema utilizado para aplicação do campo elétrico. O campo foi gerado por uma fonte variável DC de baixa corrente elétrica. Os contatos elétricos foram estabelecidos através de esponjas condutoras, fornecidas pela SGL Carbon Group, Meitingen, Alemanha. Essas esponjas foram colocadas entre as placas de metal e a face maior do cristal, de forma a estabelecer um campo elétrico uniforme no interior da amostra. As esponjas também previnem o pré-tensionamento mecânico do cristal devido ao contato com as placas metálicas.

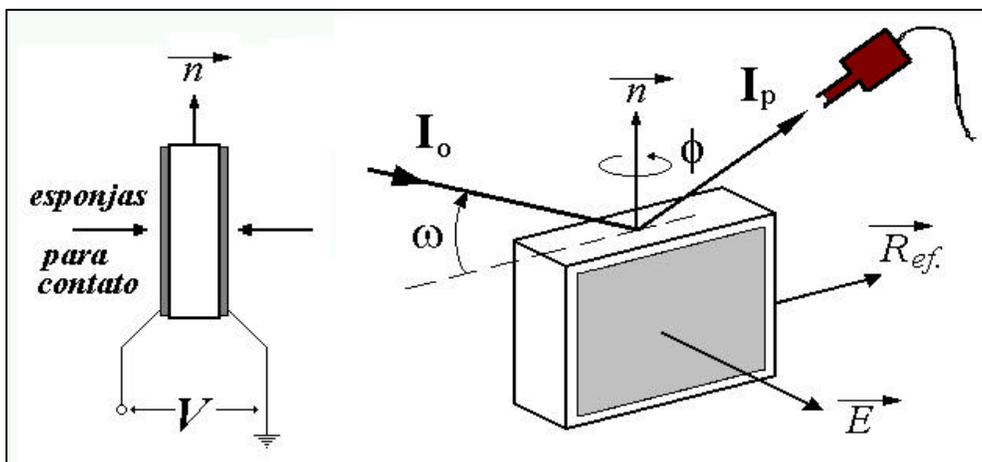


Figura 10 - Esquema para aplicação do campo elétrico permitindo a realização de varreduras Renninger e curvas de Rocking, com a mesma montagem e equipamento.

Nesta figura ainda são mostrados os ângulos de incidência (ω) e o de rotação (ϕ). O vetor \vec{n} é a normal aos planos escolhidos como primários, \vec{E} é a direção de aplicação do campo, \vec{R}_{ef} representa o vetor referência (tomado quando $\phi=0^0$), I_0 representa o feixe incidente e I_p o feixe primário difratado.

É importante destacar que o feixe de raios-X sempre incide sobre a menor face da amostra, permitindo a realização das varreduras Renninger e ω sem modificar a posição da amostra, mantendo o mesmo alinhamento.

Para a realização das medidas com campo elétrico foram seguidos os seguintes passos:

1. Varreduras rocking e Renninger, para um determinado campo elétrico.
2. Aumento sistemático do campo elétrico através do aumento da ddp da fonte. Aguardando um certo tempo para que a rede cristalina se acomode em sua nova posição.
3. Repetem-se as medidas descritas no primeiro tópico.

4- Resultados e discussões

Neste item serão apresentados os resultados obtidos das experiências relacionadas à piezeletricidade e ao estudo de transição de fase nos monocristais de sal de Rochelle e KDP.

4.1- Resultados para o sal de Rochelle

As medidas de DM em sal de Rochelle foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios-X(LDRX), IFGW, UNICAMP, usando a geometria mostrada na Figura 9 e 10. Em primeiro lugar o campo elétrico foi aplicado na direção $\vec{b} = [010]$. O campo aplicado nesta direção irá produzir efeito nas direções cristalográficas $[100]$, $[010]$, $[001]$ e $[101]$. A magnitude do efeito em cada direção é proporcional ao coeficiente piezelétrico correspondente. A radiação usada para realizar as varreduras Renninger foi $\text{Cu}_{K\alpha 1}$ e para as curvas de Rocking utilizamos $\text{Cu}_{K\beta}$, para usar a monocromaticidade do feixe incidente. A reflexão (600) foi medida usando curvas de rocking e foi escolhida como reflexão primária para as medidas das varreduras Renninger.

Antes da aplicação do campo foi medida uma varredura Renninger do sal de Rochelle(600) na fase ortorrômbica ($T > 24^\circ\text{C}$) ao redor do espelho de simetria $\phi=0^\circ$ como é mostrado na Figura 11. Uma vez escolhida a reflexão fraca (600) como primária, teremos somente picos positivos na varredura Renninger o que torna mais fácil o alinhamento das amostras e as medidas dos coeficientes piezelétricos nesta direção. A indexação das reflexões secundárias que aparecem na varredura é realizada considerando o vetor de referência $[010]$. Pode ser observada a ocorrência do caso de três-feixes (112), dois casos BSD (302) e (312) que aparecem a $0,107^\circ$ um do outro, e o caso Laue-Bragg de quatro-feixes (201)(401) com sua respectiva imagem especular do outro lado do espelho.

Varredura Renninger (600)
sal de Rochelle ortorrômico

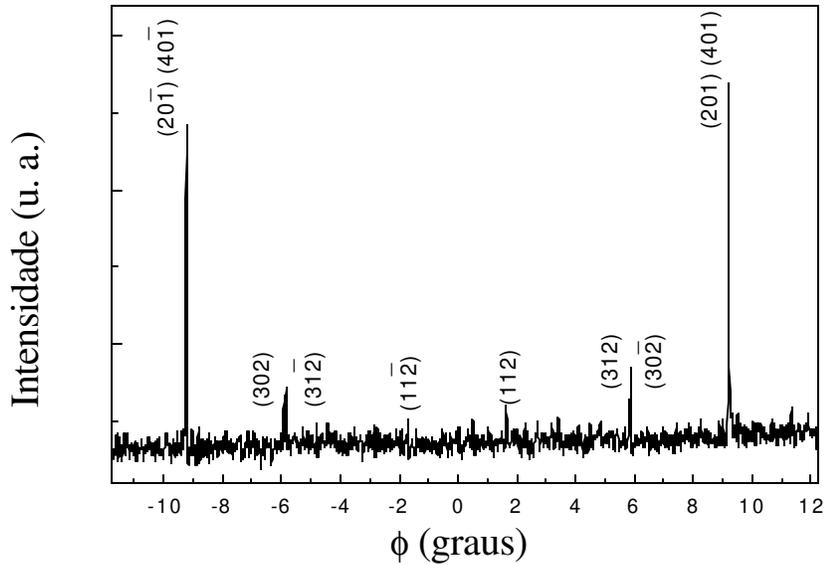


Figura 11 - Diagrama indexado de difração múltipla do Sal de Rochelle, primária (600), região do espelho de simetria em torno de $\phi=0^\circ$.

Para estudar o efeito do campo elétrico a amostra foi mantida em $T = 22^\circ\text{C}$ (fase ferroelétrica) e foram realizadas medidas com campo elétrico usando a reflexão primária (600) para as varreduras Renninger e (800) para as curvas de rocking. Para cada valor de E foram realizadas as varreduras rocking e Renninger, com as secundárias que foram previamente escolhidas. A Figura 12 mostra as curvas de rocking para cada valor do campo. A forma do pico é mantida a mesma indicando a presença de uma tensão uniforme dentro da amostra, considerando que sua posição angular claramente muda para ângulos altos, até mesmo sob a aplicação de baixos valores de campo elétricos.

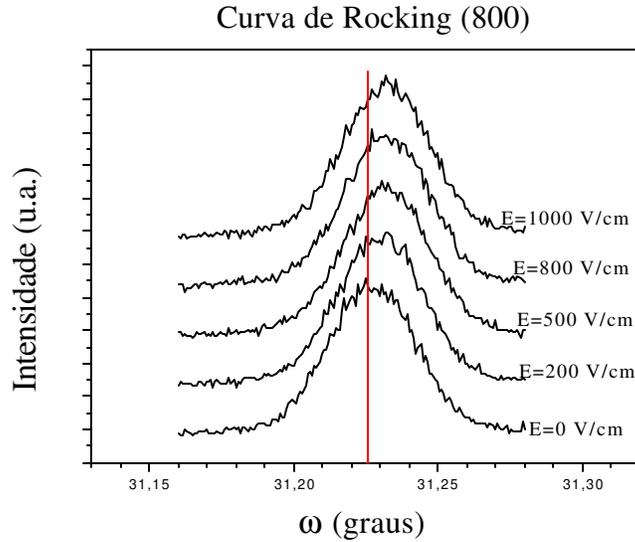


Figura 12 - Curvas de rocking (800) do sal de Rochelle com aplicação de campo elétrico, E , mostrando a variação angular na posição do pico.

As variações nas posições dos máximos foram transformadas em deformações da rede através da equação (42), e o resultado como uma função do campo elétrico é mostrado na Figura 13. O coeficiente piezelétrico d_{21} é obtido diretamente do coeficiente angular da reta ajustada nesta Figura com o valor $7,0(6) \times 10^{-10} \text{ CN}^{-1}$.

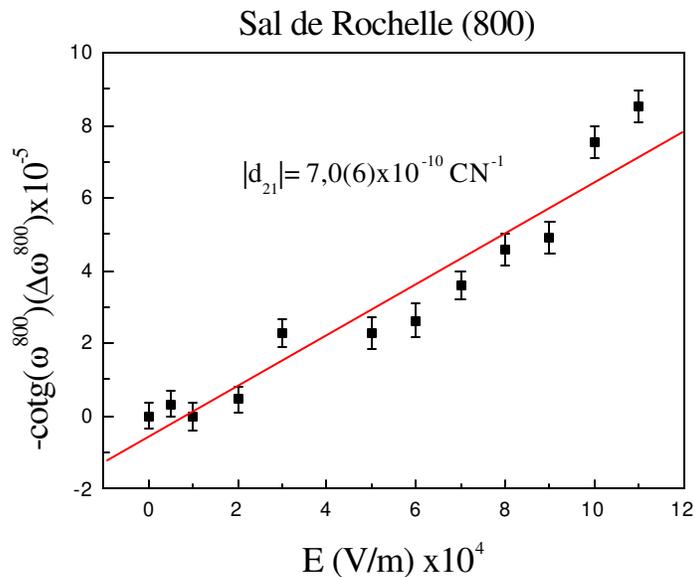


Figura 13 - Coeficiente piezelétrico d_{21} obtido a partir da deformação na estrutura cristalina em função do campo aplicado, usando a reflexão primária (800).

É importante mencionar que foram realizadas medidas de curvas de Rocking análogas usando a reflexão mais fraca (600) e obtivemos o resultado do $d_{21} = 9(1) \times 10^{-10} \text{ CN}^{-1}$ que concorda razoavelmente bem com o prévio valor, embora com mais baixa precisão na determinação do máximo do pico.

Para ilustrar a versatilidade do fenômeno de difração múltipla na determinação de vários coeficientes piezelétricos do sal de Rochelle, mostramos na Figura 14 a medida do caso de três-feixes (000)(600)(202) (no qual a reflexão Laue secundária (202) está associada ao coeficiente d_{25}), e também o caso de três-feixes Bragg-Bragg (000)(600)(402) na mesma varredura Renninger sob a aplicação de campo na direção E_y . Este resultado indica que nós podemos medir o efeito do campo elétrico em dois (até mesmo mais) reflexões distintas ao mesmo tempo.

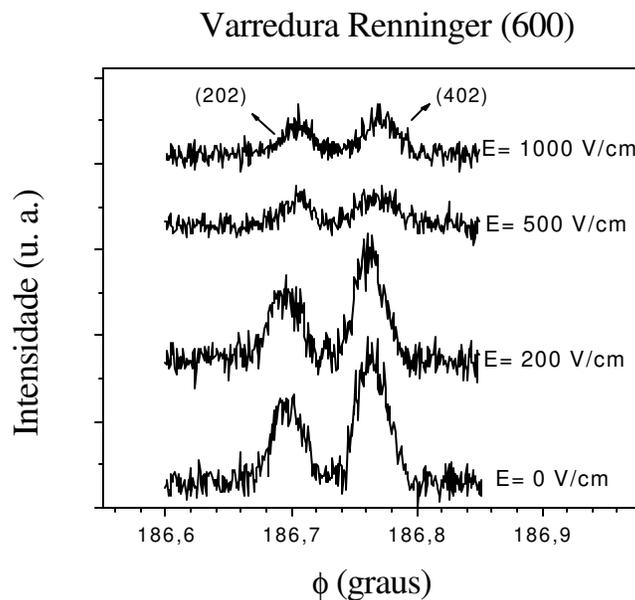


Figura 14 - Efeito de campo elétrico nos picos secundários (202) e (402) na varredura Renninger da reflexão (600).

Através de outra medida do caso de três-feixes que envolve a reflexão secundária (001) que aparece na posição $\phi = 187,41^\circ$ sob aplicação de E e usando a equação (25c), obtemos o coeficiente $d_{23} = 2,1(9) \times 10^{-9} \text{ CN}^{-1}$. Trabalhando com as

equações (25a) e (25d) e usando o d_{23} nós podemos obter uma tensão resultante na rede como uma função de E. Fazendo isso, temos $d_{25}=3,7(8)\times 10^{-11}$ CN⁻¹ como é mostrado na Figura 15. É importante mostrar que o valor obtido para o coeficiente d_{25} concorda muito bem com o valor encontrado na literatura^[32] $d_{25}=5,3 \times 10^{-11}$ CN⁻¹. O último coeficiente piezétrico obtido na mesma linha do tensor piezétrico é o d_{22} , que está relacionado à deformação na direção [010] com o campo aplicado (equação 25b), o valor encontrado foi $2,2(9)\times 10^{-9}$ CN⁻¹.

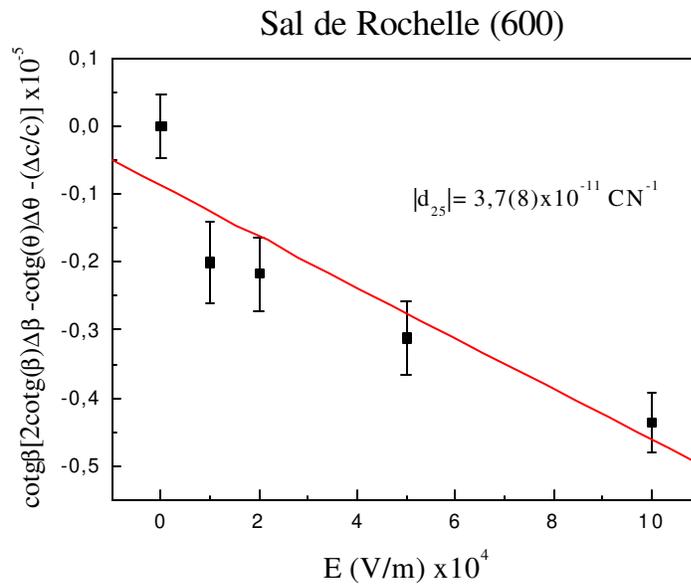


Figura 15- Coeficiente piezétrico d_{25} obtido a partir da deformação na estrutura cristalina em função do campo aplicado, usando a reflexão primária (600) e algumas reflexões secundárias, obtidas no diagrama Renninger.

Após obtermos os coeficientes da segunda linha do tensor piezétrico, aplicamos o campo elétrico na direção $\vec{c} = [001]$. O campo aplicado nesta direção irá produzir efeito nas direções cristalográficas [011], [101] e [110], como pode ser visto no tensor da página 13.

Antes da aplicação do campo realizamos varreduras Renninger para determinação do espelho de simetria e escolha das secundárias apropriadas para obtenção dos coeficientes piezelétricos correspondentes a aplicação de campo na direção Z.

A Figura 16 mostra o espelho de simetria em torno de $\phi=0^\circ$ usando a reflexão (060) como primária. Neste diagrama aparece a reflexão secundária (440) que foi utilizada para determinar o coeficiente piezelétrico d_{36} .

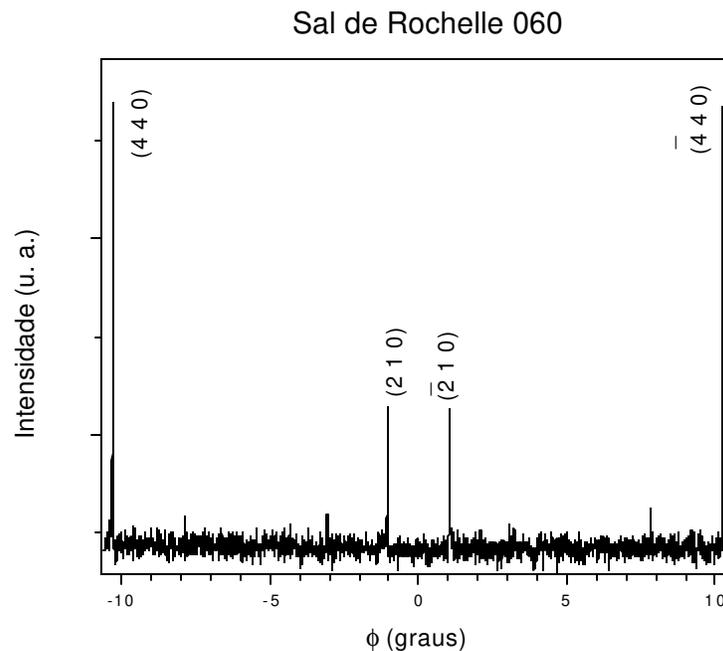


Figura 16 - Diagrama indexado de difração múltipla do Sal de Rochelle ortorrômbico, primária (060), região do espelho de simetria em torno de $\phi=0^\circ$.

As medidas com campo elétrico para obtenção dos coeficientes d_{34} , d_{36} , d_{14} e d_{16} foram realizadas na temperatura de 22°C , seguindo os procedimentos de medida descritos no item (3.4).

Para cada campo aplicado fez-se uma varredura rocking para a reflexão (060), e varreduras Renninger nas secundárias (440), (-440) e (022).

As varreduras Rocking na reflexão (060), foram realizadas para confirmar que quando aplicamos campo no eixo Z não há variação do plano (060), e conseqüentemente

não temos o coeficiente d_{32} , como pode ser visto no tensor piezétrico do Sal de Rochelle.

A partir da variação nas posições dos máximos dos picos (440) e (022), que estão relacionados com as deformações angulares α e γ , podemos obter os coeficientes piezétricos d_{34} e d_{36} através das equações (26a) e (26b).

A Figura 17 mostra o coeficiente $d_{34} = 8,2(3) \times 10^{-11} \text{ CN}^{-1}$, obtido através da deformação do ângulo α em função do campo aplicado.

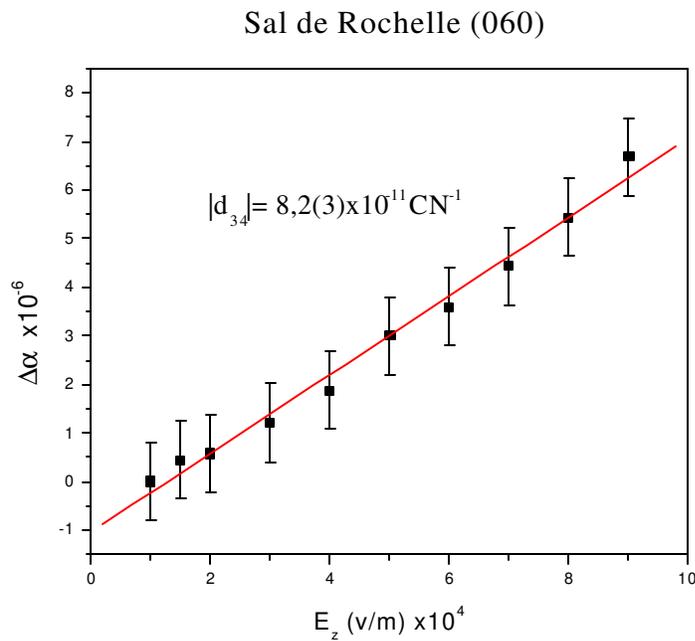


Figura 17- Coeficiente piezétrico d_{34} obtido através da deformação no ângulo α em função do campo elétrico aplicado na direção Z

O coeficiente $d_{36} = 1,23(7) \times 10^{-11} \text{ CN}^{-1}$, foi obtido a partir da deformação dos ângulos α e γ em função do campo aplicado, como mostrado na Figura 18.

O valor obtido por nosso método está bem próximo do encontrado na literatura^[31], $d_{36} = 1,168 \times 10^{-11} \text{ CN}^{-1}$, o que mostra a eficácia do método no estudo de deformações da rede induzidas por campo elétrico.

A grande vantagem do método, neste caso, além de apresentar sensibilidade suficiente para a detecção de pequenas deformações na rede cristalina induzidas por aplicação do campo, foi que com apenas um arranjo experimental e uma série de medidas de campo elétrico foi possível determinar os dois coeficientes piezelétricos correspondentes à aplicação de campo no eixo Z, usando apenas uma única amostra.

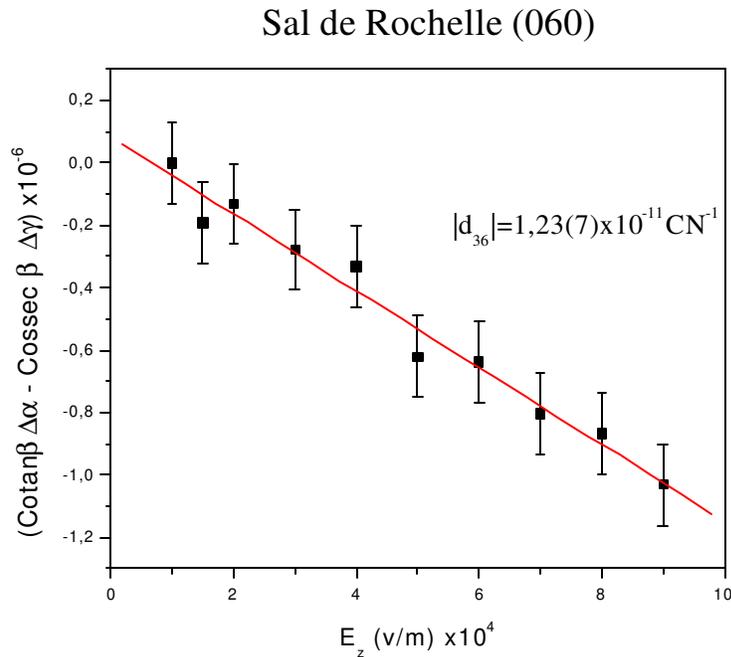


Figura 18 - Coeficiente piezelétrico d_{36} obtido através da deformação nos ângulos α e γ em função do campo elétrico aplicado na direção Z

Para finalizar o trabalho sobre piezeletricidade em Sal de Rochelle, aplicamos campo elétrico no eixo X, pois na fase ferroelétrica este cristal apresenta uma polarização espontânea na direção \vec{a} que não coincide com o eixo X. O efeito da aplicação de campo nesta direção é muito interessante, pois se aplicarmos um campo de tal maneira que o material saia do regime linear, este pode provocar uma deformação estrutural ou seja uma transição de fase.

Antes da aplicação do campo foi realizada uma varredura Renninger longa para possibilitar o encontro dos picos necessários para a obtenção dos coeficientes d_{14} e d_{16} . A dificuldade de indexar os picos neste caso é maior, pois sendo a amostra monoclinica,

teremos apenas um espelho de simetria (correspondentes entrada e a saída do nó secundário recíproco na esfera de Ewald).

Esta dificuldade encontrada na indexação do diagrama Renninger do sal de Rochelle na fase ferroelétrica, pode ser explicada da seguinte maneira: nesta fase a estrutura da amostra é monoclinica, ou seja, o ângulo entre os vetores de rede \bar{a} e \bar{c} é diferente de 90° . Conseqüentemente, como escolhemos a reflexão (060) como primária (correspondente ao eixo b), quando giramos o cristal para a realização da varredura Renninger estamos varrendo o plano $\bar{a} \times \bar{c}$, devido a isso a única simetria que temos é a cada 180° , então teremos apenas um espelho de simetria claramente identificado na varredura.

A Figura 19 mostra a indexação dos picos secundários usando como primária a reflexão (060), a partir da indexação dos picos foram escolhidas as reflexões secundárias necessárias para obtenção dos coeficientes piezelétricos correspondentes à aplicação de campo na direção X.

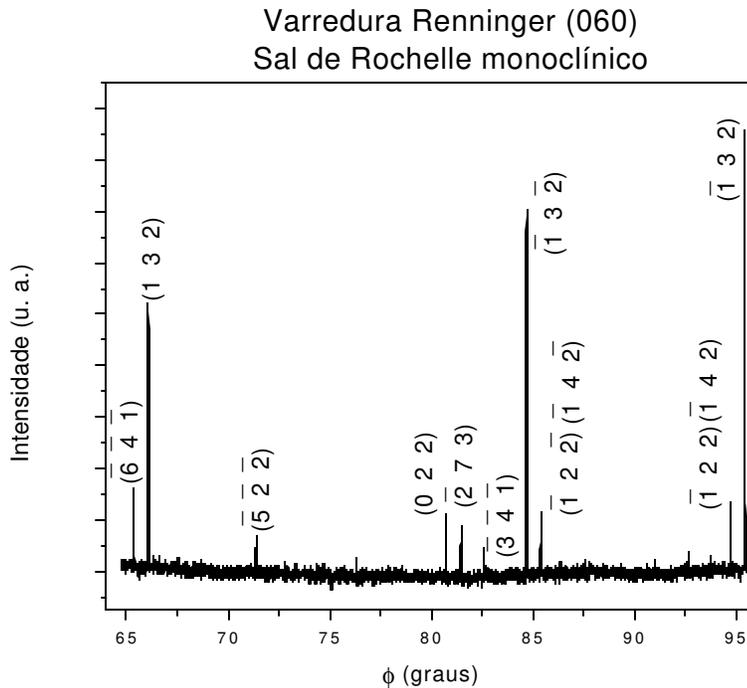


Figura 19- Diagrama indexado de difração múltipla do Sal de Rochelle na fase monoclinica, usando a reflexão (060) como primária.

Nesta figura é mostrada a reflexão secundária (022) que é usada para a obtenção do coeficiente d_{14} . Muitos autores já estudaram este coeficiente por diversas técnicas e o grande interesse é devido à grande variação do valor deste coeficiente com a temperatura.^[33] Esta anomalia pode estar ligada com a polarização espontânea do material que varia com a temperatura. Na fase ortorrômbica, a polarização espontânea desaparece.

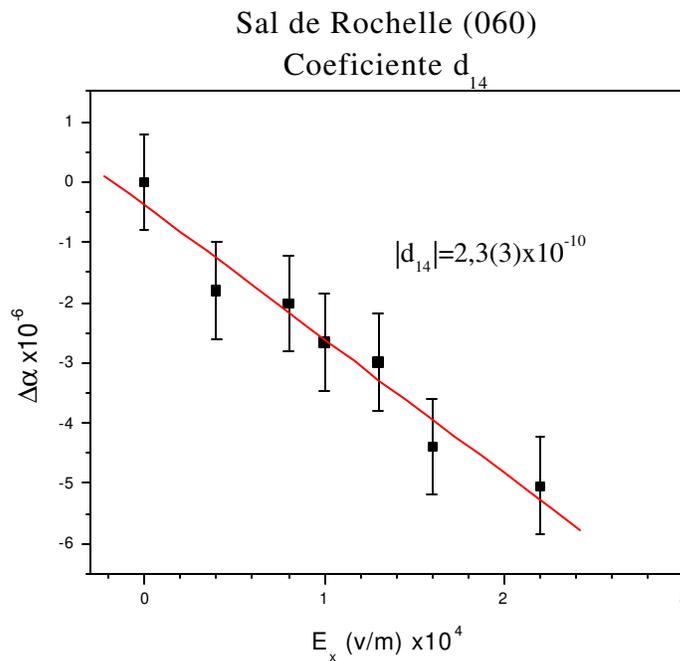


Figura 20 - Coeficiente piezelétrico d_{14} , obtido através da deformação no ângulo α em função do campo elétrico aplicado na direção **X**.

A Figura 20 mostra o coeficiente piezelétrico d_{14} , obtido da deformação do ângulo α em função do campo aplicado na direção **X**. O valor obtido de $d_{14} = 2,3(3) \times 10^{-10} \text{ CN}^{-1}$ está entre os valores obtidos para o coeficiente na literatura^{[32],[31]}, onde o autor faz medidas do coeficiente em diversas temperaturas sob aplicação de campo elétrico, observando a grande variação no valor deste coeficiente com a temperatura.

A Figura 21 mostra a constante piez elétrica $d_{16}=1,62(6)\times 10^{-12}$ CN^{-1} obtida a partir da deformação nos ângulos α e γ em função do campo elétrico aplicado. Este coeficiente é pequeno se comparado com os outros coeficientes do Sal de Rochelle.

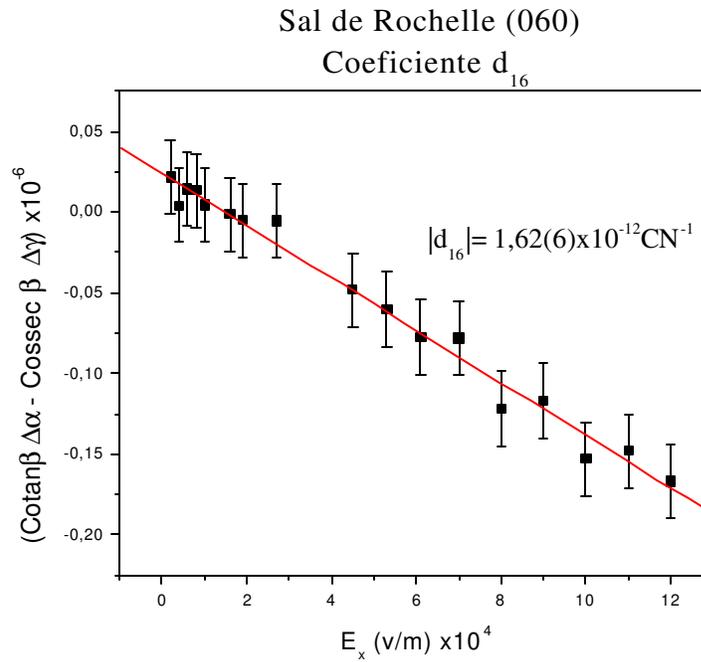


Figura 21 - Coeficiente piez elétrico d_{16} , obtido através da deformação nos ângulos α e γ em função do campo elétrico aplicado na direção \mathbf{X} .

Após a medida dos coeficientes piez elétricos correspondentes a aplicação do campo no eixo \mathbf{X} , realizamos varreduras Renninger para um grande intervalo angular, sendo uma medida sem a aplicação de campo elétrico e outra medida com E mais intenso de que quando medimos as constantes piez elétricas.

O efeito do campo elétrico na varredura Renninger do sal de Rochelle é mostrado na Figura 22, onde podemos obter informação de várias reflexões distintas em um monocristal, com isso podemos saber como o material reage a aplicação do campo.

Efeito do campo elétrico na varredura Renninger (060) sal de Rochelle (fase ferroelétrica)

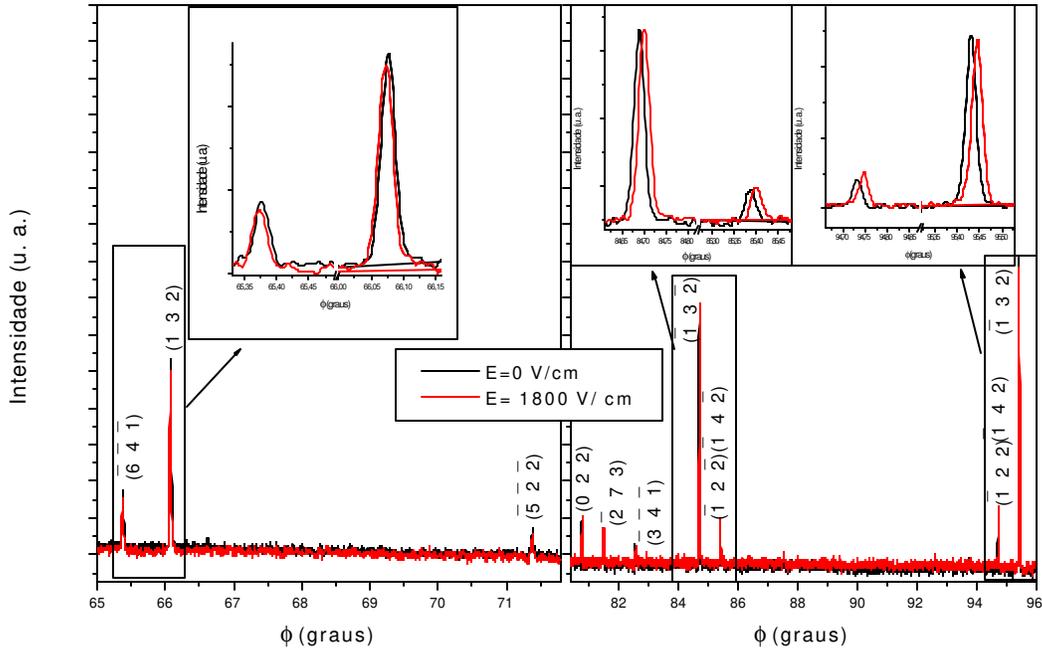


Figura 22- Efeito da aplicação do campo elétrico no sal de Rochelle na fase ferroelétrica.

Observando a figura é possível notar que a variação na posição dos picos secundários de difração múltipla sob a ação do campo elétrico é diferente para as reflexões $(-6 -4 -1)$, $(1 3 2)$ e as reflexões $(-1 3 -2)$, $(-1 2 -2)$, $(-1 4 -2)$, $(-1 3 2)$ e $(-1 2 2)$ $(-1 4 2)$. Essas diferenças devem estar ligadas ao fato de que a sensibilidade ao campo elétrico pode ser diferente para alguns conjuntos de moléculas que formam os diferentes planos cristalinos. Alguns autores^[34] descrevem a mudança estrutural no cristal de sal de Rochelle como o movimento das moléculas de tartarato e água na estrutura composta por íons de sódio e potássio.

Todos os coeficientes piezelétricos obtidos neste trabalho são mostrados na Tabela 3, que também mostra alguns coeficientes citados na literatura para fins de comparação. Observa-se da tabela que os coeficientes obtidos por difração múltipla são da mesma ordem de grandeza dos obtidos por difração de raios-X.

Tabela 3- Coeficientes piezelétricos do Sal de Rochelle.

Coeficientes piezelétricos	Difração múltipla de raios-X (CN ⁻¹)	Difração de raios-X (CN ⁻¹)**
d ₁₄	2,3(3)x10 ⁻¹⁰	2,3x10 ⁻¹⁰
d ₁₆	1,62(6)x10 ⁻¹²	
*d ₂₁	7,0(6)x10 ⁻¹⁰	
*d ₂₂	2,2(9)x10 ⁻⁹	
*d ₂₃	2,1(9)x10 ⁻⁹	
*d ₂₅	3,7(8)x10 ⁻¹¹	5,3x10 ⁻¹¹
d ₃₄	8,2(3) x10 ⁻¹¹	
d ₃₆	1,23(7) x10 ⁻¹¹	1,168x10 ⁻¹¹

*Resultados publicados na revista J.Phys.:Cond. Matter.^[35]

**Coeficientes citados na literatura.

Esta tabela mostra também a versatilidade, precisão e grande sensibilidade da difração múltipla de raios-X na determinação dos coeficientes piezelétricos, a partir de pequenas deformações nos parâmetros de rede induzidas por campo elétrico e usando esta técnica foi possível determinar todos os coeficientes piezelétricos do sal de Rochelle com apenas um arranjo experimental e 3 amostras. Enquanto que se utilizássemos outras técnicas, como por exemplo, a difração de dois feixes, precisaríamos de um numero maior de amostras, pois cada uma deveria ser cortada na direção correspondente ao tensor piezelétrico do Sal de Rochelle. Além disso, também precisaríamos mudar o arranjo experimental mais vezes, ou seja, para cada coeficiente, e precisaríamos de um numero maior de medidas com mais controle das variáveis do nosso experimento.

4.2- Resultado para o KDP

As primeiras medidas realizadas no KDP, para uma verificação da transição de fase induzida por campo elétrico, foram feitas pelo Grupo da Universidade Federal do Ceará, utilizando um difratômetro Rigaku com radiação Mo-K α . Podemos ver na Figura 23 uma dessas medidas, que mostra claramente que na região de $E=6$ kV/cm há uma variação abrupta na intensidade integrada, indicando uma provável transição de fase.

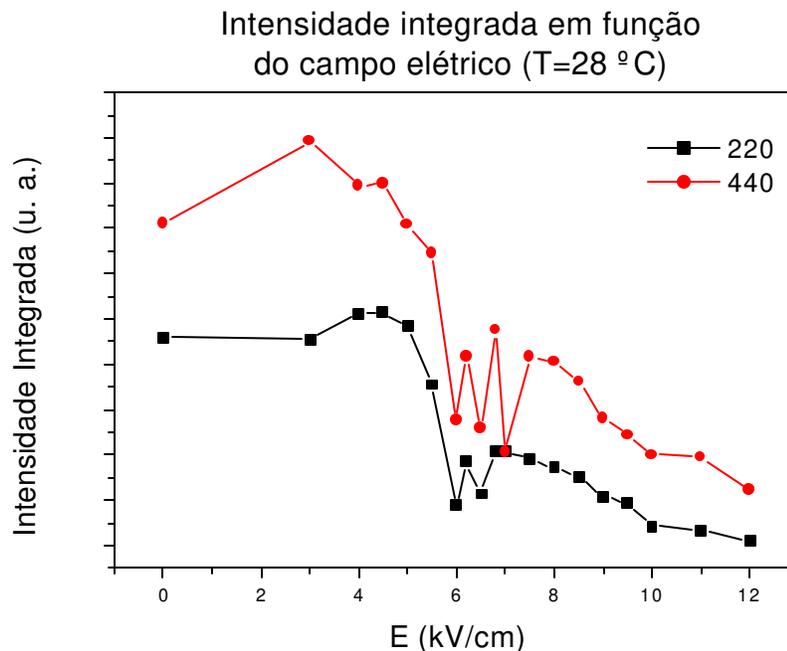


Figura 23 - Intensidade integrada das reflexões [220] e [440] em função do campo elétrico aplicado na direção [001], mostrando mudança abrupta em torno de 6 kV/cm.

Essa medida incentivou o uso da difração múltipla com radiação síncrotron para o estudo desta amostra, devido a grande sensibilidade da técnica e a intensidade da radiação síncrotron, possibilitando medir pequenas mudanças na estrutura cristalina.

As medidas de DM foram realizadas no LNLS na estação XRD com o difratômetro Huber 3-eixos e utilizando $\lambda=1,3394$ Å. O campo elétrico foi aplicado na

direção \vec{E}_z paralelo ao eixo cristalográfico $\vec{c} = [001]$, com a amostra sendo medida na fase paraelétrica (estrutura tetragonal). A boa qualidade do cristal foi verificada pela curva de rocking para a reflexão 040, usando a radiação síncrotron, onde a largura a meia altura do pico (FWHM) é cerca de 5,7 segundos de arco como mostra a Figura 24.

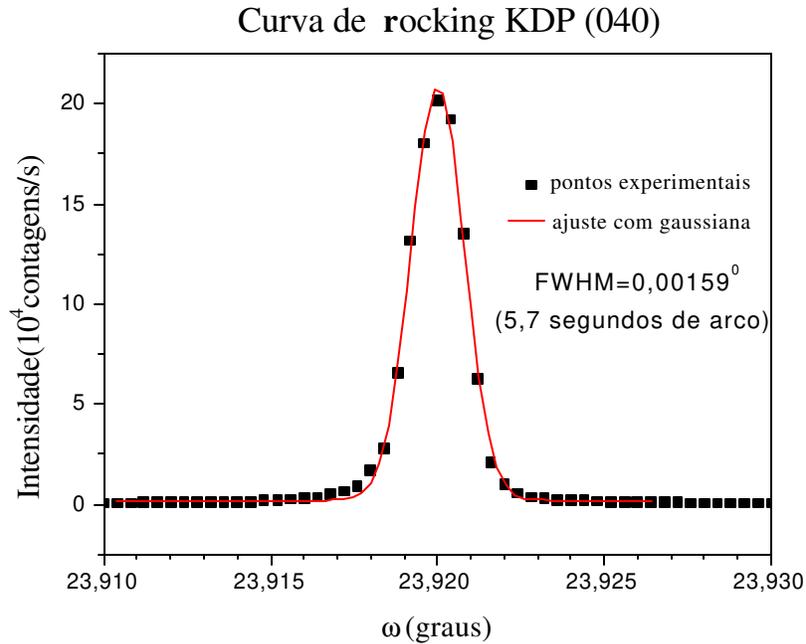


Figura 24 - Varredura rocking obtida na estação XRD do LNLS, mostrando a boa perfeição cristalina da amostra.

A Figura 25 mostra o efeito da polarização^[31] do feixe incidente nas medidas da intensidade da reflexão primária (080), com respeito ao plano de incidência do difratômetro. A posição angular do difratômetro foi modificada a cada medida da intensidade da reflexão (080).

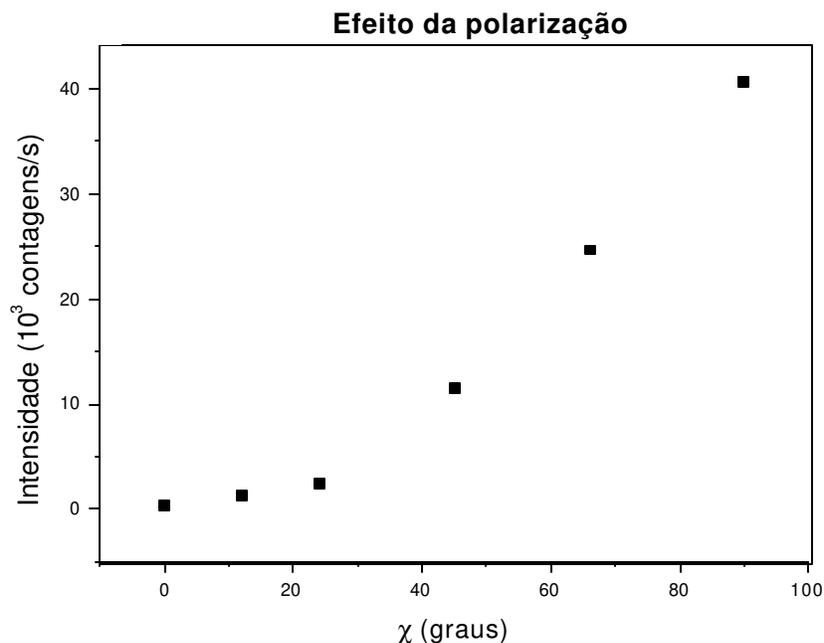


Figura 25 - Efeito da variação da polarização linear da radiação síncrotron com respeito ao plano de incidência do difratômetro para a reflexão [080] do KDP.

Através desta figura podemos escolher o ângulo $\chi = 0^\circ$ para realizar as nossas medidas, pois a reflexão primária (080) é menos intensa nesta posição. Desta forma, reduzimos a intensidade da primária e aumentamos a razão pico/background, com isso obtemos apenas contribuições de picos positivos na varredura Renninger (umweganregung), permitindo assim uma medida mais precisa dos deslocamentos angulares, isto é, do monitoramento das posições angulares dos picos escolhidos para as medidas.

A Figura 26 mostra o diagrama indexado do KDP para a reflexão primária (080), onde podemos notar que existe um espelho de simetria em torno de $\phi=0^\circ$. É interessante observar que através do diagrama de DM, podemos acompanhar simultaneamente o que acontece em diversos planos cristalográficos, quando aplicamos um estímulo externo na amostra, a técnica é bastante sensível a pequenas mudanças estruturais.

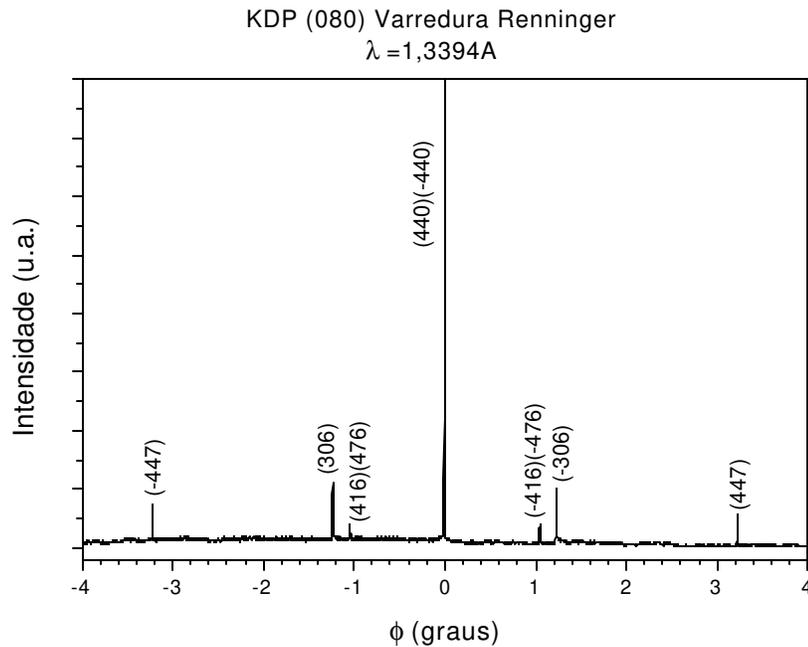


Figura 26 - Varredura Renninger na primária [080] do KDP, na região em torno do espelho de simetria $\phi = 0^\circ$ obtida na estação XRD do LNLS.

A Figura 27 mostra o efeito da aplicação do campo elétrico no monocristal KDP. Notamos que para cada campo aplicado há uma distorção no diagrama Renninger e quando aplicamos 6 kV/cm, abruptamente os picos mudam de posição e diminui a intensidade dos picos de DM, ou seja há uma mudança de fase estrutural. No entanto, não esperamos que esta fase seja a fase ferroelétrica e sim uma fase metaestável^[36], pois a temperatura não é a adequada para a transição da fase paraelétrica para ferroelétrica. Ainda nesta figura podemos notar que as direções em que ocorrem as variações angulares nas reflexões secundárias (-416)(-476), (-306) e (447) são diferentes, e a variação na posição angular para a reflexão (447) é contrária à direção em que ocorre para as reflexões (-416)(-476) e (-306).

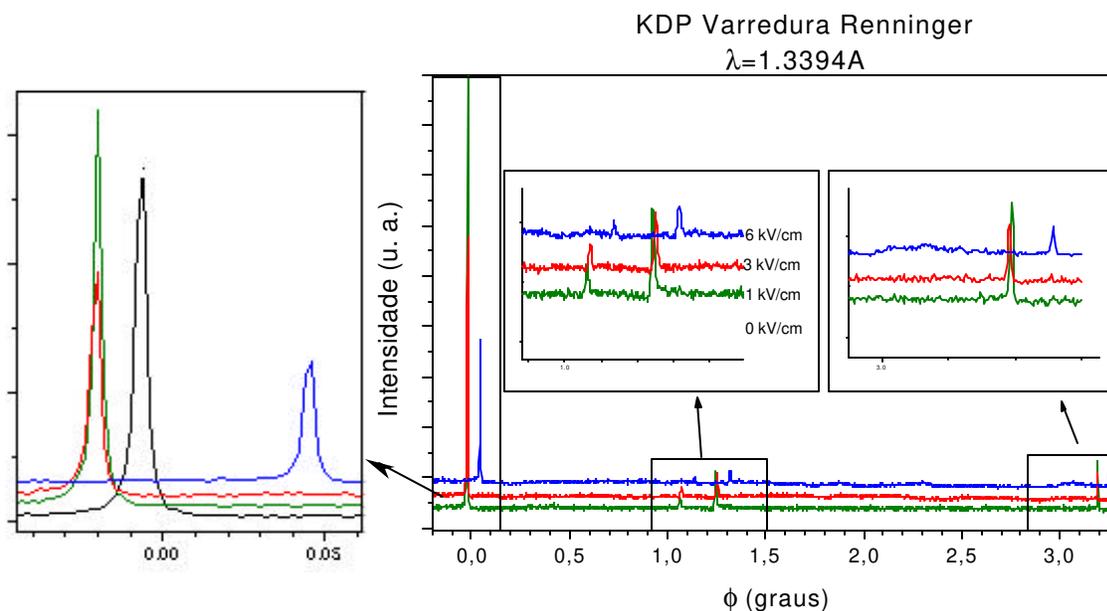


Figura 27 - Efeito da aplicação do campo elétrico no KDP, mostrando a ocorrência de uma *mudança estrutural, quando a intensidade do campo aplicado é 6 kV/cm.*

Desde que a montagem experimental da estação XRD do LNLS permite a medida do mapeamento das reflexões de superfície (MBSD) no espaço recíproco, decidimos realizar os mapeamentos antes da aplicação do campo elétrico e um dia após a transição de fase, cujos resultados são mostrados na Figura 28. Esta figura confirma que alguma mudança estrutural deve ter ocorrido na amostra, pois usando o feixe de superfície (440) podemos tirar conclusões acerca da superfície da amostra. Esta mudança estrutural é justificada pelas modificações na forma e posição do pico observadas após a ocorrência da transição de fase para $E = 6 \text{ kV/cm}$.

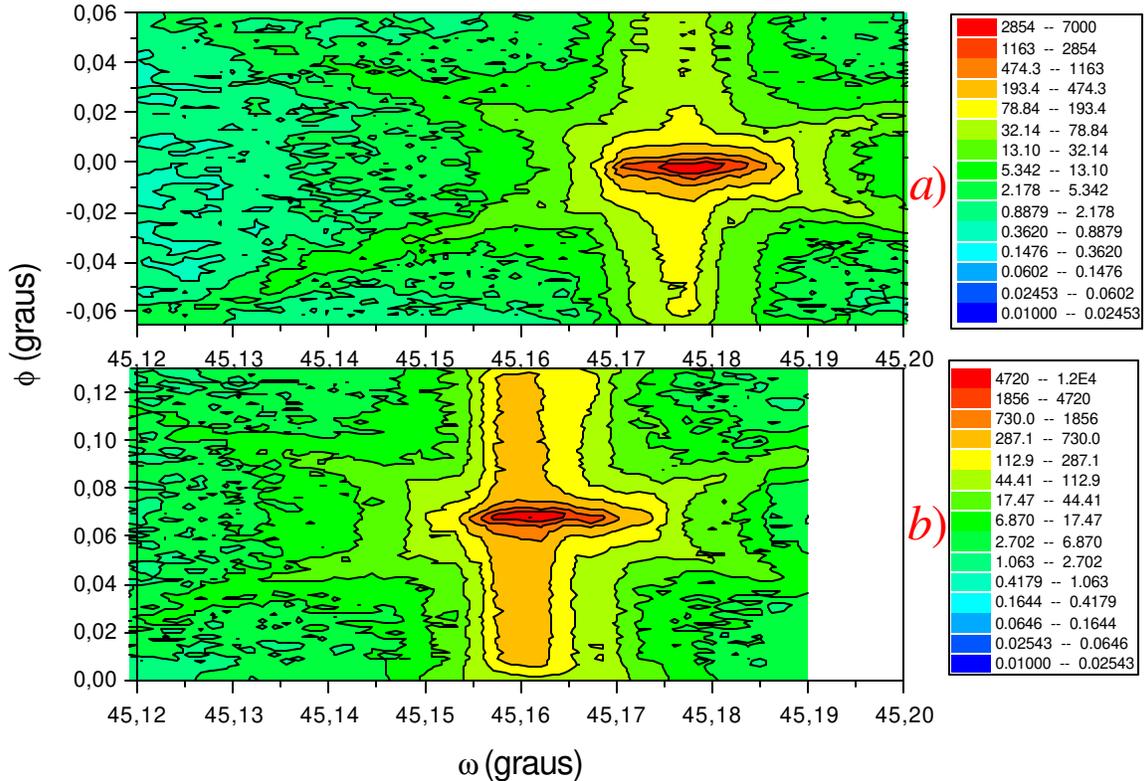


Figura 28 - Mapeamento BSD (varredura ω/ϕ), antes(a) e depois(b) de ocorrida a transição de fase.

 é interessante mencionar que a partir das modificações na geometria da estação XRD, como a adição do difratômetro Huber, foi possível realizar medidas de curvas de Rocking e Renninger com boa resolução e alta precisão, tornando possível a realização destes experimentos com difraco múltipla, que requer muita precisão e uma boa resolução nas varreduras Renninger.

Para finalizar o trabalho com KDP, resolvemos obter o coeficiente piezelétrico d_{36} usando a difraco múltipla de raios-X.

A medida do coeficiente foi realizada no Laboratório de Difraco de Raios-X. O campo elétrico foi aplicado na direção paralela ao eixo polar do cristal, ou seja na direção \vec{c} , o campo aplicado nesta direção provocará distorção nas reflexões secundaria ($h h 0$), a partir destas distorções e a equação (18) podemos obter o coeficiente piezelétrico d_{36} .

Para determinarmos o coeficiente utilizamos a reflexão (040) como primária e a reflexão (220) como secundária. A partir desta escolha, as variações na posição do pico (220) foram transformadas em deformação na rede e desta maneira obtemos o coeficiente piezoeétrico através da relação entre o campo e a deformação, como é mostrado na Figura 29.

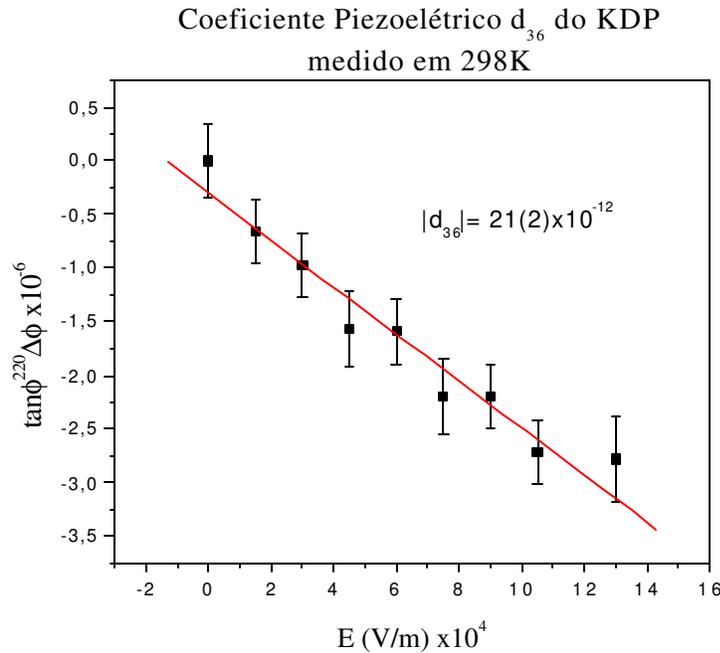


Figura 29 - Coeficiente piezoeétrico d_{36} obtido da deformação no ângulo γ , usando a reflexão Primária (040) e a secundária (220) na varredura Renninger do KDP.

O coeficiente piezoeétrico d_{36} do KDP varia com a temperatura como pode se visto no trabalho de Reeuwijk e outros^[15], esta variação dos coeficientes piezoeétricos com a temperatura pode estar ligada a polarização espontânea, que neste caso aparece no eixo onde aplicamos o campo, ou seja, no eixo ferroelétrico. O valor obtido para este coeficiente na temperatura de 298K foi $d_{36} = 21(2) \times 10^{-12} \text{ CN}^{-1}$, valor este que concorda com o obtido à mesma temperatura $20 \times 10^{-12} \text{ CN}^{-1}$, pelos citados autores na literatura^[15].

Uma parte desses resultados sobre transição de fase na amostra de KDP usando DM com radiação síncrotron já está publicada.^[37]

5- Conclusões

Neste trabalho utilizamos a difração múltipla de raios-X para o estudo das deformações estruturais em amostras de sal de Rochelle e KDP, induzidas por um campo elétrico. A partir destas deformações foi possível obter os coeficientes piezelétricos e mostrar que é possível estudar a transição de fase estrutural que ocorre no cristal de KDP.

A vantagem de usarmos a DM para a determinação dos coeficientes piezelétricos do sal de Rochelle é devido a grande sensibilidade da técnica a pequenas deformações nos parâmetros de rede induzidas por um campo elétrico. Além disso, com um único arranjo experimental e 3 amostras, a técnica permitiu a determinação de todos os coeficientes piezelétricos de um monocristal. Desta maneira, esses coeficientes são obtidos nas mesmas condições experimentais, enquanto que com a difração normal, caso de dois feixes, precisaríamos usar 8 amostras cortadas cada uma em uma direção cristalográfica, para permitir a aplicação do campo elétrico.

Para obtermos todos os coeficientes piezelétricos do sal de Rochelle foi necessário fazermos algumas modificações na teoria de difração múltipla, principalmente em relação as deformações nos ângulos α e γ , onde consideramos que o cristal sofre uma deformação triclínica, e a partir dela obtivemos os coeficientes referentes a aplicação do campo no eixo X e Z.

Também utilizamos esta técnica com luz síncrotron para estudar a transição de fase estrutural em KDP induzida por campo elétrico.

Neste caso as modificações realizadas na geometria da estação XRD do LNLS pela adição do difratômetro Huber três eixos(ω , ϕ and 2θ), tornou possível obter varreduras Renninger com alta resolução, além dos experimentos de difração de dois feixes, chamadas de curvas de rocking.

Durante as medidas, a polarização linear com relação ao plano de incidência do difratômetro pode ser variada entre 0 e 90^0 , causando uma drástica mudança na razão de intensidade do feixe múltiplo difratado. Isto permitiu escolhermos trabalhar com picos positivos (umweganregung) na varredura Renninger, em princípio para qualquer primária desejada.

Além disto, devido a sensibilidade e alta resolução da difração múltipla de raios-X com radiação Síncrotron, foi possível detectarmos a transição de fase (metaestável) induzida por campo elétrico nas amostras de KDP.

Também em relação a amostra de KDP, conseguimos obter o coeficiente piezelétrico d_{36} com uma boa precisão utilizando a difração múltipla de raios X, nesse caso, com radiação CuK_α na montagem experimental do LDRX, IFGW, UNICAMP.

Com os resultados obtidos neste trabalho, conseguimos mostrar que a difração múltipla de raios-X pode ser utilizada como uma sonda precisa para estudo do efeito de campo elétrico em cristais, permitindo a determinação dos coeficientes de quaisquer cristais piezelétrico, assim como, possibilitando estudos de transição da fases induzidas por campo elétrico.

6- Planejamento para o futuro

Uma possível extensão deste trabalho pode ser o uso da difração múltipla de raios-X no estudo da transição de fase estrutural induzida por variação de temperatura, pois a DM fornece informação simultânea sobre varias direções no interior de um monocristal e é bastante sensível a pequenas deformações estruturais.

Uma amostra interessante para este estudo é o sal de Rochelle, que apresenta transição ferroelétrica-paraelétrica na temperatura de 24°C ou seja na temperatura ambiente. Neste estudo podemos fazer varreduras Renninger variando a temperatura de 18°C (amostra com simetria monoclinica) até 30°C (amostra com simetria ortorrômbica). Assim através do comportamento dos picos secundários podemos ter uma idéia do que acontece em várias direções no interior do monocristal.

Outro experimento interessante seria manter o monocristal de sal de Rochelle na temperatura de 26°C (fase paraelétrica) e aplicar um campo elétrico para verificar a possível ocorrência de uma transição de fase paraelétrica-ferroelétrica ou aparecimento de uma fase metaestável.

Ainda utilizando-se a ação de campo elétrico e a teoria descrita neste trabalho podemos obter os coeficientes piezelétricos de outros materiais.

Com os trabalho já realizados nesse campo, fica evidenciada a grande potencialidade da aplicação da DM no estudo dos efeitos da aplicação de um campo elétrico na rede cristalina e abre-se um novo campo para o estudo do efeito da temperatura em monocristais, utilizando a mesma técnica de DM.

Bibliografia

-
- [1] M.E. Lines and A.M. Glass, Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials (Clarendon, Oxford, 1977).
- [2] J.F. Scott, Rev. Mod. Phys., **46**, n1,83 (1974).
- [3] B. V. Sobolev, B.G. Bochkov, V.S. Bondorenko and V.E. Zuev, Zarubnhanaya Elektronika, **6**, (1977).
- [4] A.K. Gonguly and K.A. Davis, J. Appl. Phys.,**51**, 920 (1980).
- [5] N.P. Zagrai, L.K. Zarembo, N.R. Ivanov, O. Yu. Serdobolskaya and L.A. Shuvolov, Kristallografiya, **25**, 787 (1980).
- [6] G. Sorge, H. Beige and C. Schending, Ferroelectrics, **41**, 51 (1982).
- [7] L.H. Avanci, R.S. Braga, L.P. Cardoso, D.S. Galvão and J.N. Sherwood, Phys. Rev. Lett., **83** (24), 5146-5149 (1999).
- [8] P. Curie & J. Curie,“Développement par compression de l'électricité polaire dans les cristauxhémiédres à faces inclinées”, Bulletin 4 de la Société Minéralogique de France, (1880) **3**, 90 e C. R. Acad. Sc. Paris **91**, 294 (1881).
- [9] Lippman G. “Sur le principe de la conervation de l'électricité ou second principe de la theorie des phenomènes électriques”, C. R. Acad. Sc. Paris, tome 92, 1049 (1881).
- [10] S. B. Lang, “Bibliographies on Piezoelectricity and Pyroelectricity of polymers”, Ferroelectrics 103, 219 (1990).

-
- [11] S. B. Lang, “ Guide to the literature of Piezoelectricity and Pyroelectricity 1; 2; 3; 4...8. *Ferroelectrics* 116, 277-368 (1991); 119, 137-271 (1991); 123, 69-232 (1991); 129, 175-370 (1992); 138, 113-304 (1993); 139, 141-348 (1993); 142, 263-379 (1993); 146(1-4), 153-369 (1993).
- [12] “ Special Issue on Piezoelectricity”, *Ferroelectrics* 40(3-4) to 43(1-2).
- [13] M. T. Sebastian, H. Klapper and R. J. Bolt, *J. Appl. Cryst.*, **25**, 274-280 (1992).
- [14] S. E. Park and T. R. Shorut, *J. Appl. Phys.* **82** (4), 1804-1811 (1997).
- [15] S.J. Van Reuwijk, A. Puig-Molin and H. Graafsma, *Phys. Rev. B*, Vol. **62**, N° 10, 6192-6197 (2000).
- [16] L.H. Avanci, L.P. Cardoso, S. E. Girdwood, D. Pugh, J.N. Sherwood and K.J. Roberts, *Phys. Rev. Lett.* **81**(24), 5426-5429 (1998).
- [17] S.L. Chang, *Multiple Diffraction of X-Rays in Crystals*, Springer Verlag, Ser. Solid-State Sci., **Vol. 50** , Berlin, Heidelberg, New York, 1984.
- [18] Z. Renninger, *Kristallogr.* **106**, 141 (1937).
- [19] M.A. Hayashi, S.L. Morelhão, L.H. Avanci, L.P. Cardoso, J.M. Sasaki, L.C. Kretly and S.L. Chang, *Applied Physics Letters*, **71**(18), 2614 (1997).
- [20] C. Campos and N. L. Sanjurjo, *Acta Crystallographica*, **A43**, 575, C-223 (1987).
- [21] L.H. Avanci, L.P. Cardoso, J.M. Sasaki, S.E. Girdwood, K.J. Roberts, D. Pugh, J.N. Sherwood, *Physical Review*, **B61**(10), 6506 (2000) .
- [22] H. Cole, F.W. Chambers and H.M. Dunn, *Acta Cryst.* **15**, 138 (1962).

-
- [23] J.F. Nye, *Physical Properties of Crystals*, Oxford Science Pub.,(Clarendon Press, Oxford, 1957 – reimpressão de 1995, 123).
- [24] A.S. Bhalla, D.N. Bose, E.W. White and L.E. Cross, *Physica Status Solid*, **7(a)**, 335 (1971).
- [25] Gerald R. Barsch, *Acta Crystallographica*, **A32**, 575 (1976).
- [26] W. Voigt, Gött. Nachr., *Lehrbuch der Kristallphysik*, 1st edition, (191) (reimpresso em 1928 com um apêndice adicional), Leipzig: Teubner.
- [27] *Standards on Piezoelectric Crystals* – Report published by the Institute of Radio Engineers, USA, **37**, 1378-1395 (1949).
- [28] Luís Humberto Avanci, *Tese de Doutorado*, Inst. Física Gleb Wataghin /Unicamp / Campinas, (1999).
- [29] W.G. Cady, *Piezoelectricity*, Dover Pub. Inc. N. York, 1946, ed. Rev. 1964.
- [30] Y.P. Stetsko, H.J. Jeretschke, Y.S. Huang, C.H. Chao, C.K. Chen and S.L. Chang, *Acta Crystallographica*, **A56**, 394 (2000).
- [31] S.L. Morelhão and L.H. Avanci, *Acta Crystallographica*, **A56**, 507 (2001).
- [32] L. A. Shuvalov, *Modern Crystallography IV*, Springer-Verlag, **Vol. 37**, 234 (1988).
- [33] C. Irwin Vigness, *Phys. Rev.*, Vol 46, 255-257 (1934).
- [34] E. Suzuki and Y. Shiozaki *Physical Review B*, **53(9)**, 5217 (1996).

-
- [35] A.O. dos Santos, W.H. Yaegashi, R. Marcon, B.B. Li, R.V. Gelamo, L.P. Cardoso, J.M. Sasaki, M.A.R. Miranda and F. E. A. Melo, *J. Phys. Cond. Matter*, **13**, 10497 (2001).
- [36] A.T. Varela, F.E.A. Melo, N.M.B. Neto, P.T.C. Freire, I. Guedes, J.M. Sasaki, J. Mendes-Filho, *J. Raman Spectrosc.* **v.31**, 915-919 (2000).
- [37] A.O. dos Santos, R.V. Gelamo, B.B. Li, L.P. Cardoso, M.A.R. Miranda, M.A.M. Nogueira, C.M.R. Remédios, F.E.A. Melo, J.M. Sasaki, L.H. Avanci and S.L. Morelhão, *Materials Research.* **61**, 711 (2001).