

**Estudos Estruturais em
Materiais Orgânicos para a
Óptica Não-linear Usando a
Difração Múltipla de Raios-X.**

Luis Humberto Avanci

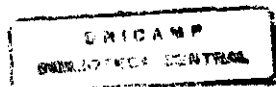
Tese apresentada ao Instituto de Física 'Gleb
Wataghin' da Universidade Estadual de Campinas
para a obtenção do Título de Doutor em Ciências.

ORIENTADOR: PROF. DR. LISANDRO PAVIE CARDOSO

*Este exemplar corresponde à redação final da Tese de
doutorado defendida pelo aluno Luis Humberto Avanci e aprovada
pela Comissão Julgadora.*

Campinas, 29 de Abril de 1999.

em 18/11/1999



Lisandro Pavie Cardoso
Prof. LISANDRO PAVIE CARDOSO
LDRX/DFESCM/IFGW
UNICAMP

Instituto de Física "Gleb Wataghin"
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Secretaria de Pós-Graduação

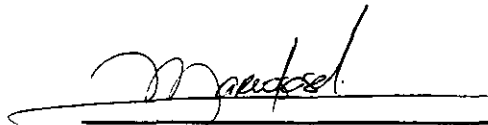
CAIXA POSTAL 6165
CEP 13083-970 – Campinas-SP - Brasil
Tel: (019) 788-5305
Fax: (019) 289-2424

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE LUIS HUMBERTO AVANCI APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN", DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 29/04/99.

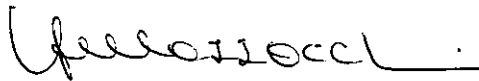
COMISSÃO JULGADORA:



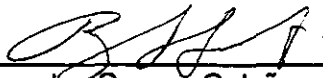
Prof. Dr. Lisandro Pavie Cardoso (Orientador do Candidato) –
IFGW/UNICAMP



Prof. Dr. José Marcos Sasaki – DF/UFCe



Profa. Dra. Vera Lúcia Mazzocchi – IPEN/CNEN/SP



Prof. Dr. Douglas Soares Galvão – IFGW/UNICAMP



Prof. Dr. Cicero Campos – IFGW/UNICAMP

À Margarete, pela ajuda constante

e, especialmente, ao meu pai.

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Difração de Raios-X do Instituto de Física 'Gleb Wataghin' da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), com bolsa do CNPq, e com o apoio da FAPESP e da FAEP/UNICAMP.

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

AGRADECIMENTOS

Agradeço especialmente ao Prof. Dr. Douglas Soares Galvão e ao Ricardo da Silva Braga (IFGW – UNICAMP), pela enorme ajuda na interpretação de vários resultados;

Aos Professores Doutores Cícero Campos (IFGW – UNICAMP), Sérgio Luiz Morelhão (IF – USP) e José Marcos Sasaki (Departamento de Física – UFC), e ao amigo Marcelo Assaoka Hayashi, pelas discussões, sugestões e pela amizade durante esses quase 10 anos de convivência;

Ao pessoal do Departamento de Química Pura e Aplicada da Universidade de Strathclyde: Prof. John Neil Sherwood por ter fornecido os cristais orgânicos e por toda ajuda durante o período de bolsa sandwich; ao Dr. David Pugh, pela ajuda com a parte teórica do trabalho, e à Evelyn Shepperd, pela valiosa ajuda na preparação das amostras utilizadas;

Ao Professor Kevin John Roberts, do Departamento de Engenharia Química e Mecânica da Universidade Heriot-Watt, Edinburgo, por ter conseguido tempo de síncrotron em Daresbury;

Aos amigos de Glasgow, Ildney, Marcos, Carol, Paulo, Carolina, Émerson, Alexandra, e Mario, pela ajuda e companhia durante aquela fase do trabalho;

Ao José Alfredo Fraymann, pela incansável e sempre constante ajuda;

Ao Alcides, Catalani, Danilo, Luiz Gustavo, Medina, Sérgio Barroso, Rogério Marcon, Wanderson, e ao Wagner, pela ajuda e pela amizade durante esses anos de UNICAMP;

À Célia e à Angela da biblioteca do IFGW, e à del Carmem, Maria Inêz e Armando da secretaria de pós-graduação do IFGW;

À minha família, pessoas especiais que sempre me ajudaram e incentivaram: Cléa, Luis Ernesto, Humberto, Leda, Silvio, Erval, Francisca, Rosa, José, Luiza, Lécia, Adauto, Irene, Junior, Marquinhos, Marcia, Marcos e à Mariana.

RESUMO

Neste trabalho, distorções produzidas na célula unitária de cristais orgânicos para a óptica não-linear sob a ação de um campo elétrico externo, E , são investigadas através da difração múltipla de raios-X com radiação síncrotron e convencional. O método se baseia na inerente sensibilidade da técnica para detectar pequenas variações na rede cristalina através da mudança da posição dos picos de difração múltipla que aparecem em um Renninger scan (RS). Um diagrama típico mostra numerosos picos de difração, com cada um portando informações sobre uma particular direção no interior do cristal. A posição de um pico secundário hkl no diagrama, para um particular comprimento de onda, é basicamente uma função dos parâmetros de rede que definem a célula cristalina unitária. Assim, pequenas mudanças em qualquer desses parâmetros devido ao *strain* produzido pelo campo elétrico, E , originará uma mudança na posição do pico hkl correspondente, e a deformação (*strain*) está relacionado ao efeito piezoelétrico inverso. A vantagem deste método é a possibilidade da obtenção de mais de um coeficiente a partir de um único experimento. O método foi aplicado aos materiais orgânicos **mNA** (meta-Nitroanalina, ortorrômbico, grupo pontual $mm2$) onde três coeficientes piezoelétricos foram determinados: $|d_{31}| = 7,3(1) \times 10^{-11} \text{ CN}^{-1}$, $|d_{32}| = 16,5(7) \times 10^{-11} \text{ CN}^{-1}$ e $|d_{33}| = 10,3(8) \times 10^{-11} \text{ CN}^{-1}$, e ao **MBANP** [(-)-2-(α -metilbenzilamina)-5-nitropiridina, monoclinico, grupo pontual 2] com quatro coeficientes tendo sido determinados: $|d_{21}| = 0,2(1) \times 10^{-11} \text{ CN}^{-1}$, $|d_{22}| = 24,8(3) \times 10^{-11} \text{ CN}^{-1}$, $|d_{23}| = 1,3(1) \times 10^{-11} \text{ CN}^{-1}$ e $|d_{25}| = 5,9(1) \times 10^{-11} \text{ CN}^{-1}$.

ABSTRACT

In this work, distortions produced in the unit cell of a nonlinear organic crystal under the influence of an applied electric field, E , are investigated by using synchrotron and conventional radiation x-ray multiple diffraction (XRMD). The method is based in the inherent sensitivity of this technique to determine small changes in the crystal lattice which provides peak position changes in the XRMD pattern (Renninger scan). A typical Renninger scan shows numerous secondary peaks, each one carrying information on one particular direction within the crystal. The hkl peak position in the pattern, for a fixed wavelength, is basically a function of the unit cell lattice parameters. Thus, small changes in any parameter due to a strain produced by E give rise to a corresponding variation in the hkl peak position and the observed strain is related to the inverse piezoelectric effect. The advantage of this method is the possibility of determining more than one piezoelectric coefficient from a single Renninger scan measurement. The method has been applied to the organic nonlinear optical crystals **mNA** (meta-Nitroaniline, orthorhombic, point group $mm2$) from which we were able to determine three piezoelectric coefficients: $|d_{31}| = 7,3(1) \times 10^{-11} \text{ CN}^{-1}$, $|d_{32}| = 16,5(7) \times 10^{-11} \text{ CN}^{-1}$ and $|d_{33}| = 10,3(8) \times 10^{-11} \text{ CN}^{-1}$, and for the **MBANP** [(-)-2-(α -metilbenzilamina)-5-nitropiridina, monoclinic, point group 2] crystal, four piezoelectric coefficients have been determined: $|d_{21}| = 0,2(1) \times 10^{-11} \text{ CN}^{-1}$, $|d_{22}| = 24,8(3) \times 10^{-11} \text{ CN}^{-1}$, $|d_{23}| = 1,3(1) \times 10^{-11} \text{ CN}^{-1}$ and $|d_{25}| = 5,9(1) \times 10^{-11} \text{ CN}^{-1}$.

Parte dos resultados apresentados nesta Tese de Doutorado originaram os seguintes trabalhos:

- 1) *“Piezoelectric Coefficients of mNA Organic Nonlinear Optical Material Using Synchrotron X-ray Multiple Diffraction”*

L.H. Avanci, L.P. Cardoso, S.E. Girdwood, D. Pugh, J.N. Sherwood e K.J. Roberts.
Physical Review Letters **81**(24), 5426 (1998).

- 2) *“Hysteresis-like Behaviour in meta-Nitroanile Crystals”*

L.H. Avanci, R.S. Braga, L.P. Cardoso, D.S. Galvão e J.N. Sherwood.
Aceito para publicação em *Physical Review Letters*.

- 3) *“Synchrotron Radiation X-ray Multiple Diffraction Applied to the Study of Electric Field Induced Strain in MBANP Organic Nonlinear Optical Material”*

L.H. Avanci, L.P. Cardoso, J.M. Sasaki, S.E. Girdwood, K.J. Roberts, D. Pugh e J.N. Sherwood.

Aceito para publicação em *Physical Review B – Condensed Matter*.

<u>1.</u> INTRODUÇÃO.	1
<u>1.1.</u> CRISTAIS ORGÂNICOS.	2
<u>1.2.</u> PIEZOELETRICIDADE.	3
<u>1.3.</u> BASES DA DIFRAÇÃO MÚLTIPLA DE RAIOS-X.	6
<u>1.4.</u> OBJETIVOS.	8
<u>1.5.</u> REFERÊNCIAS DO CAPÍTULO 1.	9
<u>2.</u> TEORIA.	14
<u>2.1.</u> O EFEITO PIEZOELÉTRICO INVERSO.	15
<u>2.2.</u> DEFORMAÇÕES INDUZIDAS POR UM CAMPO ELÉTRICO EXTERNO.	19
<u>2.2.1.</u> ANÁLISE PARA O MBANP.	22
<u>2.2.2.</u> ANÁLISE PARA O mNA.	25
<u>2.2.3.</u> RELAÇÕES ENTRE DEFORMAÇÕES INDUZIDAS, CAMPO ELÉTRICO E COEFICIENTES PIEZOELÉTRICOS.	26
<u>2.3.</u> REFERÊNCIAS DO CAPÍTULO 2.	30
<u>3.</u> DIFRAÇÃO MÚLTIPLA DE RAIOS-X.	31
<u>3.1.</u> LARGURA MOSAICO NO PLANO DA SUPERFÍCIE.	37
<u>3.2.</u> DIFRAÇÃO MÚLTIPLA COM RADIAÇÃO SÍNCROTRON.	39
<u>3.3.</u> POSIÇÃO DOS PICOS DE DIFRAÇÃO MÚLTIPLA EM UM DIAGRAMA RENNINGER.	39
<u>3.3.1.</u> POSIÇÃO DOS PICOS DE DIFRAÇÃO MÚLTIPLA PARA O mNA.	41
<u>3.3.2.</u> POSIÇÃO DOS PICOS DE DIFRAÇÃO MÚLTIPLA PARA O MBANP.	44
<u>3.4.</u> RESUMO DA PARTE TEÓRICA.	47
<u>3.5.</u> REFERÊNCIAS DO CAPÍTULO 3.	50

<u>4.</u> EXPERIMENTAL.	51
<u>4.1.</u> DADOS ESTRUTURAIS DO mNA.	52
<u>4.2.</u> DADOS ESTRUTURAIS DO MBANP.	54
<u>4.3.</u> ORIENTAÇÃO, CORTE E POLIMENTO.	56
<u>4.4.</u> GEOMETRIA PARA MEDIDAS COM RADIAÇÃO SÍNCROTRON.	57
<u>4.4.1.</u> FONTE, FEIXE E ÓPTICA.	57
<u>4.4.2.</u> DIFRATÔMETRO DE MONOCRISTAIS.	57
<u>4.5.</u> GEOMETRIA PARA MEDIDAS COM RADIAÇÃO CONVENCIONAL.	58
<u>4.6.</u> APLICAÇÃO DO CAMPO ELÉTRICO.	60
<u>4.7.</u> REFERÊNCIAS DO CAPÍTULO 4.	62
<u>5.</u> RESULTADOS E DISCUSSÕES.	63
<u>5.1.</u> COMISSONAMENTO DA ESTAÇÃO 16.3	64
<u>5.2.</u> RESULTADOS PARA O LiNbO₃.	65
<u>5.3.</u> RESULTADOS PARA O mNA.	69
<u>5.3.1.</u> CURVAS DE <i>ROCKING</i> (CASO DE 2-FEIXES).	69
<u>5.3.2.</u> DIFRAÇÃO MÚLTIPLA: PIEZOELETRICIDADE.	73
<u>5.3.3.</u> REVERSIBILIDADE DO EFEITO PIEZOELÉTRICO	82
<u>5.3.4.</u> LARGURA MOSAICO.	87
<u>5.4.</u> RESULTADOS PARA O MBANP.	92
<u>5.5.</u> REFERÊNCIAS DO CAPÍTULO 5.	102
<u>6.</u> CONCLUSÕES E POSSÍVEIS EXTENSÕES DESTE TRABALHO	103
<u>6.1.</u> CONCLUSÕES.	104
<u>6.2.</u> POSSÍVEIS EXTENSÕES DESTE TRABALHO.	105

APÊNDICE 1.: CASO ORTORRÔMBICO.

108

EQUAÇÕES GERAIS PARA A POSIÇÃO DE QUALQUER PICO SECUNDÁRIO hkl COM REFLEXÃO PRIMÁRIA $0k_00$.

APÊNDICE 2: CASO MONOCLÍNICO.

114

EQUAÇÕES PARA O MBANP

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Neste capítulo, é apresentada uma introdução sobre os vários tópicos discutidos neste trabalho: Cristais Orgânicos, Piezoeletricidade e Difração Múltipla. Cristais orgânicos, pela grande quantidade de trabalhos ainda publicados, continua sendo uma área de interesse em pesquisa. Piezoeletricidade é um efeito conhecido a mais de 100 anos e também continua a despertar grande interesse, principalmente devido às mais variadas aplicações tecnológicas possíveis. No final, a difração múltipla é apresentada como uma ferramenta útil no estudo de pequenas deformações à rede cristalina, causada pela aplicação de um estímulo externo.

1.1. CRISTAIS ORGÂNICOS.

Consideráveis progressos têm sido feitos na área de materiais para a óptica não-linear devido à sua grande aplicabilidade em telecomunicações, sistemas ópticos integrados e de informações ópticas. Ambas as classes de materiais ópticos, orgânicos e inorgânicos, têm sido desenvolvidos com alta perfeição cristalina. Cada classe de material apresenta vantagens e desvantagens: *cristais inorgânicos* são bons candidatos para aplicações com laser de alta potência na região do infravermelho longínquo; enquanto que *cristais orgânicos* têm mostrado polarizabilidade de alta ordem, muitas vezes maior que a dos cristais inorgânicos, na região de pequenos comprimentos de onda. Assim, devido ao fato de algumas moléculas orgânicas terem polarizabilidades de segunda ordem excepcionalmente alta, a investigação de efeitos optoeletrônicos nestes cristais tornou-se uma área muito ativa de pesquisa nas últimas décadas [1.1–1.8]. Grandes valores para a polarizabilidade de alta ordem são obtidos para moléculas orgânicas quando estas possuem tanto um elétron doador quanto um elétron aceitador em lados opostos de um sistema conjugado. Assim, a possibilidade de explorar esta propriedade fundamental é possível devido à enorme variação nas estruturas químicas possíveis de serem obtidas, através de modernas técnicas de sínteses orgânicas. Engenharia Molecular, neste contexto, é o procedimento por meio do qual a estrutura molecular é refinada para produzir a desejada combinação de propriedades aplicáveis à óptica linear, óptica não-linear e outras propriedades físico químicas [1.9].

As repostas não-lineares dos cristais têm sua origem nas não-linearidades moleculares [1.10], mas a estrutura cristalina e as interações moleculares têm também uma importância crucial na determinação da natureza dos efeitos produzidos. Dois efeitos não-lineares particulares são importantes: o *efeito eletro-óptico* (LEO) ou efeito Pockels, através do qual o índice de refração de um material varia com o campo elétrico aplicado, e a *geração de segundo harmônico* (SHG), onde a irradiação de um sólido com luz de uma frequência, resulta na emissão de luz de frequência dupla. Para repostas de segunda ordem, é primordial que o cristal seja não-centrosimétrico e os grupos espaciais mais efetivos são também freqüentemente aqueles que mostram piezoelectricidade. O modelo usual para análise do efeito (LEO), requer que os eixos polares das moléculas constituintes devam estar tão bem alinhados quanto possível, enquanto que

para a geração de segundo harmônico com casamento de fase, espera-se obter a otimização de um certo ângulo entre os eixos polares e as moléculas não equivalentes.

O Grupo de Química do Estado Sólido do Departamento de Química Pura e Aplicada, da University of Strathclyde, Glasgow, Reino Unido, tem crescido grandes monocristais piezoelétricos de alta perfeição cristalográfica e não-centrosimétricos [1.11] nos anos recentes. Esse Grupo, já realizou medidas do efeito LEO como função da frequência óptica em cristais orgânicos de MBANP [1.12] e NMBA [1.13], além de numerosos estudos de SHG nesses e em outros cristais [1.14–1.17]. Um dos materiais (MBANP) foi objeto de um estudo completo com ultra-som, que permitiu a medida do seu tensor elástico[1.18].

Nos efeitos referentes a SHG, apenas campos à frequências ópticas são envolvidos, e trata-se de um fenômeno puramente de alta frequência. O efeito LEO é produzido pela interação de um campo óptico com um campo de baixa frequência *via* susceptibilidade de segunda ordem, enquanto o efeito piezoelétrico inverso e a resposta tensão-deformação (*stress-strain*) incorporada nas constantes elásticas, envolvem apenas baixas frequências. Assim, técnicas de difração de raios-X com alta resolução, podem ser excelentes ferramentas no estudo de mudanças na rede cristalina provocadas pela aplicação de um campo elétrico. Usando técnicas como a difração múltipla de raios-X, associada às vantagens proporcionadas pela radiação síncrotron, deve ser possível observar mudanças nos parâmetros de rede e na simetria da célula unitária cristalina em função do campo elétrico aplicado.

1.2. PIEZOELETRICIDADE.

O fenômeno conhecido como “piezoeletricidade” começou a ser estudado há mais de cem anos pelos irmãos Pierre e Jaques Curie. O primeiro trabalho sobre este assunto foi apresentado em 1880 [1.19] e tratava apenas do efeito piezoelétrico direto. Logo após este, em 1881, o efeito piezoelétrico inverso também foi reportado [1.20]. Um tratamento bastante detalhado dos efeitos direto e inverso pode ser encontrado nas referências [1.21–1.23]. O centenário do descobrimento deste efeito foi comemorado com uma edição especial da revista *Ferroelectrics* [1.24]. Nos dias atuais, pesquisa básica e aplicações tecnológicas relacionadas à

piezoeletricidade continuam atraindo a atenção de muitos pesquisadores [1.25–1.33]¹. Aplicações práticas do efeito podem ser encontradas em diversas áreas, fazendo uso tanto do efeito direto quanto do efeito inverso.

A variação de cargas elétricas por meio de uma pressão mecânica, fornece um meio de medir esta pressão. Este é o processo de funcionamento das chamadas “balanças piezoelétricas”, por exemplo. O efeito inverso é utilizado em todos os dispositivos que empregam osciladores ou ressonadores piezoelétricos. Quando um cristal piezoelétrico é cortado em convenientes forma e tamanho, ele apresenta certas frequências naturais de vibração. Se um campo elétrico alternado, tendo a mesma frequência de vibração do material, for então aplicado, a expansão e contração causada pelo campo irá colocar o cristal em ressonância com uma frequência bem definida. Quartzo é comumente utilizado como controlador de frequência em radio-transmissão. Controladores de frequência também são muito utilizados em telefonia [1.34]. Ainda, quando cristais piezoelétricos são combinados com divisores de frequência elétrica, pode-se fazer relógios que apresentam uma precisão muito boa, com variação de uns poucos segundos em um ano [1.35]. Essas são apenas algumas das aplicações tecnológicas do efeito piezoelétrico, dentre as muitas que existem [1.36].

Piezoeletricidade 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 piezoelétrico se a aplicação de uma tensão mecânica causa o aparecimento de um deslocamento elétrico interno”*. Este deslocamento se manifesta com 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) piezoelétricas que relacionam estas propriedades físicas, formam um tensor de terceira ordem. O efeito piezoelétrico está intimamente relacionado à simetria dos cristais, e é condição primordial para seu aparecimento, que o material não apresente centro de simetria. De todas as classes cristalinas, apenas a cúbica 432 não pode apresentar o efeito [1.37]. Praticamente todas as outras classes exibem algum efeito piezoelétrico diferente de zero, embora elas sejam muito pequenas às vezes.

¹ Essas referências apresentam uma bibliografia completa sobre propriedades piezoelétricas e piroelétricas de materiais e suas aplicações, publicadas no período compreendido entre 1991 e 1993. Ela inclui artigos em periódicos, *proceedings* de conferências, livros, capítulos de livros, patentes, teses de doutoramento e *reports*. Apenas o último dos 8 Guias registra 880 destas referências bibliográficas.

Assim, quando um cristal está sob a influência de um efeito externo, como uma tensão ou tração uniforme, ou um campo elétrico estático ou de baixa frequência, deformações são produzidas neste cristal. Estas deformações dependem da simetria do cristal e da direção na qual o efeito é aplicado, enquanto que a magnitude dessas deformações depende do valor da constante piezoelétrica correspondente. No caso da aplicação de um campo elétrico, o efeito é bastante conhecido e recebe o nome de Efeito Piezoelétrico Inverso. Em se tratando da determinação das constantes piezoelétricas, 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.

Métodos de difração de raios-X começaram a ser utilizados na determinação das constantes piezoelétricas após Bhalla, Bose, White e Cross [1.38] terem determinado a deformação elástica induzida em um cristal piezoelétrico por um campo elétrico estático. Algum tempo depois, Barsch [1.39] derivou equações necessárias para a determinação dos coeficientes piezoelétricos a partir de medidas de difração de raios-X. Essas equações relacionam a mudança no ângulo de Bragg em função do campo aplicado, para todas as 20 classes cristalinas que exibem o efeito.

Entretanto, é importante salientar aqui, desde os tempos de Bhalla e colaboradores até o presente, todos os métodos que utilizam raios-X na determinação das constantes piezoelétricas, são aqueles que envolvem apenas dois feixes: o incidente e o primário difratado. Tais métodos são o que fazem uso de varreduras ω (ou curvas de *Rocking*) [1.40, 1.41] e varreduras $\theta/2\theta$ convencionais [1.42, 1.43]. A desvantagem desses métodos é que a determinação de cada constante requer uma amostra orientada e cortada numa direção conveniente. Assim, se o grupo cristalino do material em estudo for tal que o número de constantes piezoelétricas independentes seja igual à 10 (como é o caso do grupo pontual m), serão necessárias 10 amostras preparadas em direções apropriadas para aplicação do campo e medida dos perfis de difração. Isso pode ser bastante complicado, como pode ser observado na referência [1.39].

Valores típicos dos coeficientes piezoelétricos podem variar entre 10^{-13} até 10^{-8} CN^{-1} . Valores de coeficientes piezoelétricos para diferentes materiais podem ser encontrados na referência [1.44]. Nesta referência, também é possível observar que um único material pode apresentar constantes com diferentes ordens de magnitude, como é o caso do KDP (Potássio Dihidrogênio Fosfato) para o qual as constantes variam entre 10^{-13} e 10^{-11} CN^{-1} .

1.3. BASES DA DIFRAÇÃO MÚLTIPLA DE RAIOS-X.

Métodos de difração de raios-X são importantes para a caracterização de novos materiais [1.45, 1.46] e têm sido usados particularmente no estudo de heteroestruturas semicondutoras. O método mais utilizado talvez seja o que faz uso de varreduras ω (curvas de *rocking*) pois, através dessas varreduras, é possível obter informações unidimensionais sobre as redes do substrato e da camada na heteroestrutura analisada. A discordância entre os parâmetros das duas redes analisadas, além da largura mosaico (perfeição cristalina) ao longo da direção de crescimento da camada, são informações normalmente obtidas a partir das varreduras ω . É possível ainda com esta técnica, obter informações bidimensionais da rede, usando agora reflexões assimétricas com relação à superfície da amostra, adequadamente escolhidas, sendo as medidas realizadas nas duas geometrias possíveis de baixo ou alto ângulo de incidência [1.47–1.50].

Uma outra técnica de difração de raios-X, cada vez mais utilizada na caracterização de materiais, é a difração múltipla [1.51]. Esta técnica vem sendo usada por vários autores numa tentativa de solucionar o conhecido “problema das fases” em Cristalografia, [1.52–1.56]. Este problema, originá-se no fato de, para o cálculo das intensidades difratadas, considerar-se o módulo ao quadrado do fator de estrutura, perdendo-se assim, informações sobre a fase das reflexões envolvidas no processo de difração. A técnica está intimamente relacionada à simetria da célula unitária cristalina, podendo fornecer informações bi ou mesmo tridimensional sobre a rede analisada, apresentando assim grande sensibilidade à pequenas deformações da rede, que são detectadas através das mudanças na simetria das varreduras obtidas. Um diagrama típico de difração múltipla mostra inúmeros picos secundários de difração, com cada um deles carregando informações sobre uma particular direção no interior do cristal, embora vinculadas à direção escolhida como primária. A posição no diagrama de cada um desses picos secundários, para um comprimento de onda fixo, é basicamente uma função dos parâmetros de rede que definem a célula unitária cristalina [1.57]. Assim, mudanças em qualquer um desses parâmetros, devido à uma tensão interna produzida pela aplicação de um estímulo externo, por exemplo, irá produzir uma variação na posição do pico secundário correspondente, uma vez que a reflexão primária pode ser usada como um padrão para todas as secundárias medidas.

Nesta técnica, o feixe de raios-X incidente é difratado simultaneamente por mais de um conjunto de planos cristalográficos do cristal. Esta condição é obtida, na geometria desenvolvida por Renninger [1.58], através do alinhamento de um plano escolhido como primário para difratar o feixe incidente, e posterior rotação ϕ do cristal em torno da normal a esse plano, gerando o diagrama de difração múltipla ou varredura Renninger, que será discutida em detalhes mais adiante. Pela rotação, outros planos denominados secundários, com várias orientações dentro do cristal, vão difratar simultaneamente com o plano primário. Como exista mais de um plano simultaneamente em condição de difração, é possível obter informações tridimensionais sobre a rede cristalina, como já foi citado anteriormente. Uma revisão da técnica pode ser encontrada na referência [1.51]. A difração múltipla de raios-X tem sido aplicada para a medida precisa do parâmetro de rede de monocristais [1.59–1.61], para o estudo da perfeição cristalina, como por exemplo, na resolução das distorções tetragonais induzidas pelo crescimento em componentes optoeletrônicos [1.62–1.66], além de experiências para caracterização de sistemas heteroepitaxiais usando radiação síncrotron [1.67–1.71]. Difração múltipla com radiação de neutrons também tem sido estudada. A solução aproximada para a intensidade, quando n feixes ($n \geq 4$) interagem, foi reportada [1.72] e aplicada ao estudo da estrutura cristalina do β -quartzo [1.73]. Ainda com radiação de neutrons, a difração múltipla foi utilizada para a determinação, através de refinamento pelo método de mínimos quadrados, dos parâmetros estruturais das fases ferromagnética e paramagnética da magnetita [1.74]. Estudos comparando as informações fornecidas pelo caso de dois feixes (varreduras ω) e as obtidas a partir de diagramas de difração múltipla também já foram realizados [1.75]. O caso especial de extrema assimetria do fenômeno de difração múltipla, em que o feixe difratado propaga-se paralelamente à superfície da amostra (feixe de superfície), é muito importante, pois esse feixe carrega informação sobre a superfície ou mesmo uma interface, quando presente na amostra. Por este motivo, o seu estudo e aplicação na caracterização das heteroestruturas, tem sido objeto de várias publicações do Laboratório de Difração de Raios-X (LDRX), do Instituto de Física “Gleb Wataghin” da UNICAMP. Como exemplo, podemos citar a observação direta do próprio feixe de superfície [1.76, 1.77], a sua aplicação na caracterização de camadas epitaxiais quaternárias [1.78], a sua aplicação combinada com a detecção de reflexões híbridas, provenientes da interação entre as redes da camada e do substrato em heteroestruturas, para: *i*) a caracterização dessas estruturas [1.79, 1.80], e, *ii*) como técnica para o estudo de propriedades mecânicas, como deslocamentos tipo *misfit*, nas estruturas [1.81, 1.82].

Modificações na teoria de difração múltipla de raios-X para cristais mosaicos foram necessárias, de forma a poder aplicar esta técnica na caracterização de heteroestruturas. Um programa contendo estas modificações foi desenvolvido, e fornece a posição e o perfil dos picos correspondentes aos casos de três feixes de superfície da varredura Renninger, assim como, os picos correspondentes às reflexões híbridas, que aparecem como picos extras nos diagramas. Recentemente [1.83], foi desenvolvido um outro método de análise baseado na difração múltipla de raios-X, devido à necessidade de se explicar a intensidade difratada por cristais quase perfeitos, cujo modelo é intermediário entre o modelo para cristais idealmente imperfeitos e os altamente perfeitos. Este método faz uso de varreduras $\omega:\phi$ para mapear a condição de difração múltipla em um caso de três feixes (incidente, primário e secundário), onde ω é o ângulo de incidência, também tem sido utilizado na caracterização de heteroestruturas semicondutoras [1.84].

1.4. OBJETIVOS.

Neste trabalho, pretende-se utilizar, pela primeira vez, a difração múltipla de raios-X no estudo de materiais orgânicos utilizados em óptica não-linear. Serão determinadas as distorções (*strain*) produzidas na rede cristalina desses materiais, quando submetidos à ação de um campo elétrico externo, a partir das variações nas posições dos picos secundários de difração múltipla que aparecem em uma varredura Renninger. Dessas variações, pretende-se determinar as mudanças nos parâmetros de rede que definem a célula unitária cristalina em função do campo elétrico, de onde os coeficientes piezoelétricos serão obtidos. Pretende-se ainda, estudar o comportamento da perfeição cristalina nestes materiais, através das larguras mosaicos no plano da superfície e perpendicular a ele, em função do campo elétrico aplicado.

1.5. REFERÊNCIAS DO CAPÍTULO 1.

- [1.1] “*Nonlinear Optical Properties of Organic and Polymeric Materials*”, ACS Symp. Series, Editado por: D.J. Williams (Am. Chem. Soc. Washington DC, 1983).
- [1.2] “*Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*”, volumes 1 e 2, Editado por: D. S. Chemla e J. Zyss, (Academic Press, Orlando, 1987).
- [1.3] P. N. Prasad e D. J. Williams in: “*Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*” (Wiley-Interscience, 1991).
- [1.4] “*Organic Molecules for Nonlinear Optics and Photonics*”, NATO ASI Series, Editado por: J. Messier, F. Kajazar e P. Prasad (Kluwer Academic, Dordrecht, 1991) 5.
- [1.5] “*Principles and Applications of Nonlinear Materials*”, Editado por: R. W. Munn e C. N. Ironside (Blackie e Son, Glasgow, 1992).
- [1.6] R. T. Bailey, F. R. Cruickshank, D. Pugh e J. N. Sherwood, *Acta Crystallographyca* **A47**, 145-155, 1991.
- [1.7] “*Organic Materials for Nonlinear Optics*”, Editado por: R. A. Hahn and D. Bloor, RIC Special Publication **69**, 1989; 91, 1991.
- [1.8] R. T. Bailey, F. R. Cruickshank, D. Pugh e J. N. Sherwood, *Journal of Physics D: Applied Physics* **26**, B208-B216, 1993.
- [1.9] J. Zyss e D. S. Chemla em: Referência [1.2] volume 1, 1-191, (1987).
- [1.10] D. Pugh e J. O. Morley em: Referência [1.2] volume 1, 192-225, (1987).
- [1.11] P. J. Halfpenny, H. Morrison, R. I. Ristic, E. E. A. Shepherd, J. N. Sherwood, G.S. Simpson e C. S. Yoon, *Procedure of the Royal Society (London)* **A440**, 683 (1993).
- [1.12] R. T. Bailey, G. H. Bourhill, F. R. Cruickshank, D. Pugh, J. N. Sherwood, G. S. Simpson e K. B. R. Varma, *Journal of Applied Physics* **75**, 489-492, (1994).
- [1.13] R. T. Bailey, G. H. Bourhill, F. R. Cruickshank, D. Pugh, J. N. Sherwood, G. S. Simpson e K. B. R. Varma, *Journal of Applied Physics* **71**, 2012, (1992).
- [1.14] R. T. Bailey, F. R. Cruickshank, P. Pavlides, D. Pugh e J. N. Sherwood, *Journal of Physics D: Applied Physics* **24**, 135-145, 1991.
- [1.15] R. T. Bailey, G. H. Bourhill, F. R. Cruickshank, D. Pugh, J. N. Sherwood, G. S. Simpson e S. Wilkie, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **231**, 223-229 (1993).

- [1.16] R. T. Bailey, F. R. Cruickshank, S. M. Guthrie, B. J. McArdle, H. Morrison, D. Pugh, E. A. Shepherd, J. N. Sherwood e C. S. Yoon, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **166**, 267, 1989.
- [1.17] R. T. Bailey, G. H. Bourhill, F. R. Cruickshank, D. Pugh, J. N. Sherwood e G. S. Simpson, *Journal of Applied Physics* **73**, 1591-1597 (1993).
- [1.18] S. Gilmour, R. A. Pethrick, D. Pugh e J. N. Sherwood, *Philosophical Magazine* **B67**, 855-868 (1993).
- [1.19] Pierre Curie e Jaques Curie, “*Développement par compression de l’électricité polaire dans les cristaux hémihédres à faces inclinées.*” Bulletin n° 4de la Société Minéralogique de France, tome 3, 90 (1880) e C. R. Acad. Sc. Paris, tome **91**, 294 (1880).
- [1.20] G. Lippman, “*Sur le principe de la conervation de l’électricité ou second principe de la theorie des phenomènes électriques*”, e C. R. Acad. Sc. Paris, tome **92**, 1049 (1881).
- [1.21] Walter G. Cady in: “*Piezoelectricity*”, volumes 1 e 2 (Dover Publications Inc., New York, N.Y., 1946, Edição revisada: 1964).
- [1.22] W. P. Mason in: “*Electromechanical Transducers and Wave Filters*” (D. Van Nostrand Company, Inc., Princeton, N.J., 1942 e 1948).
- [1.23] D. A. Berlincourt, D. R. Curran e H. Jaffe, “Piezoelectric and Piezomagnetic Materials and their Functions in Transducers” in: “*Physical Acoustics: Principles and Methods*”, volume I, parte A, Editado por W. P. Mason e R. N. Thurston (Academic Press, New York, N.Y., 1964).
- [1.24] “Special Issue on Piezoelectricity”, *Ferroelectrics* **40**(3-4) até **43**(1-2), (1982). Esta edição trás 68 papers sobre piezoeletricidade.
- [1.25] Sidney B. Lang, “Bibliographies on Piezoelectricity and Pyroelectricity of Polymers”, *Ferroelectrics* **103**, 219 (1990).
- [1.26] Sidney B. Lang, “Guide to the literature of Piezoelectricity and Pyroelectricity. 1”, *Ferroelectrics* **116**, 277-368 (1991).
- [1.27] Sidney B. Lang, “Guide to the literature of Piezoelectricity and Pyroelectricity. 2”, *Ferroelectrics* **119**, 137-271 (1991).
- [1.28] Sidney B. Lang, “Guide to the literature of Piezoelectricity and Pyroelectricity. 3”, *Ferroelectrics* **123**, 69-232 (1991).
- [1.29] Sidney B. Lang, “Guide to the literature of Piezoelectricity and Pyroelectricity. 4”, *Ferroelectrics* **129**, 175-370 (1992).

- [1.30] Sidney B. Lang, “Guide to the literature of Piezoelectricity and Pyroelectricity. 5”, *Ferroelectrics* **138**, 113-304 (1993).
- [1.31] Sidney B. Lang, “Guide to the literature of Piezoelectricity and Pyroelectricity. 6”, *Ferroelectrics* **139**, 141-348 (1993).
- [1.32] Sidney B. Lang, “Guide to the literature of Piezoelectricity and Pyroelectricity. 7”, *Ferroelectrics* **142**, 263-379 (1993).
- [1.33] Sidney B. Lang, “Guide to the literature of Piezoelectricity and Pyroelectricity. 8”, *Ferroelectrics* **146**(1-4), 153-369 (1993).
- [1.34] American Handbook of Physics, página 504.
- [1.35] E. Momosaki e S. Kogure in: “*Piezoelectricity*”, Editado por G. W. Taylor, J. J. Gagnepain, T. R. Meeker, T. Nakamura e L. A. Shuvalov (Gordon and Breach Science Publishers, Switzerland, 1985, página 47-60).
- [1.36] Referência [1.35], páginas 3-8 e referências ali citadas.
- [1.37] J. F. Nye in: “*Physical Properties of Crystals*”, Oxford Science Publications (Clarendon Press, Oxford, 1957 – Reimpressão de 1995, páginas 123-124).
- [1.38] A. S. Bhalla, D. N. Bose, E. W. White e L. E. Cross, *Physica Status Solid* **7(a)** 335-339 (1971).
- [1.39] Gerald R. Barsch, *Acta Crystallographica* **A32**, 575-586 (1976).
- [1.40] Kenny Ståhl, Åke Kvick e S. C. Abrahams, *Acta Crystallographica* **A46**, 478-485 (1990).
- [1.41] Rindert Bolt, Jörgen Albertson, Göran Svensson, Kenny Ståhl e Jonathan C. Hanson, *Journal of Applied Crystallography* **30**, 383-387 (1997).
- [1.42] Antoine Paturle, Heinz Graafsma, H.-S. Sheu, Philip Coppens e Pierre Becker, *Physical Review B* **43**(18), 14683-14691 (1991).
- [1.43] H. Graafsma, *Journal of Applied Crystallography* **25**, 372-376 (1992).
- [1.44] Landolt-Börnstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. Volume 1: “*Elastic, Piezoelectric and Related Constants of Crystals*” e volume 3: “*Ferro- and Antiferroelectric Substances*” (Springer-Verlag, Berlin, 1984).
- [1.45] M. Halliwell, *Progress in Crystal Growth and Characterisation* **19**, 249 (1989).
- [1.46] *Applied Physics A: Solids and Surfaces* (Editada por Klaus Lischka, 1994, Volume 58).
- [1.47] K. Ishida, J. Matsui, T. Kamejima e I. Sakuma, *Physica Status Solid* **A31**, 225 (1975).
- [1.48] W. J. Bartels e W. Nijman, *Journal of Crystal Growth* **44**, 518 (1978).

- [1.49] K. Kamigaki, H. Sakashida, H. Kato, M. Nakayama, N. Sano e H. Terauchi, *Applied Physics Letters* **49**, 1071 (1986).
- [1.50] X. R. Wang, X. Y. Chi, H. Zheng, Z. L. Miao, J. Wang, Z. S. Zhang e S. Jin, *Journal Vacuum Science and Technology B* **6**(1), 34-36 (1988).
- [1.51] S.L. Chang in: "*Multiple Diffraction of X-Rays in Crystals*", Springer Ser. Solid-State Sci., Vol. **50** (Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1984).
- [1.52] M. Hart e A. R. Lang, *Physical Review Letters* **7**, 120 (1961).
- [1.53] R. Colella, *Acta Crystallographica A* **30**, 413 (1974).
- [1.54] B. Post, *Physical Review Letters* **39**, 760 (1977).
- [1.55] S. L. Chang, *Physical Review Letters* **48**, 163 (1982).
- [1.56] Qun Shen, *Physical Review Letters* **80**, 3268 (1998).
- [1.57] H. Cole, F. W. Chambers and H. M. Dunn, *Acta Crystallographica* **15**, 138 (1962).
- [1.58] M. Renninger, *Zeitschrift für Physik* **106**, 141-176 (1937).
- [1.59] K. Lonsdale, *Philosophical Transaction of the Royal Society A* **240**, 219 (1947).
- [1.60] B. J. Isherwood, *Journal of Applied Crystallography* **1**, 17 (1967).
- [1.61] F. J. Spooner e C. G. Wilson, *Journal of Applied Crystallography* **6**, 132 (1972).
- [1.62] B. J. Isherwood e C. A. Wallace, *Nature* **212**, 173 (1966).
- [1.63] S. L. Chang, *Acta Crystallographica A* **37**, 876-889 (1981).
- [1.64] B. J. Isherwood, R. B Brown e M. A. G. Halliwell, *Journal of Crystal Growth* **60**, 543 (1982).
- [1.65] S. L. Morelhão e L. P. Cardoso, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **262**, 175 (1992).
- [1.66] S. L. Morelhão e L. P. Cardoso, *Journal of Crystal Growth* **110**, 543 (1991).
- [1.67] J. M. Sasaki, L. P. Cardoso, C. Campos, K. J. Roberts, G. F. Clark, E. Pantos e M. A. Sacilotti, *Journal of Applied Physics* **79**(7), 3492-3498 (1996).
- [1.68] J. M. Sasaki, L. P. Cardoso, C. Campos, K. J. Roberts, G. F. Clark, E. Pantos e M. A. Sacilotti, *Journal of Applied Crystallography* **29**, 325-330 (1996).
- [1.69] J. M. Sasaki, L. P. Cardoso, C. Campos, K. J. Roberts, G. F. Clark, E. Pantos e M. A. Sacilotti, *Journal of Crystal Growth* **172**, 284-290 (1997).
- [1.70] S. L. Morelhão, L. H. Avanci, M. A. Hayashi, L. P. Cardoso e S. P. Collins, *Applied Physics Letters* **73**(15), 2194-2196 (1998).
- [1.71] M. A. Hayashi, L. H. Avanci, L. P. Cardoso, J. Bettini, M. M. G de Carvalho, S. L. Morelhão, e S. P. Collins, *Journal of Synchrotron Radiation* **S6**, 29-33 (1999).

- [1.72] C. B. R. Parente, V. L. Mazzocchi e F. J. F. Pimentel, *Journal of Applied Crystallography* **27**(4), 463-474 (1994).
- [1.73] V. L. Mazzocchi e C. B. R. Parente, *Journal of Applied Crystallography* **27**(4), 475-481 (1994).
- [1.74] V. L. Mazzocchi e C. B. R. Parente, *Journal of Applied Crystallography* **31**(5), 718-725 (1998).
- [1.75] S. L. Morelhão, L. H. Avanci, L. P. Cardoso, F. Riesz, K. Rakennus e T. Hakkarainen, *Vacuum* **46**, 1013-1015 (1995).
- [1.76] C. Campos e N. L. Sanjurjo, *Acta Crystallographica* **A43**, C223 (1987).
- [1.77] C. Campos, N. L. Sanjurjo e S.-L. Chang, *Physics Letters A* **246**(5), 441-445(1998).
- [1.78] S. L. Morelhão, L. P. Cardoso, J. M. Sasaki e A. C. Sachs, in: “*Defect Control in Semiconductors*”, Editado por K. Sumino, North Holland (1990) 1117.
- [1.79] S. L. Morelhão, L. P. Cardoso, J. M. Sasaki e M. M. G. de Carvalho, *Journal of Applied Physics* **70**(5), 2589 (1991).
- [1.80] S. L. Morelhão e L. P. Cardoso, *Journal of Applied Physics* **73**(9), 4218 (1993).
- [1.81] S. L. Morelhão, L. P. Cardoso e M. M. G. de Carvalho, *Materials Research Society Symposium Procedures* **308**, 439 (1993).
- [1.82] S. L. Morelhão e L. P. Cardoso, *Solid State Communication* **88**(6), 465 (1993).
- [1.83] S. L. Morelhão e L. P. Cardoso, *Journal of Applied Crystallography* **29**, 446-456 (1996).
- [1.84] L. H. Avanci, M. A. Hayashi, L. P. Cardoso, S. L. Morelhão, F. Riesz, K. Rakennus e T. Hakkarainen, *Journal of Crystal Growth* **188**, 220-224 (1998).

CAPÍTULO 2

TEORIA

A análise dos efeitos produzidos pela aplicação de um campo elétrico externo, sobre a rede cristalina de um monocristal piezoelétrico, é desenvolvida em várias etapas neste capítulo: *i)* o efeito piezoelétrico é apresentado bem como uma discussão sobre direção de aplicação do campo e direção na qual as tensões internas se manifestam, *ii)* a partir dessas tensões internas, expressões para as mudanças nos seis parâmetros de rede que definem a célula unitária cristalina, serão apresentadas; *iii)* expressões são derivadas, relacionando então as mudanças nos parâmetros de rede com os coeficientes piezoelétricos, considerando-se materiais com simetria ortorrômbica (grupo pontual **mm2**) e monoclinica (grupo pontual **2**).

Como o objetivo principal do trabalho é a determinação de coeficientes piezoelétricos através da difração múltipla de raios-X, a análise dos efeitos produzidos pela aplicação de um campo elétrico externo sobre a rede cristalina de um monocristal piezoelétrico, será desenvolvida nas seguintes etapas:

- (1) O campo elétrico \vec{E} produz tensões internas (*strain*) ε_{ij} no cristal *via* efeito piezoelétrico inverso, caracterizado pelo tensor d_{ijk} ;
- (2) A partir dessas tensões, mudanças nos parâmetros de rede serão calculadas;
- (3) Fórmulas serão derivadas expressando a mudança na posição dos picos de difração múltipla em função das mudanças nos parâmetros de rede, e finalmente
- (4) As equações derivadas em (1), (2) e (3) serão usadas para a obtenção dos componentes do tensor d_{ijk} a partir das observações das medidas com difração de raios-X.

Passaremos então, à derivação das equações necessárias para este estudo.

2.1. O EFEITO PIEZOELÉTRICO INVERSO.

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

Se um material piezoelétrico é tensionado (ou tracionado), este material passará a apresentar uma polarização elétrica, P_i (ou uma mudança na polarização, $\Delta P_i = P_i - P_o$, caso o material apresente uma polarização espontânea, P_o), tal que

$$P_i = d_{ijk} \sigma_{jk} , \quad (2.1)$$

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, estaremos adotando a “convenção de soma” introduzida por Einstein). Este efeito é conhecido como Efeito Piezoelétrico Direto e ao coeficiente d_{ijk} , que relaciona a tensão com a mudança na polarização, dá-se o nome de coeficiente (ou constante) piezoelétrico. É bem conhecido que este coeficiente se transforma como um tensor de ordem 3 sob uma transformação de eixos, possuindo assim, $3^3 = 27$ elementos independentes.

A partir da equação (2.1) acima, podemos esperar que a aplicação de um campo elétrico externo, E_i , a um material piezoelétrico irá fazer com que o material sofra uma deformação ϵ_{jk} , dado por

$$\epsilon_{jk} = d_{ijk} E_i \quad (2.2)$$

onde novamente d_{ijk} é o coeficiente piezoelétrico. **À este efeito, dá-se o nome de Efeito Piezoelétrico Inverso, e é o que iremos estudar neste trabalho.**

É mais conveniente usar as propriedades de simetria do cristal para escrever os tensores piezoelétricos em notação matricial. Usando então as substituições

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

onde i é o primeiro índice do coeficiente e pode variar entre 1 e 3, o número de constantes independentes é reduzido de 27 para 18. Isto implica que as equações (2.1) e (2.2) podem ser reescritas como

$$P_i = d_{ij} \sigma_j, \quad (2.3)$$

$$\epsilon_j = d_{ij} E_i, \quad (2.4)$$

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

O número de coeficientes independentes pode ser reduzido ainda mais, dependendo da simetria da célula unitária do material. Para o caso de um material ortorrômbico, pertencente ao grupo pontual $mm2$, existem cinco constantes independentes, enquanto que para um material monoclinico, grupo pontual 2 , esse número chega a oito [2.1, pg. 123]. Escolhemos esses dois exemplos de simetria uma vez que elas correspondem à simetria das células unitárias do mNA e do MBANP, respectivamente. Assim, os tensores piezoelétricos para esses materiais, escritos na notação matricial introduzida por Voigt [2.2], possuem a forma

$$\underline{\text{mNA}}, \text{ ortorrômbico, } mm2: \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (2.5)$$

e

$$\underline{\text{MBANP}}, \text{ monoclinico, } 2: \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & 0 & d_{25} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{34} & 0 & d_{36} \end{pmatrix}. \quad (2.6)$$

É muito importante entender as matrizes acima: as linhas dão as direções dos eixos piezoelétricos em que o campo elétrico deve ser aplicado, enquanto que as colunas mostram as direções cristalográficas nas quais o efeito piezoelétrico deve ser observado. Também é muito importante notar que os eixos piezoelétricos são sempre ortogonais, enquanto que os eixos cristalográficos nem sempre o são. Sendo \bar{X} , \bar{Y} e \bar{Z} o conjunto de eixos ortogonais representando os eixos piezoelétricos, usando a convenção recomendada em “Standards on Piezoelectric Crystals” [2.3, 2.4], as relações entre eixos piezoelétricos e eixos cristalográficos para os materiais em estudo neste trabalho, são:

i) mNA: ortorrômbico, com $c < a < b$:

- 1) eixo piezoelétrico \bar{X} paralelo ao eixo cristalográfico $\bar{a} \equiv [100]$,
- 2) eixo piezoelétrico \bar{Y} paralelo ao eixo cristalográfico $\bar{b} \equiv [010]$, e
- 3) eixo piezoelétrico \bar{Z} paralelo ao eixo cristalográfico $\bar{c} \equiv [001]$,

ii) MBANP: monoclinico:

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

Como exemplo para visualizar melhor estas últimas informações, rescrevemos a matriz para o MBANP como

$$\begin{matrix} \vec{E}_x \\ \vec{E}_y \\ \vec{E}_z \end{matrix} \begin{pmatrix} [100] & [010] & [001] & [011] & [101] & [110] \\ 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & 0 & d_{25} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{34} & 0 & d_{36} \end{pmatrix}, \quad (2.7)$$

onde \vec{E}_x , \vec{E}_y e \vec{E}_z indicam campos elétricos aplicados em direções paralelas aos eixos piezoelétricos \vec{X} , \vec{Y} e \vec{Z} , respectivamente.

Desta forma, fica fácil perceber que um campo elétrico aplicado na direção \vec{E}_y irá produzir simultaneamente efeitos nas direções cristalográficas [100], [010], [001] e [101], enquanto que um campo elétrico aplicado na direção \vec{E}_x (ou \vec{E}_z) irá produzir efeitos apenas nas direções cristalográficas [011] e [110]. A magnitude do efeito em cada direção será proporcional ao coeficiente piezoelétrico correspondente. Da mesma forma, para o mNA temos que a aplicação do campo na direção \vec{E}_z faz com que tensões internas sejam desenvolvidas nas direções [100], [010] e [001]. Quando o campo é aplicado paralelo à \vec{E}_y aparecem tensões internas na [011], e que campo paralelo à \vec{E}_x implica em deformação na direção [101]. Para este material, nenhum efeito aparece na direção [110].

Com exceção dos materiais com simetria cúbica, pertencentes ao grupo pontual 432, para os quais todos os elementos do tensor piezoeletricidade são iguais a zero, todas as outras classes de materiais possuem ao menos um coeficiente diferente de zero, de forma que o procedimento acima não é restrito aos materiais estudados aqui. Para determinarmos os coeficientes piezoelétricos de qualquer material, basta então conhecermos seu tensor piezoelétrico, aplicarmos o campo elétrico e procurar por efeitos nas direções apropriadas.

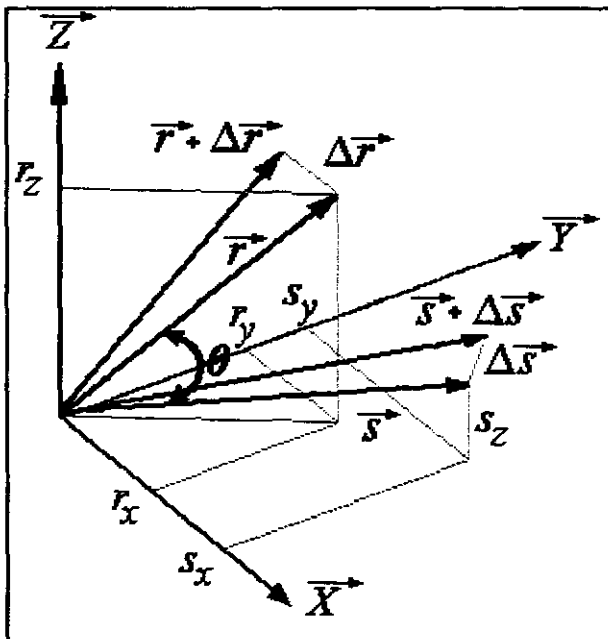
2.2. DEFORMAÇÕES INDUZIDAS POR UM CAMPO ELÉTRICO EXTERNO.

Iremos agora, relacionar a tensão produzido pelo campo elétrico externo com a variação nos parâmetros de rede da célula unitária cristalina, ou seja, a deformação induzida pelo campo elétrico.

Seja $\{X, Y, Z\}$ um conjunto ortogonal de eixos e $\vec{r} = \{r_x, r_y, r_z\} \equiv \{r_i\}$ um vetor ligando dois pontos quaisquer no interior do cristal. Esses pontos podem ser dois átomos ou dois particulares pontos da rede cristalina. Quando o cristal é tensionado, as posições relativas dos dois pontos mudam de forma que $\vec{r} \rightarrow \vec{r} + \Delta\vec{r}$, como mostra a figura 2.1 abaixo. As mudanças fracionais nas componentes de \vec{r} definem as componentes do tensor tensão, ε_{ij} . Assim, podemos escrever:

$$\Delta r_i = \varepsilon_{ij} r_j \quad (2.8)$$

representando as três equações:



$$\begin{aligned} \Delta r_x &= \varepsilon_{xx} r_x + \varepsilon_{xy} r_y + \varepsilon_{xz} r_z \\ \Delta r_y &= \varepsilon_{yx} r_x + \varepsilon_{yy} r_y + \varepsilon_{yz} r_z \\ \Delta r_z &= \varepsilon_{zx} r_x + \varepsilon_{zy} r_y + \varepsilon_{zz} r_z. \end{aligned} \quad (2.9)$$

Figura 2.1: Efeito da tensão em dois vetores \vec{r} e \vec{s} quaisquer no interior do cristal. θ é o ângulo entre eles.

As mudanças que estamos procurando podem ser divididas em (a) mudanças no comprimento de um vetor \vec{r} qualquer, e (b) mudança no ângulo θ entre dois vetores quaisquer.

(a) Mudança no comprimento do vetor \vec{r} :

O comprimento do vetor é dado por seu módulo ao quadrado,

$$r^2 = r_i r_i, \quad (2.10)$$

de forma que, ao diferenciarmos a equação acima, obtemos

$$2r (\Delta r) = r_i (\Delta r_i) + \Delta r_i (r_i) = 2r_i \Delta r_i. \quad (2.11)$$

Usando agora a equação (2.8), chegamos a

$$\Delta r = \frac{r_i r_j}{r} \varepsilon_{ij}, \quad (2.12)$$

sendo que a soma agora é sobre ambos os índices repetidos, i e j . A equação acima dá a mudança no comprimento de um vetor \vec{r} qualquer em função da tensão ε_{ij} .

(b) Mudança no ângulo θ entre dois vetores \vec{r} e \vec{s} .

O ângulo θ entre dois vetores quaisquer \vec{r} e \vec{s} é definido a partir do produto escalar entre eles:

$$\vec{r} \bullet \vec{s} = r_x s_x + r_y s_y + r_z s_z = r_i s_i = r s \cos \theta, \quad (2.13)$$

de forma que

$$\cos \theta = \frac{r_i s_i}{r s}. \quad (2.14)$$

Diferenciando a equação acima, temos

$$-\text{sen } \theta \Delta\theta = \frac{r s (r_i \Delta s_i + s_i \Delta r_i) - r_i s_i (r \Delta s + s \Delta r)}{(r s)^2}. \quad (2.15)$$

Na equação acima, substituímos o fator $r_i s_i / r s$ pela equação (2.14), enquanto que a equação (2.8) é usada em substituição à Δr_i e Δs_i . Por fim, a equação (2.12) é usada para substituir Δr e Δs , de forma que

$$\begin{aligned} -\text{sen } \theta \Delta\theta &= \frac{1}{r s} (r_i \Delta s_i + s_i \Delta r_i) - \frac{1}{r s} \left(\frac{r_i s_i}{r s} \right) (r \Delta s + s \Delta r) = \\ &= \frac{1}{r s} \left[(r_i \varepsilon_{ij} s_j + s_i \varepsilon_{ij} r_j) - \cos\theta \left(\frac{r s_i s_j}{s} \varepsilon_{ij} + \frac{s r_i r_j}{r} \varepsilon_{ij} \right) \right] = \\ &= \left[\frac{r_i s_j + s_i r_j}{r s} - \frac{\cos\theta}{r s} \left(\frac{r^2 s_i s_j + s^2 r_i r_j}{r s} \right) \right] \varepsilon_{ij}. \end{aligned} \quad (2.16)$$

Assim, chegamos à equação

$$\Delta\theta = \frac{1}{\text{sen } \theta} \left[-\frac{r_i s_j + s_i r_j}{r s} + \cos\theta \left(\frac{r^2 s_i s_j + s^2 r_i r_j}{(r s)^2} \right) \right] \varepsilon_{ij}, \quad (2.17)$$

que dá a mudança no ângulo entre dois vetores \vec{r} e \vec{s} quaisquer, em função da tensão ε_{ij} .

i) Sendo α o ângulo entre \vec{b} e \vec{c} e usando a equação acima, temos que

$$\Delta\alpha = \frac{1}{\text{sen } \alpha} \left[-\frac{b_i c_j + c_i b_j}{b c} + \cos\alpha \left\{ \frac{b^2 c_i c_j + c^2 b_i b_j}{(b c)^2} \right\} \right] \varepsilon_{ij}. \quad (2.18)$$

ii) Outra equação é obtida considerando β o ângulo entre \vec{a} e \vec{c}

$$\Delta\beta = \frac{l}{\text{sen}\beta} \left[-\frac{a_i c_j + c_i a_j}{ac} + \cos\beta \left\{ \frac{a^2 c_i c_j + c^2 a_i a_j}{(ac)^2} \right\} \right] \varepsilon_{ij}. \quad (2.19)$$

iii) Finalmente, sendo γ o ângulo entre \vec{a} e \vec{b} , chegamos a

$$\Delta\gamma = \frac{l}{\text{sen}\gamma} \left[-\frac{a_i b_j + b_i a_j}{ab} + \cos\gamma \left\{ \frac{a^2 b_i b_j + b^2 a_i a_j}{(ab)^2} \right\} \right] \varepsilon_{ij}. \quad (2.20)$$

Até aqui, as equações (2.12), (2.18), (2.19) e (2.20) são gerais e podem ser utilizadas para obter mudanças em qualquer um dos seis parâmetros (a , b , c , α , β e γ) que definem qualquer célula unitária cristalina. As equações finais entretanto, devem ser especificadas para os casos de particular interesse. Neste trabalho, iremos derivar expressões para um sistema cristalino monoclinico (MBANP) e para um sistema com simetria ortorrômbica (mNA).

2.2.1. ANÁLISE PARA O MBANP.

Para o caso específico de um cristal monoclinico, se o referencial ortogonal for tomado como sendo o dos três eixos piezoelétricos \vec{a}^* , \vec{b} e \vec{c} discutidos no item anterior, os vetores \vec{a} , \vec{b} e \vec{c} que representam os eixos cristalográficos, podem ser escritos nesse referencial como:

$$\begin{aligned} \vec{a} &= (a_x, a_y, a_z) = (a \text{ sen}\beta, 0, a \text{ cos}\beta), \\ \vec{b} &= (0, b, 0) \\ \vec{c} &= (0, 0, c). \end{aligned} \quad (2.21)$$

e

(a) Mudança no comprimento dos vetores \vec{a} , \vec{b} e \vec{c} que definem a célula unitária.

As mudanças no tamanho dos vetores são obtidas aplicando-se a equação (2.12) separadamente a cada um deles.

$$\begin{aligned} \Delta a = & \frac{a_x a_x}{a} \varepsilon_{xx} + \frac{a_x a_y}{a} \varepsilon_{xy} + \frac{a_x a_z}{a} \varepsilon_{xz} + \\ & + \frac{a_y a_x}{a} \varepsilon_{yx} + \frac{a_y a_y}{a} \varepsilon_{yy} + \frac{a_y a_z}{a} \varepsilon_{yz} + \\ & + \frac{a_z a_x}{a} \varepsilon_{zx} + \frac{a_z a_y}{a} \varepsilon_{zy} + \frac{a_z a_z}{a} \varepsilon_{zz}. \end{aligned} \quad (2.22)$$

Usando agora, as relações (2.21) que definem o vetor \bar{a} , chegamos à:

$$\frac{\Delta a}{a} = \text{sen}^2 \beta \varepsilon_{xx} + \text{sen}(2\beta) \varepsilon_{xz} + \text{cos}^2 \beta \varepsilon_{zz}. \quad (2.23)$$

Fica fácil agora, usando $\bar{b} = (0, b, 0)$ e $\bar{c} = (0, 0, c)$, perceber que

$$\frac{\Delta b}{b} = \varepsilon_{yy}, \quad (2.24)$$

e

$$\frac{\Delta c}{c} = \varepsilon_{zz}. \quad (2.25)$$

(b) Mudança nos ângulos α , β e γ da célula unitária.

i) Para um sistema com simetria monoclinica, $\alpha = 90^\circ$, de forma que a equação (2.18) se torna

$$\Delta \alpha = \left[-\frac{b_i c_j + c_i b_j}{bc} \right] \varepsilon_{ij}, \quad (2.26)$$

e ainda, como $b_x = b_z = c_x = c_y = 0$,

$$\Delta\alpha = -\frac{b_y c_z + c_y b_z}{bc} \varepsilon_{yz}. \quad (2.27)$$

Substituindo os valores $b_y = b$ e $c_z = c$, a expressão que dá a mudança no ângulo α , é

$$-\frac{1}{2}\Delta\alpha = \varepsilon_{yz}. \quad (2.28)$$

ii) Considerando $\gamma = 90^\circ$ e os valores de a_x , a_z e b_y dados em (2.21), temos

$$\begin{aligned} \Delta\gamma &= \left[-\frac{a_i b_j + b_i a_j}{ab} \right] \varepsilon_{ij} = \\ &= -\frac{a_x b_y}{ab} \varepsilon_{xy} - \frac{b_y a_x}{ab} \varepsilon_{yx} - \frac{a_z b_y}{ab} \varepsilon_{zy} - \frac{b_y a_z}{ab} \varepsilon_{yz} = \\ &= -2[\text{sen}\beta \varepsilon_{xy} + \text{cos}\beta \varepsilon_{yz}], \end{aligned} \quad (2.29)$$

ou seja,

$$-\frac{1}{2}\Delta\gamma = \varepsilon_{xy} \cdot \text{sen}\beta + \varepsilon_{yz} \cdot \text{cos}\beta. \quad (2.30)$$

iii) Para $\beta \neq 90^\circ$, $\vec{a} = (a_x, 0, a_z)$ e $\vec{c} = (0, 0, c_z)$, o que sobra da equação (2.19) é

$$\begin{aligned} \Delta\beta &= \frac{1}{\text{sen}\beta} \left[\text{cos}\beta \frac{a^2 c^2 \text{sen}^2 \beta}{(ac)^2} \right] \varepsilon_{xx} + \\ &+ \frac{1}{\text{sen}\beta} [-2 \text{sen}\beta + 2 \text{cos}\beta \text{sen}\beta \text{cos}\beta] \varepsilon_{xz} + \end{aligned}$$

$$+ \frac{1}{\sin\beta} \left[-2 \cos\beta + \cos\beta (1 + \cos^2\beta) \right] \cdot \varepsilon_{zz}. \quad (2.31)$$

Rearranjando os termos,

$$\begin{aligned} \Delta\beta &= \varepsilon_{xx} \sin\beta \cos\beta + 2 \varepsilon_{xz} (-1 + \cos^2\beta) + \frac{\cos\beta}{\sin\beta} \varepsilon_{zz} (-1 + \cos^2\beta) = \\ &= \frac{1}{2} \varepsilon_{xx} \sin(2\beta) - 2 \varepsilon_{xz} \sin^2\beta - \frac{1}{2} \varepsilon_{zz} \sin\beta \cos\beta, \end{aligned} \quad (2.32)$$

levando à,

$$\Delta\beta = \frac{1}{2} (\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{zz}) \sin(2\beta) - 2 \varepsilon_{xz} \sin^2\beta. \quad (2.33)$$

2.2.2. ANÁLISE PARA O mNA.

Para um cristal ortorrômbico, os três vetores \vec{a} , \vec{b} e \vec{c} que definem a célula unitária cristalina, são ortogonais e podem ser escritos como:

$$\begin{aligned} \vec{a} &= (a_x, a_y, a_z) = (a, 0, 0), \\ \vec{b} &= (0, b, 0), \text{ e} \\ \vec{c} &= (0, 0, c). \end{aligned} \quad (2.33)$$

(a) Mudança no comprimento dos vetores \vec{a} , \vec{b} e \vec{c} que definem a célula unitária.

Da mesma forma que para o MBANP, usando a equação (2.12) obtemos:

$$\frac{\Delta a}{a} = \varepsilon_{xx}, \quad (2.34)$$

$$\frac{\Delta b}{b} = \varepsilon_{yy}, \quad (2.35)$$

$$e \quad \frac{\Delta c}{c} = \varepsilon_{zz}. \quad (2.36)$$

(b) Mudança nos ângulos α , β e γ da célula unitária.

Todos os ângulos são iguais à 90° , o que simplifica bastante as equações. Os resultados são facilmente obtidos:

$$-\frac{1}{2}\Delta\alpha = \varepsilon_{yz}, \quad (2.37)$$

$$-\frac{1}{2}\Delta\beta = \varepsilon_{xz}, \quad (2.38)$$

e

$$-\frac{1}{2}\Delta\gamma = \varepsilon_{xy}. \quad (2.39)$$

2.2.3. RELAÇÕES ENTRE DEFORMAÇÕES INDUZIDAS, CAMPO ELÉTRICO E COEFICIENTES PIEZOELÉTRICOS.

Agora, já podemos relacionar a deformação da célula unitária cristalina com os coeficientes piezoelétricos para cada material em estudo, com o auxílio da equação (2.2).

(a) Para o MBANP, escrevendo a equação (2.2) na forma matricial transposta [23, pg. 155], temos que

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ 2\varepsilon_{yz} \\ 2\varepsilon_{xz} \\ 2\varepsilon_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & d_{21} & 0 \\ 0 & d_{22} & 0 \\ 0 & d_{23} & 0 \\ d_{14} & 0 & d_{34} \\ 0 & d_{25} & 0 \\ d_{16} & 0 & d_{36} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix}. \quad (2.40)$$

Caso I: Para o caso de um campo elétrico aplicado paralelo ao eixo \vec{b} , $\vec{E} = (0, E_y, 0)$, as únicas componentes diferentes de zero serão:

$$\varepsilon_{xx} = d_{21} E_y,$$

$$\varepsilon_{yy} = d_{22} E_y,$$

$$\varepsilon_{zz} = d_{23} E_y,$$

e

$$\varepsilon_{xz} = (1/2) d_{25} E_y. \quad (2.41)$$

Portanto, usando as equações (2.23), (2.24), (2.25) e (2.33), obtemos

$$\frac{1}{E_y} \frac{\Delta a}{a} = d_{21} \sin^2 \beta + d_{23} \cos^2 \beta + \frac{1}{2} d_{25} \sin(2\beta), \quad (2.42)$$

$$\frac{1}{E_y} \frac{\Delta b}{b} = d_{22}, \quad (2.43)$$

$$\frac{1}{E_y} \frac{\Delta c}{c} = d_{23}, \quad (2.44)$$

e

$$\frac{1}{E_y} \Delta \beta = \frac{1}{2} \sin(2\beta) (d_{21} - d_{23}) - \sin^2(\beta) d_{25}. \quad (2.45)$$

Os ângulos α and γ não mudam com a aplicação do campo na direção \vec{b} . O sistema de equações (2.42), (2.43), (2.44) e (2.45) pode, em princípio, ser resolvido para os coeficientes d_{21} , d_{22} , d_{23} e d_{25} . O coeficiente d_{22} pode ser determinado diretamente a partir da mudança em b , enquanto que d_{23} é determinado a partir das variações no parâmetro de rede c .

Caso 2: Se o campo elétrico for agora aplicado perpendicular ao eixo \vec{b} , $\vec{E} = (E_x, 0, E_z)$, as únicas componentes do tensor tensão diferentes de zero, a partir da equação (2.40), serão:

$$\varepsilon_{yz} = \frac{1}{2} (d_{14} E_x + d_{34} E_z), \quad (2.46)$$

e

$$\varepsilon_{xy} = \frac{1}{2} (d_{16} E_x + d_{36} E_z). \quad (2.47)$$

Neste caso, $\Delta a = \Delta b = \Delta c = \Delta \beta = 0$, mas os ângulos α e γ não mais serão 90° , de forma que a rede monoclinica é distorcida em uma nova rede triclinica, com simetria mais baixa. Usando as equações (2.28) e (2.30), encontramos que

$$-\Delta\alpha = d_{14} E_x + d_{34} E_z, \quad (2.48)$$

e

$$-\Delta\gamma = (d_{14} \cos\beta + d_{16} \sin\beta) E_x + (d_{34} \cos\beta + d_{36} \sin\beta) E_z. \quad (2.49)$$

Se, por exemplo, o campo for aplicado ao longo do eixo \vec{a}^* , $\vec{E} = (E_x, 0, 0)$, então os coeficientes d_{14} e d_{16} poderão ser determinados. Um terceiro experimento, com $\vec{E} = (0, 0, E_z)$, permitirá a determinação dos dois coeficientes que faltam.

(b) Para o **mNA**, ortorrômbico, grupo pontual $mm2$, o tensor piezoelétrico escrito na forma matricial transposta é

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ 2\varepsilon_{yz} \\ 2\varepsilon_{xz} \\ 2\varepsilon_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & d_{31} \\ 0 & 0 & d_{32} \\ 0 & 0 & d_{33} \\ 0 & d_{24} & 0 \\ d_{15} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix}. \quad (2.50)$$

Caso 1: Campo elétrico aplicado paralelo ao eixo \vec{c} , $\vec{E} = (0, 0, E_z)$, o resultado é imediato e indica a possibilidade de determinação de três coeficientes: d_{31} , d_{32} e d_{33} , a partir das equações

$$\Delta a/a = \epsilon_{xx} = d_{31} E_z, \quad (2.51)$$

$$\Delta b/b = \epsilon_{yy} = d_{32} E_z, \quad (2.52)$$

e

$$\Delta c/c = \epsilon_{zz} = d_{33} E_z. \quad (2.53)$$

Para o campo aplicado nesta direção, a simetria do cristal não permite mudanças nos ângulos que definem a célula unitária, como indicam as equações (2.34) até (2.38), de forma que nenhuma transição de fase estrutural ocorre com o material. O coeficiente d_{24} pode ser determinado a partir das mudanças no ângulo α , quando o campo é aplicado na direção $\vec{b} \equiv [010]$. Para a determinação de d_{15} é preciso a aplicação de um campo ao longo do eixo $\vec{a} \equiv [100]$. Nenhum campo elétrico irá produzir mudanças no ângulo γ para este material.

As relações entre deformações da célula unitária, campo elétrico e coeficientes piezoelétricos foram derivadas para os materiais em estudo neste trabalho, mas podem ser utilizadas para quaisquer materiais com simetria ortorrômbica – grupo pontual $mm2$, e monoclinica – grupo pontual 2. O que falta agora, é derivar expressões que relacionem as deformações induzidas com mudanças nas posições dos picos de difração de raios-X. Isto será feito no próximo capítulo.

2.3. REFERÊNCIAS DO CAPÍTULO 2.

[2.1] J. F. Nye in: “*Physical Properties of Crystals*”, Oxford Science Publications (Clarendon Press, Oxford, 1957 – Reimpressão de 1995).

[2.2] W. Voigt, Gött. Nachr. **87**, (1910). Lehrbuch der Kristallphysik, 1st edition (reimpresso em 1928 com um apêndice adicional), Leipzig: Teubner.

[2.3] “*Standards on Piezoelectric Crystals*” – Report published by the Institute of Radio Engineers, USA, 1949, **37**, 1378-1395.

[2.4] “*IEEE Standard on Piezoelectricity*” (1978). IEEE Std. 176-1978. Institute of Electrical and Electronic Engineers, New York, USA.

CAPÍTULO 3

DIFRAÇÃO MÚLTIPLA DE RAIOS-X

Neste capítulo, a apresentação do fenômeno de difração múltipla é feita de maneira a mostrar que a técnica tem sensibilidade para detectar pequenas deformações em qualquer um dos parâmetros que definem a célula unitária cristalina. É apresentado também, um programa de ajuste de picos de DM, correspondente ao caso de três feixes de superfície, que fornece o valor da largura mosaico superficial a partir do ajuste com os resultados experimentais. Ainda, a partir da função que dá a posição angular $(\phi^{hkl} \pm \phi_o)$ de qualquer pico secundário hkl no diagrama Renninger, são desenvolvidas expressões, que relacionam as mudanças nas posições desses picos secundários com mudanças nos parâmetros de rede, para dois sistemas cristalinos: ortorrômbico e monoclinico. Finalmente, essas expressões são relacionadas aos coeficientes piezoelétricos, completando assim, a parte teórica deste trabalho.

Entender o fenômeno de difração múltipla (DM) de raios-X é razoavelmente simples. Para isto, precisamos conhecer dois ou três conceitos apenas. O primeiro deles é a bem conhecida Lei de Bragg, que pode ser escrita como:

$$\lambda = 2 d \text{ sen}(\theta), \quad (3.1)$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d é o espaçamento entre os planos cristalográficos de uma amostra e θ é o ângulo que o feixe incidente faz com o conjunto de planos escolhidos.

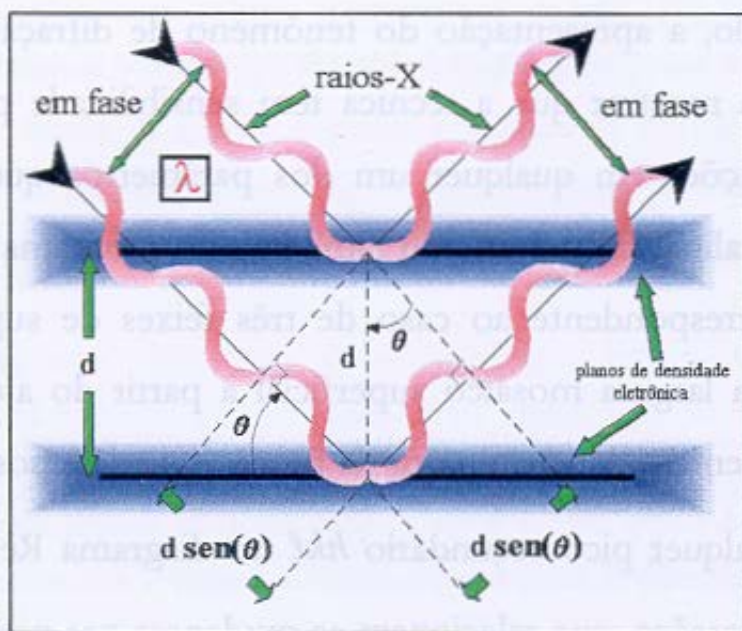


Figura 3.1: Lei de Bragg. Diferença de caminho deve ser número inteiro de comprimentos de onda λ .

O que essa lei diz é que, dois raios irão interferir construtivamente se a diferença de caminho entre eles for um número inteiro de comprimentos de onda, como mostra a figura 3.1. É importante notar aqui que a lei não diz como os planos cristalográficos devem estar dispostos no interior do cristal, isto é, interferência construtiva irá ocorrer independente da orientação dos planos em relação ao feixe incidente, o que importa apenas é que a diferença de caminho seja um

número inteiro do comprimento de onda. Na figura 3.2, planos cristalinos quaisquer, 01, 02 e 21 são representados e podem satisfazer a lei de Bragg enquanto que ω , θ_{02} e θ_{21} são os ângulos de Bragg para os referidos planos, respectivamente.

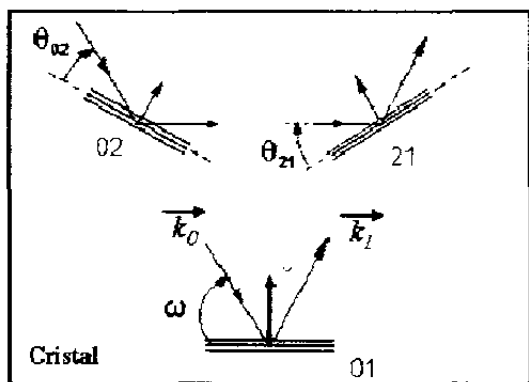


Figura 3.2: Possíveis orientações de planos, no interior de uma amostra monocristalina, que podem satisfazer a Lei de Bragg.

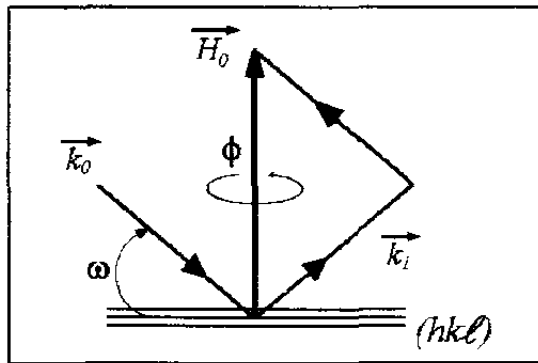


Figura 3.3: Alinhamento da amostra para experimentos de difração múltipla implica em posicionar a amostra de tal forma que os vetores \vec{k}_0 , \vec{k}_1 e \vec{H}_0 estarão sempre no mesmo plano durante uma rotação de 360° no ângulo ϕ .

Um outro conceito importante para o entendimento da DM é o que podemos chamar de *alinhamento da amostra*. Escolhido um conjunto de planos qualquer, por exemplo, os planos 01 da figura 3.2 acima, alinhar a amostra significa colocar no mesmo plano os vetores $\vec{k}_0 \equiv$ vetor de onda incidente, $\vec{k}_1 \equiv$ vetor de onda difratado e $\vec{H}_0 \equiv$ vetor normal aos planos escolhidos, de forma a satisfazer a relação

$$-\vec{k}_0 + \vec{k}_1 = \vec{H}_0, \quad (3.2)$$

como indicado na figura 3.3.

Na verdade, essa é uma outra formulação da Lei de Bragg, proposta por Laue [3.1]. Para o fenômeno de DM entretanto, queremos que a relação (3.2) acima permaneça válida durante uma rotação de 360° em torno ao vetor normal \vec{H} . Assim, quando a relação $-\vec{k}_0 + \vec{k}_1 = \vec{H}_0$ for válida para $0 \leq \phi \leq 360^\circ$, onde ϕ é o ângulo de rotação, diremos que a amostra está alinhada. Finalmente,

é importante lembrar que a intensidade difratada por um conjunto de planos (h, k, ℓ) de um cristal mosaico é proporcional ao módulo ao quadrado do fator de estrutura, $I_{\text{difratada}} \propto |F_{hkl}|^2$.

A situação então é a seguinte: escolhemos um conjunto de planos (h_p, k_p, ℓ_p) , que chamaremos primários (no caso, os planos 01 da figura 3.2), alinhamos esses planos de forma a que a relação (3.2) se verifique durante uma rotação de 360° e monitoramos a intensidade difratada por esses planos (h_p, k_p, ℓ_p) em função do ângulo de rotação ϕ . Como a intensidade difratada é proporcional ao fator de estrutura, o que deveríamos obter ao realizar tal experimento é que ela seria constante durante a rotação, como mostra a figura 3.4 abaixo. Antes porém, algumas observações importantes são necessárias: *i)* durante todo o experimento, o que se monitora é a intensidade difratada pelos planos primários, *ii)* ao registro das oscilações nesta intensidade difratada, $I_{\text{primária}}$, em função do ângulo de rotação da amostra, dá-se o nome de varredura Renninger [3.2] (diagrama Renninger, Renninger scan, ou ainda, diagrama de difração múltipla), e *iii)* a intensidade difratada pelos planos primários corresponde à linha reta que aparece como linha de base (background) nas figuras 3.5 e 3.6 abaixo.

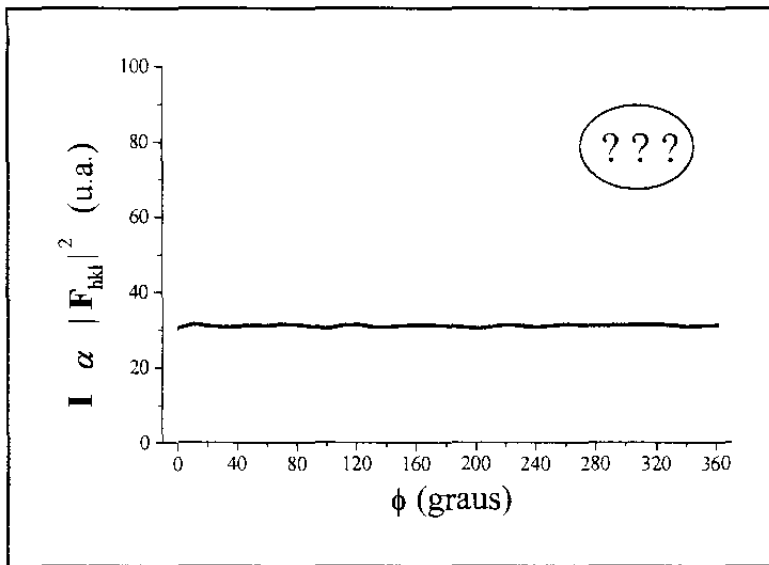


Figura 3.4: Resultado esperado do monitoramento da intensidade primária difratada, por um conjunto de planos (h_p, k_p, ℓ_p) , em função do ângulo de rotação ϕ , varredura Renninger.

Entretanto, os resultados obtidos são bem diferentes do esperado, como pode ser observado nas figuras 3.5 e 3.6.

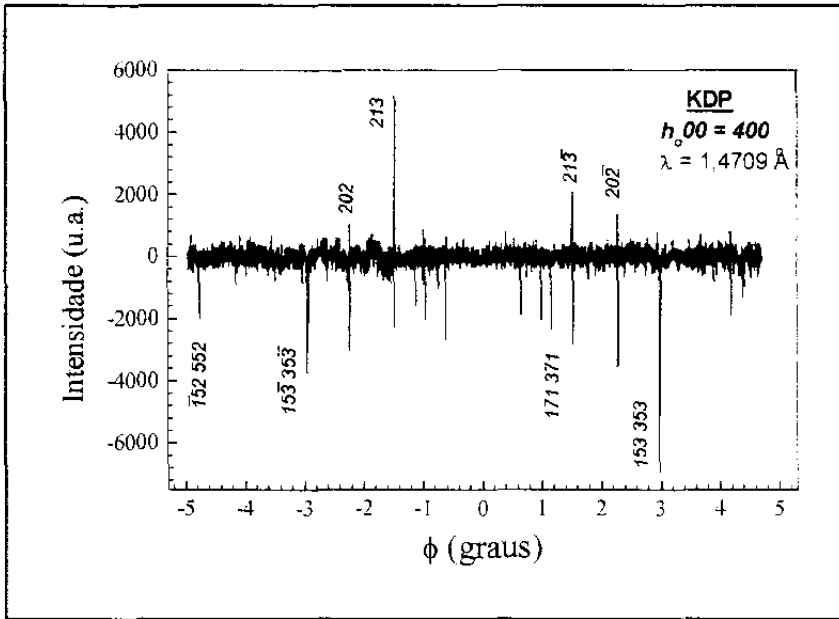


Figura 3.5: Região em torno à posição $\phi = 0^\circ$ da varredura Renninger para o KDP (400). Resultado obtido com radiação síncrotron, $\lambda = 1,4709 \text{ \AA}$.

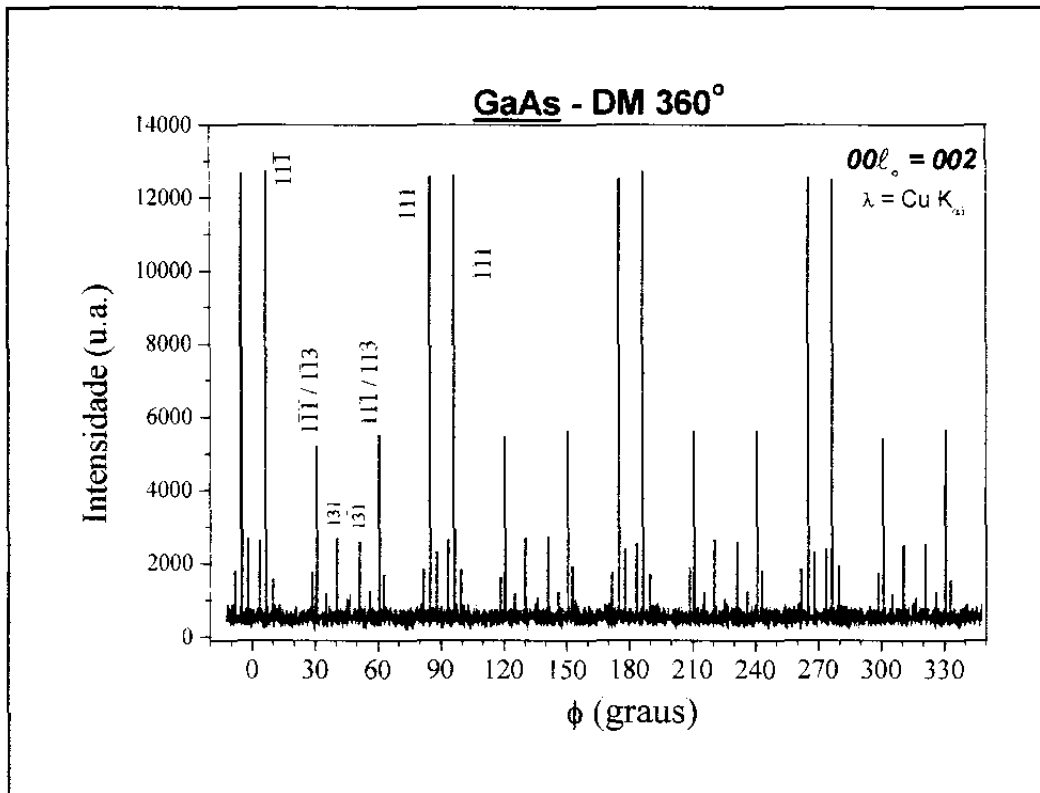


Figura 3.6: Varredura Renninger completa para o GaAs (002) usando $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$.

Para explicar os resultados experimentais obtidos, o modelo propõe que “à medida que giramos a amostra em torno da normal, outros planos irão interceptar o feixe incidente e a lei de Bragg também será satisfeita para estes planos. Desta forma, os feixes difratados por esses conjuntos de planos irão interferir de alguma forma e assim, o monitoramento da intensidade primária em função do ângulo de rotação não mais será uma função constante.” Podemos então, dizer que o fenômeno de difração múltipla ocorre quando um único feixe incidente satisfaz simultaneamente a lei de Bragg para mais de um conjunto de planos da rede cristalina da amostra, como esquematizado na figura 3.7 abaixo.

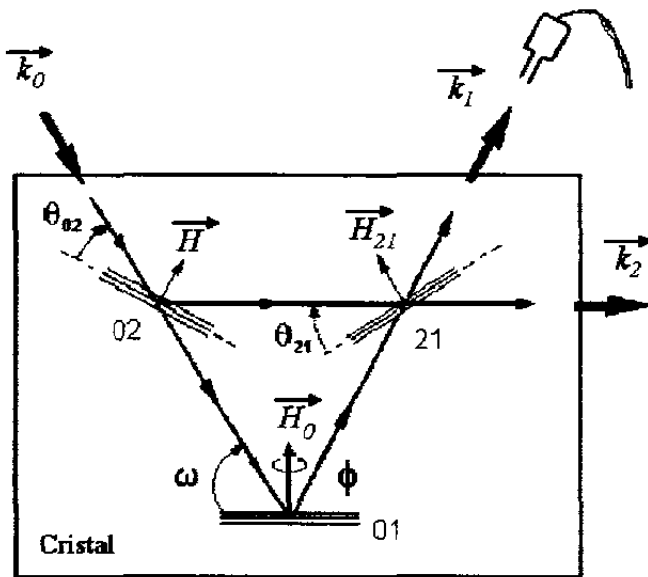


Figura 3.7: Representação de um caso de três feixes do fenômeno de difração múltipla. A Lei de Bragg é satisfeita simultaneamente por 2 conjuntos de planos neste exemplo, 01 e 02. Os planos 21 representam os planos de acoplamento.

Na figura 3.7, \vec{k}_0 indica o feixe incidente, enquanto que \vec{k}_1 representa o feixe primário e \vec{k}_2 , o feixe secundário. ω é o ângulo de Bragg para os planos primários 01, θ_{02} é o ângulo de Bragg para os planos secundários, 02, e θ_{21} é o ângulo para os planos chamados de *acoplamento*. \vec{H}_0 é o vetor normal aos planos primários, \vec{H} é o vetor normal aos planos secundários, e \vec{H}_{21} é o vetor normal aos planos de acoplamento. Então, a interação entre as intensidades das reflexões primária (h_p, k_p, l_p) e das várias secundárias (h_s, k_s, l_s) é estabelecida através das reflexões de acoplamento ($h_p-h_s, k_p-k_s, l_p-l_s$). Das figuras 3.5 e 3.6, é possível observar que estas interações

podem gerar oscilações (variações) na intensidade primária positivas (Umweganregung), ou negativas (Aufhellung), dependendo se as fases associadas com a interação entre o feixe primário e os vários secundários interferirem construtiva ou destrutivamente [3.3]. Também daquelas figuras, é possível observar espelhos de simetria que são fundamentais na indexação dos picos que aparecem no diagrama. Esses espelhos aparecem devido à simetria do eixo cristalográfico escolhido como primário e também à entrada e saída dos nós na esfera de Ewald. Ainda nas figuras 3.5 e 3.6, alguns picos aparecem *indexados*, isto é, os índices que aparecem associados aos picos indicam as posições das reflexões secundárias que estão difratando simultaneamente com a reflexão primária. Assim, a indexação do diagrama de difração múltipla, permite que selecionemos os picos correspondentes às direções nas quais esperamos que ocorram mudanças, devido à aplicação de um efeito externo, como discutido no capítulo 2.

3.1. LARGURA MOSAICO NO PLANO DA SUPERFÍCIE.

Casos de extrema assimetria na difração múltipla de raios-X são de grande interesse, particularmente quando os feixes secundários são difratados paralelos aos planos primários, como é o caso do feixe \vec{k}_2 da figura 3.7. Esses feixes são chamados de feixes secundários de superfície, ou Bragg-superfície (BS), e transportam informações sobre a superfície das amostras [3.4] ou mesmo sobre as interfaces em estruturas heteroepitaxiais [3.5]. A referência 3.5 descreve um programa de computador, baseado na teoria de difração múltipla de raios-X para cristais mosaicos, e que será utilizado neste trabalho para a determinação precisa da largura mosaico η , através do ajuste no perfil dos picos BS de difração múltipla. O programa foi desenvolvido supondo que as desorientações dos blocos mosaicos no cristal são descritas por uma distribuição Gaussiana e isotrópica [3.6]. A partir daí, foi utilizada a expressão (3.3) para reproduzir o pico de difração múltipla

$$P_{DM} = (Q_{DM} - Q_P) \exp\left[\frac{-(\Delta\theta_{02})^2}{2\eta^2}\right] \exp\left[\frac{-(\Delta\theta_{21})^2}{2\eta^2}\right] + Q_P. \quad (3.3)$$

Nesta expressão, a primeira exponencial representa o número de blocos mosaicos contribuindo para a transferência de potência do feixe incidente para o feixe secundário, e a segunda, relaciona agora os blocos mosaicos que contribuem para a troca de potência entre os feixes secundário e primário. Q_{DM} é a intensidade de pico na condição exata de difração múltipla, e Q_P é a intensidade da reflexão primária, fora da condição de difração múltipla. Os valores de Q_{DM} e Q_P são obtidos diretamente a partir dos diagramas experimentais. Na condição exata de difração múltipla, os ângulos ω (ou θ_{01}), θ_{02} e θ_{21} , mostrados na figura 3.7, são os ângulos de Bragg das reflexões primária, secundária e de acoplamento, respectivamente. $\Delta\theta_{ij}$ é então, o desvio angular a partir da condição de difração múltipla para a reflexão com vetor recíproco \vec{H}_{ij} . Esses desvios são calculados a partir da equação (3.4) abaixo, onde a direção do feixe secundário é dada por $\vec{k}_2 = \vec{H}_{02} + \vec{k}_o$ [3.5]

$$\Delta\theta_{ij} = \arcsen \left(-\lambda \frac{\vec{k}_i \cdot \vec{H}_{ij}}{|\vec{H}_{ij}|} \right) - \theta_{ij}^B. \quad (3.4)$$

Desta equação, obtém-se a dependência de $\Delta\theta_{02}$ e $\Delta\theta_{01}$ com a direção do feixe incidente. Neste programa, nenhuma aproximação é feita no cálculo do desvio angular $\Delta\theta_{ij}$ e portanto, não é considerado o fator geométrico K_{ij} , uma vez que este fator só aparece, quando os desvios das condições de Bragg para as reflexões envolvidas na difração múltipla, são derivados (em primeira ordem) em função do ângulo de rotação ϕ . Finalmente, na expressão (3.3) o desvio padrão da distribuição Gaussiana (largura mosaico, η) está relacionado com a perfeição cristalina na direção paralela à superfície, pois essa largura mosaico vai medir em última análise, as desorientações dos blocos em torno da normal à superfície, isto é, no próprio plano da superfície.

Os dados de entrada para o programa são os seguintes: *i*) valores de Q_{DM} e Q_P obtidos a partir das varreduras experimentais, *ii*) parâmetros da célula unitária do cristal, *iii*) índices de Miller para as reflexões primária e secundárias, *iv*) comprimento de onda e divergência da radiação incidente, *vi*) ângulo de incidência, ω , e *vii*) passo utilizado na varredura experimental.

A partir da concordância entre o pico calculado e o experimental obtida do programa, é possível determinar os valores da largura mosaico (η), através do ajuste no perfil do pico de difração múltipla. Para garantir um bom ajuste, o programa calcula o fator de confiança R , definido como

$$R = 100 \frac{\sum I_{\text{exp}} |I_{\text{calc}} - I_{\text{exp}}|}{\sum I_{\text{exp}}^2} (\%). \quad (3.5)$$

Ou seja, o programa calcula a diferença ponto a ponto entre a intensidade medida e a ajustada, I_{exp} é o valor da intensidade experimental e I_{calc} representa a intensidade a partir do programa de simulação.

3.2. DIFRAÇÃO MÚLTIPLA COM RADIAÇÃO SÍNCROTRON.

A radiação síncrotron oferece grandes vantagens sobre as fontes convencionais de raios-X para estudos com difração múltipla, dentre as quais pode-se destacar: *i)* alta intensidade, podendo-se analisar reflexões fracas que dificilmente aparecem em experimentos com radiação convencional; *ii)* geometria de feixe paralelo, que permite alta resolução na discriminação da forma intrínseca dos picos de difração; *iii)* grande dimensão do feixe paralelo, que pode permitir topografia usando difração múltipla com alta resolução, e *iv)* dispersão no comprimento de onda, que oferece a possibilidade de sintonização de impurezas por dispersão anômala, e mesmo de controlar a absorção na superfície de amostras, por sintonização da profundidade de penetração do feixe, ajustando-o entre os limites de raios-X duros e moles. Devido a estas vantagens, a difração múltipla com radiação síncrotron tem sido usada no estudo de materiais semicondutores [3.7 – 3.11], materiais inorgânicos [3.12] e recentemente, em materiais orgânicos [3.13].

3.3. POSIÇÃO DOS PICOS DE DIFRAÇÃO MÚLTIPLA EM UM DIAGRAMA RENNINGER.

A posição, no diagrama Renninger, de um pico de difração correspondente a um plano (hkl) qualquer, para um comprimento de onda fixo, pode ser determinada em termos de um ângulo $\beta = \phi \pm \phi_0$ (o sinal \pm corresponde à entrada e saída do nó secundário recíproco na esfera de

Ewald), onde ϕ_o é o ângulo entre o vetor secundário e o plano de incidência primário, medido no plano equatorial da esfera de Ewald [3.14]. Esta posição angular é dada por:

$$\cos(\phi^{hkl} \pm \phi_o) = \frac{1}{2} \frac{(H^2 - \vec{H} \cdot \vec{H}_o)}{\sqrt{\frac{1}{\lambda^2} - \frac{H_o^2}{4}} \sqrt{H^2 - H_p^2}}, \quad (3.6)$$

onde \vec{H}_o é o vetor primário, \vec{H} é o vetor secundário, $\vec{H}_p = (\vec{H} \cdot \vec{H}_o) (\vec{H}_o / H_o^2)$ e λ é o comprimento de onda da radiação incidente.

Um vetor qualquer \vec{H}_{hkl} da rede recíproca, para qualquer sistema cristalino, pode ser escrito como

$$\vec{H}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*, \quad (3.7)$$

onde

$$\vec{a}^* = \frac{1}{V} (\vec{b} \times \vec{c}), \quad (3.8)$$

$$\vec{b}^* = \frac{1}{V} (\vec{c} \times \vec{a}), \quad (3.9)$$

e

$$\vec{c}^* = \frac{1}{V} (\vec{a} \times \vec{b}). \quad (3.10)$$

são vetores recíprocos e V é o volume da célula unitária cristalina. Portanto, qualquer vetor recíproco é função dos parâmetros de rede que definem a célula unitária ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$). Logo, a equação (3.3) acima também será função desses mesmos parâmetros,

$$\cos(\phi^{hkl} \pm \phi_o) = f(a, b, c, \alpha, \beta, \gamma). \quad (3.11)$$

Assim, se procuramos por variações nestes parâmetros, devemos diferenciar a equação acima,

$$-\operatorname{sen}(\phi^{hkl} \pm \phi_o) \Delta(\phi^{hkl} \pm \phi_o) = \frac{\partial f}{\partial a} \Delta a + \frac{\partial f}{\partial b} \Delta b + \frac{\partial f}{\partial c} \Delta c + \frac{\partial f}{\partial \alpha} \Delta \alpha + \frac{\partial f}{\partial \beta} \Delta \beta + \frac{\partial f}{\partial \gamma} \Delta \gamma, \quad (3.12)$$

e encontrar os coeficientes $\frac{\partial f}{\partial a}, \frac{\partial f}{\partial b} \dots \frac{\partial f}{\partial \gamma}$. Para isto, é preciso escrever explicitamente a função $f(a, b, c, \alpha, \beta, \gamma)$ para cada sistema cristalino de interesse.

3.3.1. POSIÇÃO DOS PICOS DE DIFRAÇÃO MÚLTIPLA PARA O mNA.

Como mNA é ortorrômbico, os vetores \vec{H}_o , \vec{H} e \vec{H}_p , para qualquer reflexão secundária hkl , são escritos como

$$\vec{H}_o = \frac{h_o}{a} \hat{a} + \frac{k_o}{b} \hat{b} + \frac{l_o}{c} \hat{c}, \quad (3.13)$$

$$\vec{H} = \frac{h}{a} \hat{a} + \frac{k}{b} \hat{b} + \frac{l}{c} \hat{c}, \quad (3.14)$$

e

$$\vec{H}_p = (\vec{H} \cdot \vec{H}_o) (\vec{H}_o / H_o^2). \quad (3.15)$$

Neste caso, a simetria do cristal faz com que a posição dos picos de difração seja função apenas dos três parâmetros de rede a, b e c , sem depender explicitamente dos ângulos α, β , e γ . Podemos então, escrever

$$\cos(\phi^{hkl} \pm \phi_o) = f(a, b, c), \quad (3.16)$$

de forma que, diferenciando a equação acima, mudanças nas posições angulares dos picos de difração múltipla podem ser escritas em termos das mudanças fracionais induzidas nos parâmetros de rede

$$-\operatorname{sen}\left(\phi^{hkl} \pm \phi_o\right) \Delta\left(\phi^{hkl} \pm \phi_o\right)=\frac{\partial f}{\partial a} \Delta a+\frac{\partial f}{\partial b} \Delta b+\frac{\partial f}{\partial c} \Delta c . \quad (3.17)$$

Para o mNA, escolhendo como reflexão primária uma reflexão do tipo $0k_o0$, com $k_o = 14$, e tomando $h00$ como reflexão secundária, a magnitude dos vetores \bar{H}_o , \bar{H} e \bar{H}_p definidos no espaço recíproco, tornam-se $H_o = k_o/b$, $H = h/a$ e $H_p = 0$, e a equação (3.6) reduz-se a:

$$\cos\left(\phi^{h00} \pm \phi_o\right)=\frac{b}{a} \frac{h \lambda}{\sqrt{4 b^2-\lambda^2 k_o^2}} . \quad (3.18)$$

(Equações mais gerais, que dão a posição de qualquer pico secundário hkl , com uma reflexão primária do tipo $0 k_o 0$, serão apresentadas no Apêndice 1). Como a reflexão secundária $h00$ transporta informações sobre a direção cristalográfica $\bar{a} \equiv [100]$, ao diferenciarmos a equação (3.18) iremos obter

$$\frac{\Delta a}{a}=\tan\left(\phi^{h00} \pm \phi_o\right) \Delta\left(\phi^{h00} \pm \phi_o\right)-\frac{\lambda^2 k_o^2}{4 b^2-\lambda^2 k_o^2} \frac{\Delta b}{b} . \quad (3.19)$$

Escolhendo agora $00l$ como reflexão secundária, chegamos a

$$\cos\left(\phi^{00l} \pm \phi_o\right)=\frac{b}{c} \frac{l \lambda}{\sqrt{4 b^2-\lambda^2 k_o^2}}=f(b, c), \quad (3.20)$$

o que leva a equação que dá a variação no parâmetro de rede c a ser análoga à equação (3.19):

$$\frac{\Delta c}{c} = \tan(\phi^{00\ell} \pm \phi_o) \Delta(\phi^{00\ell} \pm \phi_o) - \frac{\lambda^2 k_o^2}{4b^2 - \lambda^2 k_o^2} \frac{\Delta b}{b}. \quad (3.21)$$

A terceira equação é prontamente obtida diferenciando a Lei de Bragg [equação (3.1)]:

$$\frac{\Delta b}{b} = \frac{\Delta d}{d} = -\cot(\omega_{Bragg}^{0k_o0}) \Delta(\omega_{Bragg}^{0k_o0}). \quad (3.22)$$

Já que a reflexão primária é do tipo $0k_o0$, esta equação dá a variação no parâmetro de rede b .

Assim, as equações (3.19), (3.21) e (3.22) são suficientes para permitir a determinação de mudanças nos três parâmetros de rede a , b e c devido à aplicação de um estímulo externo.

A direção de aplicação do campo elétrico foi escolhida como sendo a direção do eixo polar $\bar{c} \equiv [001]$. Assim, no caso de um cristal ortorrômbico, a simetria do cristal assegura que um campo elétrico aplicado paralelo ao eixo polar não irá introduzir nenhuma mudança nos ângulos que definem a célula unitária, como foi discutido no capítulo 2 – equações (2.34) até (2.38). Com as relações entre deformação, campo elétrico e coeficientes piezoelétricos (2.51), (2.52) e (2.53) derivadas no capítulo anterior, podemos agora relacionar estas grandezas com as mudanças nas posições dos picos de difração utilizando as equações (3.19), (3.21) e (3.22):

$$\frac{\Delta a}{a} = \tan(\phi^{h00} \pm \phi_o) \Delta(\phi^{h00} \pm \phi_o) - \frac{\lambda^2 k_o^2}{4b^2 - \lambda^2 k_o^2} \frac{\Delta b}{b} = \varepsilon_{xx} = d_{31} E_z, \quad (3.23)$$

$$\frac{\Delta b}{b} = -\cot(\omega_{Bragg}^{0k_o0}) \Delta(\omega_{Bragg}^{0k_o0}) = \varepsilon_{yy} = d_{32} E_z, \quad (3.24)$$

e,

$$\frac{\Delta c}{c} = \tan(\phi^{00\ell} \pm \phi_o) \Delta(\phi^{00\ell} \pm \phi_o) - \frac{\lambda^2 k_o^2}{4b^2 - \lambda^2 k_o^2} \frac{\Delta b}{b} = \varepsilon_{zz} = d_{33} E_z. \quad (3.25)$$

Portanto, se determinarmos as mudanças nos parâmetros de rede a , b e c , a partir das variações nas posições dos picos de difração, e fizermos o gráfico dessas mudanças em função do campo elétrico aplicado, as inclinações das curvas fornecerão diretamente o valor dos coeficientes piezoelétricos correspondentes, como indicam as equações acima. Mais uma vez, os resultados não se restringem ao mNA, podendo ser aplicados à qualquer material com simetria ortorrômbica, $mm2$.

3.3.2. POSIÇÃO DOS PICOS DE DIFRAÇÃO MÚLTIPLA PARA O MBANP.

Para o MBANP, a direção de aplicação do campo escolhida foi $\vec{b} = [010]$, de forma que quatro coeficientes piezoelétricos possam ser determinados: d_{21} , d_{22} , d_{25} e d_{23} . Para este material, o ângulo β entre os vetores \vec{a} e \vec{b} da célula unitária é diferente de 90° e portanto o produto escalar entre esses dois vetores não mais será zero, mas dado por

$$\vec{a} \cdot \vec{b} = \vec{b} \cdot \vec{a} = a b \cos\beta . \quad (3.26)$$

Considerando 00ℓ como reflexão primária, os vetores \vec{H}_o , \vec{H} e \vec{H}_p , para qualquer reflexão secundária hkl , são escritos como

$$\vec{H}_o = \frac{\ell}{c} \hat{c}, \quad (3.27)$$

$$\vec{H} = \frac{h}{a \sin\beta} \hat{a} + \frac{k}{b} \hat{b} + \frac{\ell}{c \sin\beta} \hat{c}, \quad (3.28)$$

e

$$\vec{H}_p = \left(\frac{h \cos\beta}{a \sin\beta} + \frac{\ell}{c \sin\beta} \right) \hat{c}, \quad (3.29)$$

de forma que a equação que dá a posição de qualquer pico secundário hkl fica

$$\cos(\phi^{hkl} \pm \phi_o) = \frac{1}{2} \frac{\frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{\ell(\ell - \ell_o)}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{h \ell_o \cos \beta}{a c \sin^2 \beta}}{\sqrt{\frac{1}{\lambda^2} - \frac{\ell_o^2}{4 c^2 \sin^2 \beta}} \sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} - \frac{2 h \ell \cos \beta}{a c \sin^2 \beta}}} = f(a, b, c, \beta). \quad (3.30)$$

Se tomarmos $\beta = 90^\circ$ na equação acima, verificamos facilmente que a equação resultante é a correspondente ao caso ortorrômico, como deveria ser.

Para obter as variações nos quatro parâmetros de rede que caracterizam esse sistema, devemos determinar os coeficientes diferenciais que aparecem na equação

$$-\sin(\phi^{hkl} \pm \phi_o) \Delta(\phi^{hkl} \pm \phi_o) = \frac{\partial f}{\partial a} \Big|_{hkl} \Delta a + \frac{\partial f}{\partial b} \Big|_{hkl} \Delta b + \frac{\partial f}{\partial c} \Big|_{hkl} \Delta c + \frac{\partial f}{\partial \beta} \Big|_{hkl} \Delta \beta. \quad (3.31)$$

Assim, para cada reflexão secundária hkl de interesse, as variações nos parâmetros de rede são dadas por:

i) Reflexão Secundária $h00$:

$$\frac{\Delta a}{a} \left(\frac{\partial f}{\partial a} \Big|_{h00} \right) = \tan(\phi^{h00} \pm \phi_o) \Delta(\phi^{h00} \pm \phi_o) + \frac{\Delta c}{c} \left(\frac{\partial f}{\partial c} \Big|_{h00} \right) + \Delta \beta \left(\frac{\partial f}{\partial \beta} \Big|_{h00} \right) \quad (3.32)$$

(os resultados para os coeficientes diferenciais são mostrados no Apêndice 2).

ii) Reflexão Secundária $0k0$:

$$\frac{\Delta b}{b} \left(\frac{\partial f}{\partial b} \Big|_{0k0} \right) = \tan(\phi^{0k0} \pm \phi_o) \Delta(\phi^{0k0} \pm \phi_o) + \frac{\Delta a}{a} \left(\frac{\partial f}{\partial a} \Big|_{0k0} \right) + \Delta \beta \left(\frac{\partial f}{\partial \beta} \Big|_{0k0} \right). \quad (3.33)$$

iii) Reflexão Secundária $h0\ell$:

Por fim, a última equação obtida a partir da difração múltipla de raios-X é

$$\Delta\beta \left(\frac{\partial f}{\partial \beta} \Big|_{h0\ell} \right) = \tan(\phi^{h0\ell} \pm \phi_o) \Delta(\phi^{h0\ell} \pm \phi_o) + \Delta a \left(\frac{\partial f}{\partial a} \Big|_{h0\ell} \right) + \Delta c \left(\frac{\partial f}{\partial c} \Big|_{h0\ell} \right). \quad (3.34)$$

iv) Reflexão Primária $00\ell_o$:

A quarta equação necessária para a determinação dos coeficientes piezoelétricos, é obtida diferenciando diretamente a Lei de Bragg, $\lambda = 2 d \sin(\omega_{Bragg}^{00\ell_o})$. Quando

$$\frac{1}{d_{00\ell_o}} = \frac{\ell_o}{c \sin \beta}, \quad (3.35)$$

encontramos

$$\frac{\Delta c}{c} = -\cot(\omega_{Bragg}^{00\ell_o}) \Delta(\omega_{Bragg}^{00\ell_o}) - \cot \beta \Delta \beta. \quad (3.36)$$

As quatro equações (3.32), (3.33), (3.34) e (3.36) formam um sistema de equações acopladas, cujas variáveis são também quatro: $\frac{\Delta a}{a}$, $\frac{\Delta b}{b}$, $\frac{\Delta c}{c}$, e $\Delta \beta$. Esse sistema, em princípio, tem solução (ver Apêndice 2), permitindo assim, a determinação das distorções produzidas pelo campo elétrico na célula unitária cristalina. Essas distorções serão determinadas a partir das mudanças das posições dos picos $h00$, $0k0$ e $h0\ell$, no diagrama Renninger, e do pico $00\ell_o$ a partir de curvas de *rocking*. Como discutido no capítulo anterior, as distorções estão relacionadas aos coeficientes piezoelétricos d_{21} , d_{22} , d_{25} e d_{23} , através das equações (2.42) até (2.45), reproduzidas abaixo.

$$\frac{1}{E_y} \frac{\Delta a}{a} = d_{21} \sin^2 \beta + d_{23} \cos^2 \beta + \frac{1}{2} d_{25} \sin(2\beta), \quad (2.42)$$

$$\frac{1}{E_y} \frac{\Delta b}{b} = d_{22}, \quad (2.43)$$

$$\frac{1}{E_y} \frac{\Delta c}{c} = d_{23}, \quad (2.44)$$

e

$$\frac{1}{E_y} \Delta \beta = \frac{1}{2} \sin(2\beta) (d_{21} - d_{23}) - \sin^2(\beta) d_{25}. \quad (2.45)$$

Assim, resolvendo os dois sistemas de equações, os quatro coeficientes piezoelétricos podem, em princípio, ser determinados.

3.4. RESUMO DA PARTE TEÓRICA.

Numa tentativa de “criar um roteiro” para uma melhor visualização do problema e da solução proposta, tentaremos resumir toda a teoria discutida até aqui. No início deste trabalho, o objetivo principal era determinar os coeficientes piezoelétricos a partir das mudanças nas posições dos picos de difração causadas por um campo elétrico externo. Assim, a análise teórica se dividiu nas seguintes etapas:

1) Entender o efeito piezoelétrico como sendo a *“mudança na polarização de um material devido à um efeito externo”*. Como efeito externo, consideramos a aplicação de um campo elétrico, E .

2) A mudança na polarização faz com que tensões internas sejam induzidas no cristal, *via* efeito piezoelétrico inverso. Considerações sobre a direção de aplicação do campo e a direção na qual essas tensões se desenvolvem também foram discutidas.

3) Essas tensões implicam em mudança nos parâmetros de rede que definem a célula unitária cristalina o que, por sua vez, implica em mudança nas posições dos picos de difração.

4) Assim, os coeficientes piezoelétricos teoricamente podem ser determinados a partir das relações das mudanças nas posições dos picos de difração em função do campo elétrico aplicado.

Como uma aplicação, consideramos dois materiais orgânicos bastante distintos: **mNA** – ortorrômbico, grupo pontual $mm2$, e **MBANP** – monoclinico, grupo pontual 2. Para estes materiais, os procedimentos foram:

5) **mNA:**

i) Aplicação de campo paralelo ao eixo polar $\vec{c} \equiv [001]$,

ii) Medida da mudança na posição dos picos $h00$ e $00l$ no diagrama Renninger, e picos $0k_00$ nas curvas de *rocking*,

iii) Obter os valores dos coeficientes $|d_{31}|$, $|d_{32}|$ e $|d_{33}|$, através das inclinações das curvas $\frac{\Delta a}{a} \cdot \text{versus} \cdot E_z$, $\frac{\Delta b}{b} \cdot \text{versus} \cdot E_z$, e $\frac{\Delta c}{c} \cdot \text{versus} \cdot E_z$ correspondentes.

Aqui, é importante notar que o campo elétrico aplicado na direção \vec{c} não induz nenhuma transição de fase estrutural (mudança nos ângulos da célula unitária), como pode ser observado a partir das equações (2.34), (2.35) e (2.36).

6) **MBANP:**

i) Aplicação de campo paralelo ao eixo polar $\vec{b} \equiv [010]$,

ii) Medida da mudança na posição dos picos $h00$, $0k0$ e $00l$ no diagrama Renninger, e picos $00l_0$ nas curvas de *rocking*, resolvendo assim, explicitamente para $\frac{\Delta a}{a}$, $\frac{\Delta b}{b}$, $\frac{\Delta c}{c}$, e $\Delta\beta$ as equações (3.32), (3.33), (3.34) e (3.36).

iii) Obter os valores dos coeficientes $|d_{21}|$, $|d_{22}|$, $|d_{23}|$ e $|d_{25}|$, resolvendo agora, o sistema de equações (2.42), (2.43), (2.44) e (2.45).

De novo aqui, um campo elétrico aplicado na direção \vec{b} não induz nenhuma transição de fase, uma vez que o único ângulo envolvido é o ângulo β da célula unitária, que já é diferente de 90° .

3.5. REFERÊNCIAS DO CAPÍTULO 3.

- [3.1] Neil W. Ashcroft e N. David Mermin in: “*Solid State Physics*”, (Saunders College, Philadelphia, 1976, páginas 99-100).
- [3.2] M. Renninger, *Zeitschrift für Physik* **106**, 141-176 (1937).
- [3.3] Edgar Weckert e Kurt Hümmer, *Acta Crystallographica* **A53**, 108-143 (1997).
- [3.4] S.L. Chang in: “*Multiple Diffraction of X-Rays in Crystals*”, Springer Ser. Solid-State Sci., Vol. **50** (Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1984).
- [3.5] S.L. Morelhão e L.P. Cardoso, *Journal of Applied Physics* **73**(9), 4218 (1993).
- [3.6] C. G. Darwin, *Philosophical Magazine* **43** 800 (1922).
- [3.7] J. M. Sasaki, L. P. Cardoso, C. Campos, K. J. Roberts, G. F. Clark, E. Pantos e M. A. Sacilotti, *Journal of Applied Physics* **79**(7), 3492-3498 (1996).
- [3.8] J. M. Sasaki, L. P. Cardoso, C. Campos, K. J. Roberts, G. F. Clark, E. Pantos e M. A. Sacilotti, *Journal of Applied Crystallography* **29**, 325-330 (1996).
- [3.9] J. M. Sasaki, L. P. Cardoso, C. Campos, K. J. Roberts, G. F. Clark, E. Pantos e M. A. Sacilotti, *Journal of Crystal Growth* **172**, 284-290 (1997).
- [3.10] S. L. Morelhão, L. H. Avanci, M. A. Hayashi, L. P. Cardoso e S. P. Collins, *Applied Physics Letters* **73**(15), 2194-2196 (1998).
- [3.11] M. A. Hayashi, L. H. Avanci, L. P. Cardoso, J. Bettini, M. M. G de Carvalho, S. L. Morelhão, e S. P. Collins, *Journal of Synchrotron Radiation* **S6**, 29-33 (1999).
- [3.12] X. Lai, J. M. Sasaki, K. J. Roberts, L. H. Avanci e L. P. Cardoso. “Synchrotron radiation X-ray multiple diffraction in the study of doped KDP.” *Trabalho em preparação* (1999).
- [3.13] L. H. Avanci, L. P. Cardoso, S. E. Girdwood, D. Pugh, J. N. Sherwood e K. J. Roberts, *Physical Review Letters* **81**(24), 5426-5429 (1998).
- [3.14] H. Cole, F. W. Chambers and H. M. Dunn, *Acta Crystallographyca* **15**, 138 (1962).

CAPÍTULO 4

EXPERIMENTAL

Neste capítulo, são descritos os materiais utilizados no trabalho, **mNA** e **MBANP**, com apresentação de suas respectivas características cristalográficas. Também são comentados alguns cuidados necessários na preparação das amostras utilizadas nos experimentos. A seguir, são apresentadas as geometrias das montagens utilizadas para as medidas com radiação síncrotron (Estação 16.3 – Daresbury Laboratory, Reino Unido) e convencional (Laboratório de Difração de Raios-X – IFGW/UNICAMP). Depois, apresenta-se o método de aplicação do campo elétrico, que permite a realização de varreduras Renninger e curvas de *rocking* na mesma geometria. Ainda, alguns aspectos relacionados às vantagens da aplicação de campo elétrico sem a deposição de eletrodos nas superfícies dos materiais, são discutidos.

Um requerimento fundamental para a realização de experimentos com cristais orgânicos é a preparação de monocristais desses materiais com alta perfeição cristalina. O material deve portanto, ser sujeito à uma série de etapas durante a fabricação e o processamento, que incluem purificação do material de partida, alto controle da temperatura durante o crescimento dos cristais, orientação, corte e polimento dos monocristais. Embora esses procedimentos sejam bem estabelecidos para materiais inorgânicos, eles requerem extensivas modificações, quando se trata dos orgânicos, uma vez que as diferenças físico-químicas entre essas duas classes são muito grandes. Os cristais orgânicos utilizados neste trabalho foram crescidos pelo grupo do Professor John Neil Sherwood, Pure and Applied Chemistry Department, Strathclyde University, Glasgow, Escócia – Reino Unido, e são descritos a seguir.

4.1. DADOS ESTRUTURAIS DO mNA.

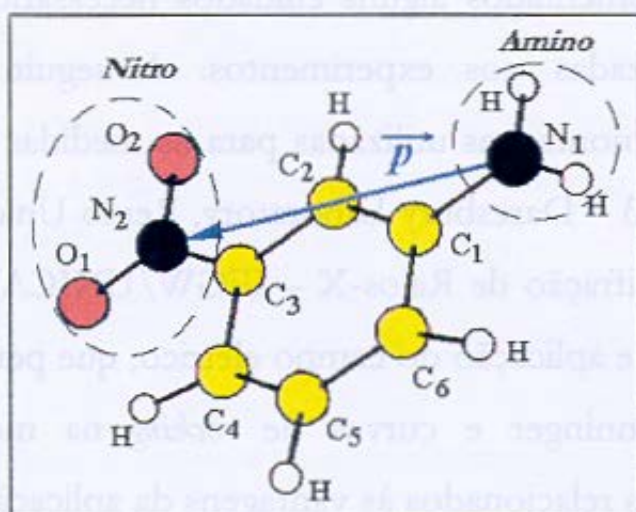


Figura 4.1: Estrutura molecular do mNA. \vec{p} indica o momento de dipolo molecular. C_i indicam os átomos de carbono, N_i os de nitrogênio, O_i indicam os átomos de oxigênio e H são átomos de hidrogênio. Os grupos Amino e Nitro também estão identificados.

Cristais de mNA (meta-Nitroanilina) [4.1], fórmula molecular $C_6H_6N_2O_2$, são crescidos a partir de solução saturada (*melt*) usando a técnica desenvolvida por Bridgman [4.2]. Esta técnica permite a obtenção de grandes cristais livres de tensões e imperfeições, requisitos necessários às análises de suas propriedades ópticas não-lineares. A molécula de mNA é mostrada na figura 4.1 acima. O momento de dipolo molecular \vec{p} está direcionado a partir do nitrogênio do grupo amino (N_1 , na figura 4.1) para o nitrogênio do grupo nitro (N_2). Outras informações sobre este material são listadas a seguir [4.3].

Tabela 1: Características dos cristais de meta-Nitroanilina.

mNA		Fatores de Estrutura	(%)
simetria da célula unitária:	ortorrômbica	F(121)	100
grupo espacial:	Pbc2 ₁	F(080)	30
grupo pontual:	mm2	F(0 14 0)	2
parâmetros de rede:	$a = 6,501 \text{ \AA}$,	F(200)	14
	$b = 19,330 \text{ \AA}$, e	F(2 14 0)	2
	$c = 5,082 \text{ \AA}$		
eixo polar:	$\vec{c} \equiv [001]$	F(002)	47
moléculas/ célula unitária	4	F(0 14 2)	8
peso molecular:	138,13 g	F(370)	31
ponto de fusão:	385 K	F(270)	7
densidade:	1,4310 g cm ⁻³	F(131)	51

Como o eixo polar do cristal é o eixo $\vec{c} \equiv [001]$, o campo elétrico será aplicado paralelo a este eixo, de forma que três coeficientes piezoelétricos possam ser determinados, como discutido no capítulo anterior.

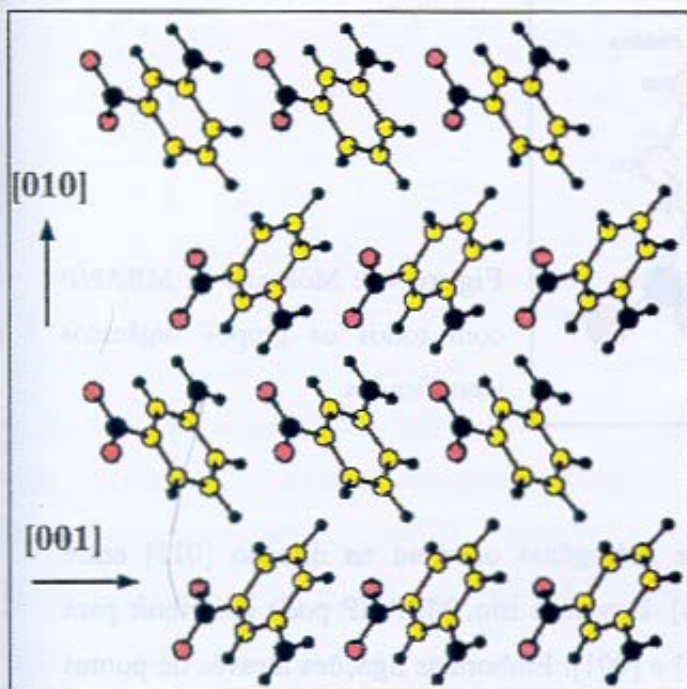


Figura 4.2: Projeção no plano (100) do mNA. A direção [010] é perpendicular aos planos de clivagem natural do material.

A figura 4.2 acima mostra a projeção do mNA no plano (100). A variação no parâmetro de rede b , correspondente à direção [010] será monitorada a partir de curvas de *rocking* (caso de dois feixes), enquanto que a variação nos parâmetros de rede a e c será monitorada a partir da mudança na posição dos picos de difração múltipla $h00$ e $00l$, respectivamente. A direção [010] é perpendicular aos planos de clivagem natural do material.

4.2. DADOS ESTRUTURAIS DO MBANP.

MBANP [(-)-2-(α -methylbenzylamino)-5-nitropyridine] [4.4], fórmula molecular $C_{13}H_{13}N_3O_2$, apresenta molécula (figura 4.3) “em forma de borboleta”, contendo dois anéis aromáticos com ângulo de $84,6^\circ$ entre eles. Transferência de carga ocorre entre o nitrogênio do grupo amino com o nitrogênio do grupo nitro. Isto resulta em um momento de dipolo molecular \vec{p} com maior componente na direção [001] a um ângulo de $32,35^\circ$ com o eixo b .

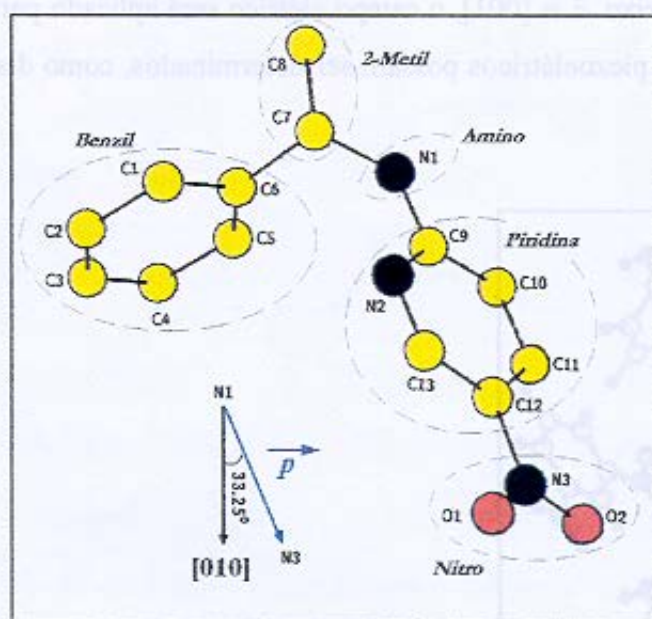


Figura 4.3: Molécula de MBANP com todos os grupos orgânicos identificados.

Ligações inter-moleculares tipo ponte de hidrogênio ocorrem na direção [011] entre moléculas relacionadas por uma translação [1,1,0]. Devido a isto, MBANP pode contribuir para propagação de ondas em ambas as direções: [010] e [001]. Embora as ligações através de pontes

de hidrogênio não tenham um grande efeito sobre a forma da molécula, elas têm um importante papel ao impor um forte alinhamento aos dipolos moleculares no interior do material [4.4]. O alinhamento dos dipolos moleculares contribui para os efeitos não-lineares do material pois como se sabe, as propriedades ópticas não lineares de um sólido vem do arranjo das moléculas na rede para formar uma estrutura acêntrica. Neste cristal, os grupos metil-benzil-amino causam a perda do centro de simetria da molécula, enquanto que os grupos nitro (aceitador) e amino (doador) contribuem com a polarizabilidade necessária à geração de segundo harmônico, através da interação do momento de dipolo com o campo elétrico.

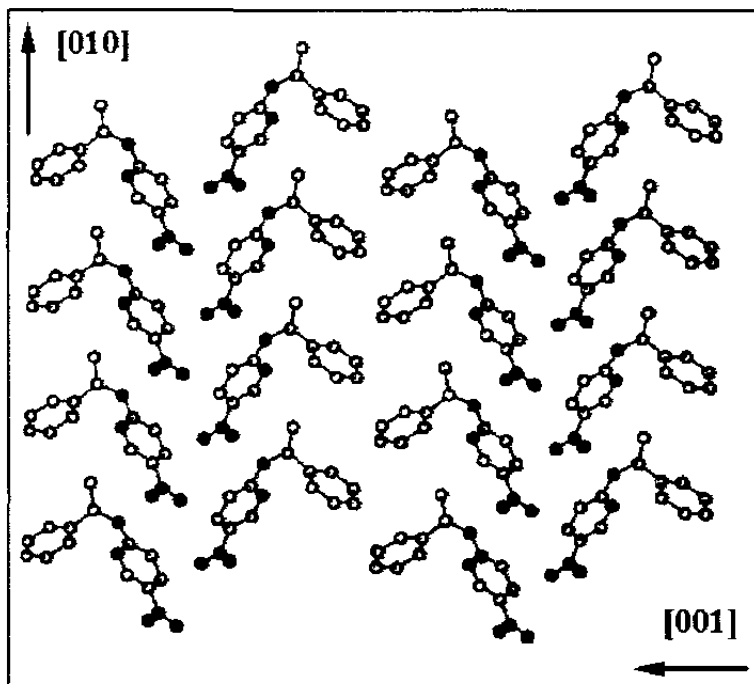


Figura 4.4: Projeção no plano (100) do cristal de MBANP.

Para este material, o eixo polar é o eixo $\vec{b} \equiv [010]$, e o campo elétrico será aplicado nesta direção. Assim, de acordo com o que foi discutido anteriormente, quatro coeficientes piezoelétricos poderão ser determinados. A figura 4.4 mostra a projeção do MBANP no plano (100). A variação no parâmetro de rede c , correspondente à direção [001], será monitorada a partir de *rocking curves* (caso de dois feixes), enquanto que a variação nos parâmetros de rede a e b e no ângulo β serão monitoradas a partir da mudança nas posições dos picos de difração múltipla $h00$, $0k0$ e $h0l$, respectivamente. A direção [001] é perpendicular aos planos de clivagem natural do material.

A Tabela 2 a seguir apresenta outras características do material [4.5]:

Tabela 2: Características dos cristais de MBANP.

MBANP		Fatores de Estrutura	(%)
simetria da célula unitária:	monoclínica	$F(00\bar{6})$	9
grupo espacial:	$P2_1$	$F(101)$	90
grupo pontual:	2	$F(200)$	14
parâmetros de rede:	$a = 5,408 \text{ \AA}$,	$F(020)$	44
	$b = 6,371 \text{ \AA}$,	$F(103)$	18
	$c = 17,968 \text{ \AA}$, e $\beta = 94,60^\circ$	$F(01\bar{3})$	27
eixo polar:	$\bar{b} \equiv [010]$	$F(10\bar{3})$	31
moléculas/ célula unitária	2	$F(1\bar{1}\bar{3})$	100
peso molecular:	243,27 g		
ponto de fusão:	353 K		
densidade:	1,3123 g cm ⁻³		

4.3. ORIENTAÇÃO, CORTE E POLIMENTO.

MBANP sendo crescido a partir de solução tem a vantagem de apresentar várias faces que são facilmente identificáveis. As faces (100), (101) e o plano de clivagem natural (001) são fáceis de serem cortadas. O plano (010), ortogonal aos planos (001) e (100) também é fácil de ser obtido. Já com o **mNA**, apenas o plano de clivagem natural (010) é claramente definido. As outras direções devem então, ser orientadas para corte através de outro método como por exemplo, o de Laue [4.6].

Após as amostras serem orientadas e clivadas, o corte é feito em uma serra com solvente para minimizar danos induzidos no material. Como solvente, utiliza-se Dimetilformamida (DMF). Um primeiro polimento é feito à mão em uma lixa especial embebida com solvente.

Depois, para se obter faces planas e o necessário grau de paralelismo entre elas, realiza-se um polimento mecânico em uma politriz tipo Logitech PM-2.

4.4. GEOMETRIA PARA MEDIDAS COM RADIAÇÃO SÍNCROTRON.

As medidas com radiação síncrotron foram realizadas na estação 16.3 do Laboratório de Luz Síncrotron de Daresbury, Inglaterra. Esta estação, mostrada esquematicamente na figura 4.5, foi projetada para fornecer alta energia e alta resolução em medidas de difração de raios-X [4.7]. Outras características da estação são fornecidas abaixo.

4.4.1. FONTE, FEIXE E ÓPTICA.

fonte da radiação:	Wiggler 2 @ 34 m (central 4 mrad).
fluxo na amostra:	$\sim 10^{10}$ fótons/sec/mm ² /0.1%largura de banda/200mA.
óptica:	um ou dois monocristais “ <i>channel-cut</i> ” (Si 111, Si 711) refrigerados à água.
energia:	~ 5 keV até 50 keV.
polarização:	variável: máxima linear: ~ 95%, máxima circular: ~ 75%.
módulos standard:	monitor de intensidade, XIA com absorvedor.
módulos especiais:	Câmaras de ionização, magnetos, cabeças goniométricas motorizadas, etc.

4.4.2. DIFRATÔMETRO PARA MONOCRISTAIS.

geometria:	espalhamento vertical, 2 - 3 eixos, 6 círculos
Eulerian cradle:	Huber 512 com DC servo control.
$\omega/2\theta$:	400 mm Franke tables, DC com ROD 800 encoders.
cristal analisador :	Double Franke 250 mm table com ROD 800 encoders no eixo analisador.

passos:	2θ , ω , cristal analisador = $0,0001^\circ$; $\chi = 0,00006^\circ$ e, $\phi = 0,0005^\circ$.
base:	Altura, inclinação e deslocamento transversal ajustáveis.
detetores:	Bede ED Ra 0,1-106 cps e, Canberra Ge SSD (+MCA).
software de controle:	PINCER + CLAM macro suite [4.8].

Os comprimentos de onda usados durante os experimentos foram $1,4878 \text{ \AA}$ e $1,2 \text{ \AA}$ para medidas em cristais orgânicos e niobato de lítio, respectivamente.

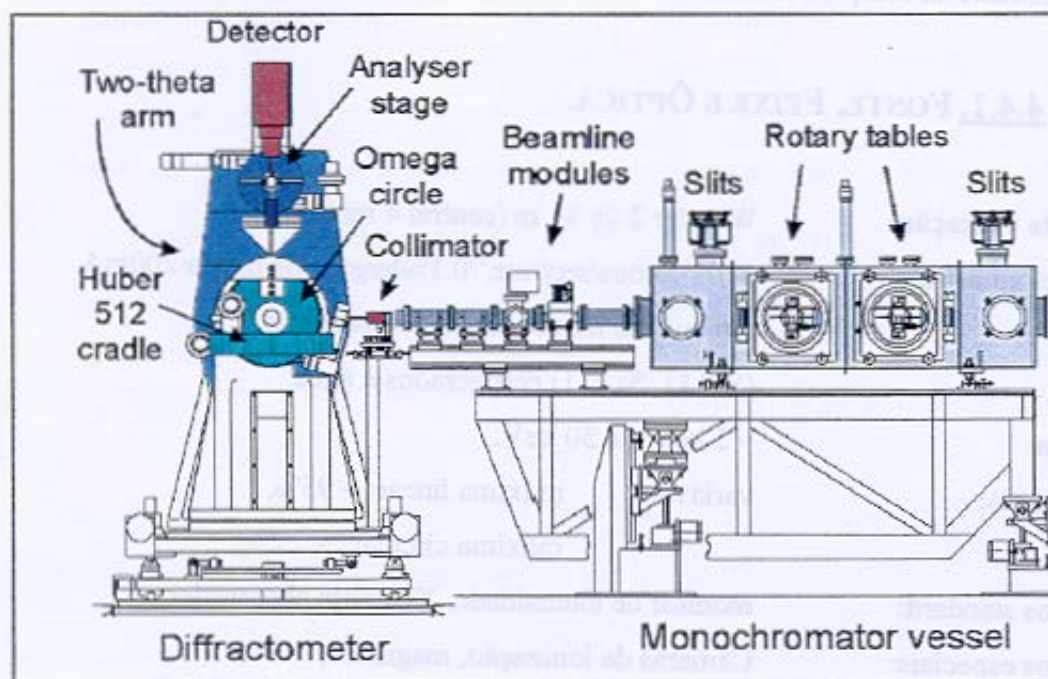


Figura 4.5: Esquema da estação 16.3 do Laboratório de Luz Síncrotron de Daresbury, Inglaterra.

4.5. GEOMETRIA PARA MEDIDAS COM RADIAÇÃO CONVENCIONAL.

A figura 4.6 mostra um esquema básico usado para se obter um feixe incidente de raios-X colimado e de baixa divergência, requisito básico em experimentos de difração múltipla com radiação convencional. 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 diâmetro F . Nesta figura, também aparecem os ângulos envolvidos nas varreduras experimentais que são: ϕ em torno da normal aos planos primários e o ângulo de incidência ω .

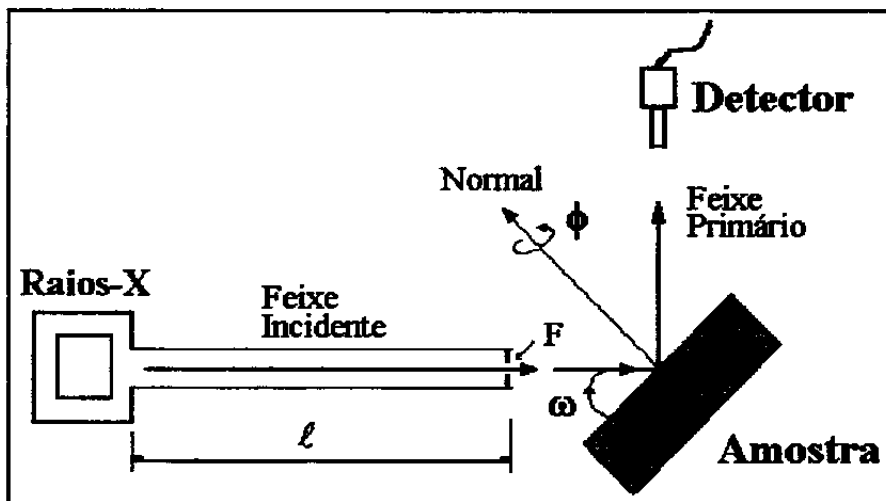


Figura 4.6: Esquema da montagem experimental para as varreduras Renninger e ω .
 F é o diâmetro da fenda de saída e ℓ é o comprimento do colimador.

As varreduras Renninger e ω foram realizadas em um difratometro para monocristais SIEMENS modelo P4, modificado com a inclusão de um longo colimador em cujo interior foi preparado 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, sendo as dimensões do foco efetivo 0,4 mm x 0,8 mm. Os outros parâmetros que caracterizam o equipamento estão listados abaixo:

comprimento do colimador:	$\ell = 1750 \text{ mm,}$
diâmetro da fenda de saída:	$F = 0,5 \text{ mm,}$
radiação incidente:	$\text{Cu K}(\alpha_1 \text{ e } \alpha_2),$
divergências: horizontal	$\delta_h = 149'' \text{ (varredura } \omega),$
vertical	$\delta_v = 107'' \text{ (varredura Renninger),}$
passo em ϕ :	$0,005^\circ,$
passo em ω :	$0,0008^\circ.$

4.6. APLICAÇÃO DO CAMPO ELÉTRICO.

A figura 4.7 mostra o esquema utilizado para aplicação do campo elétrico. O campo foi gerado por uma fonte variável de tensão DC e de baixa corrente elétrica. Os contatos elétricos foram estabelecidos através de esponjas condutoras, gentilmente fornecidas por 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 [4.9]. As esponjas também previnem o pré-tensionamento mecânico do cristal devido ao contato com as placas metálicas. Nenhum material condutor foi depositado sobre a superfície do cristal, e os motivos que levaram à essa escolha foram vários:

i) O ponto de fusão destes materiais orgânicos é bem menor do que o ponto de fusão dos materiais normalmente depositados para contato elétrico (Au, Ag, Pt). Baixo ponto de fusão implica fácil sublimação do material com o aumento da temperatura, o que inviabiliza a deposição de eletrodos.

ii) A presença de uma camada condutora recobrindo as faces de qualquer material (orgânico, semicondutor, etc.) não permite que o material em estudo relaxe livremente sob a ação de um estímulo externo. Este efeito é conhecido como “efeito de limitação mecânica por utilização de eletrodo” (*electrode mechanical clamping effect*). É bem conhecido que os resultados obtidos desta maneira são sempre menores do que os resultados obtidos para o material sem recobrimento [4.10].

iii) Finalmente, o material de contato também irá sofrer os efeitos do estímulo aplicado, de forma que, quando se trata de medidas com raios-X, é preciso se ter certeza de que o pico de difração que está sendo medido é devido somente ao material em estudo, e não à uma superposição dos efeitos produzidos no material de contato \oplus material em estudo [4.11].

Na figura 4.7, ω e ϕ são os ângulos de incidência e de rotação, respectivamente. \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 $\phi = 0^\circ$, I_0 representa o feixe incidente e I_p o feixe primário difratado. As esponjas para contato elétrico estão indicadas por setas.

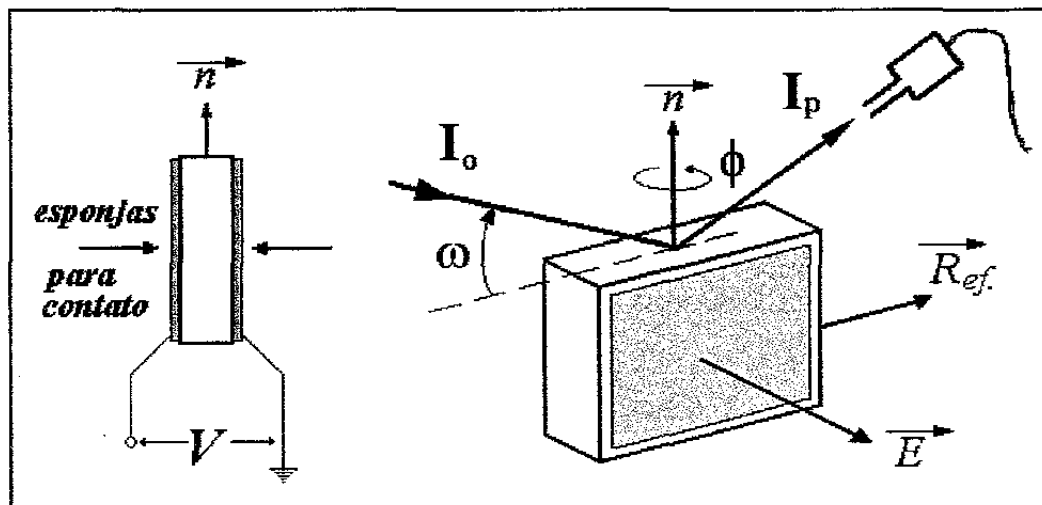


Figura 4.7: Esquema para aplicação de campo elétrico permitindo a realização de varreduras Renninger e ω com a mesma montagem e alinhamento.

É importante destacar que as amostras utilizadas apresentavam dimensões típicas de $20 \times 10 \times (2 - 5) \text{ mm}^3$ e que o feixe de raios-X sempre incidia sobre a menor face da amostra, permitindo a realização de varreduras Renninger e ω com o mesma montagem.

4.7. REFERÊNCIAS DO CAPÍTULO 4.

- [4.1] P. J. Halfpenny, J. N. Sherwood and G. S. Simpson in: “*Organic non-linear optical materials: Crystal growth and Structural Characterisation*”, *Kikan Kagaku* (Quarterly Review of Chemistry – Chemical Society of Japan) **15**, 95-121 (1992).
- [4.2] P. W. Bridgman, *Proc. Am. Acad. Arts. Scs.* **60**, 385-421 (1925).
- [4.3] Andrzej C. Skapski e John L. Stevenson, *Journal of Chemical Society - Perkin II* 1197-1200 (1973).
- [4.4] A. Carencio, J. Jerphangnon e A. Perignd, *Journal of Chemical Physics* **66**, 3806-3813 (1977).
- [4.5] R. J. Twieg e C. W. Dirk, IBM Research Report RJ5237 (54077), 1-24 (1986).
- [4.6] J. L. Amoros, M. J. Buerger e M. C. Amoros in: “*The Laue Method*” (Academic Press, London 1975).
- [4.7] S. P. Collins, R. J. Cernik, B. Fell, C. C. Tang, N. W. Harris, M. C. Miller e G. Oszlanyi, *Journal of Synchrotron Radiation* **S5**, 1263 (1998).
- [4.8] M. C. Miller, G. Oszlanyi, K. S. Ackroyd, C. Marshall, S. P. Collins, D. Laundry e R. J. Cernik, *Journal of Applied Crystallography* **31**, 972 (1998).
- [4.9] M. T. Sebastian, H. Klapper e R. J. Bolt, *Journal of Applied Crystallography* **25**, 274-280 (1992).
- [4.10] J. Su e Q. M. Zhang, *Applied Physics Letters* **71**(3), 386 (1997).
- [4.11] Yasuyoshi Saito, *Japanese Journal of Applied Physics* **36**, 5963 (1997).

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este Capítulo se inicia com a apresentação dos resultados de difração múltipla, obtidos durante o comissionamento da Estação 16.3, para uma amostra de Si[111]. Na seqüência, são apresentados os resultados obtidos na determinação do coeficiente piezoelétrico de um material já bem conhecido (Niobato de Lítio), a partir de medidas de curvas de *rocking*. Destas duas análises, pretende-se mostrar que a Estação 16.3 fornece alta resolução para medidas com difração de raios-X. Depois disto, são apresentados e discutidos os resultados obtidos para os materiais orgânicos.

5.1. COMISSIONAMENTO DA ESTAÇÃO 16.3

Primeiramente, a estação 16.3 foi comissionada no início de 1997, e o primeiro resultado obtido foi justamente um diagrama de difração múltipla para um monocristal de Si crescido na direção [111]. O diagrama é mostrado abaixo [5.1].

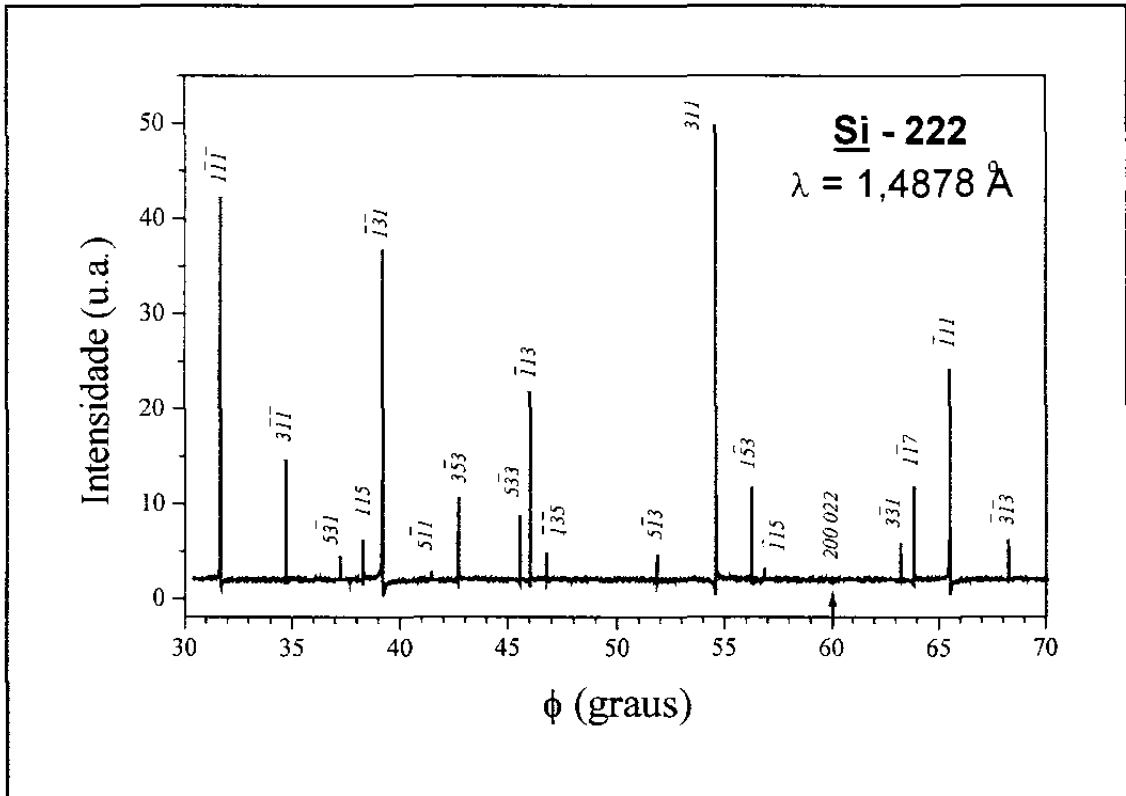


Figura 5.1: Primeiro diagrama obtido na estação 16.3: Difração Múltipla para um monocristal de Si[111], reflexão primária 222, $\lambda = 1,4878 \text{ \AA}$.

Os índices que aparecem na figura indicam as reflexões secundárias que interagem com a primária 222. A figura mostra picos bem discriminados, com vários apresentando até assimetrias na base, mais pronunciadas nos picos de maior intensidade. Essas assimetrias estão relacionadas com a mudança no índice de refração meio-cristal durante a entrada, e cristal-meio para a saída, do ponto na esfera de Ewald [5.2]. A boa resolução fornecida pela estação pode ser observada claramente a partir da figura 5.2. Nesta figura, o ajuste do caso de três feixes correspondente ao

pico de superfície $\bar{1}13$ é mostrado. O programa de ajuste forneceu $\eta = 4,1$ segundos de arco, o que é um excelente valor para a largura mosaico, e $R = 1,9\%$.

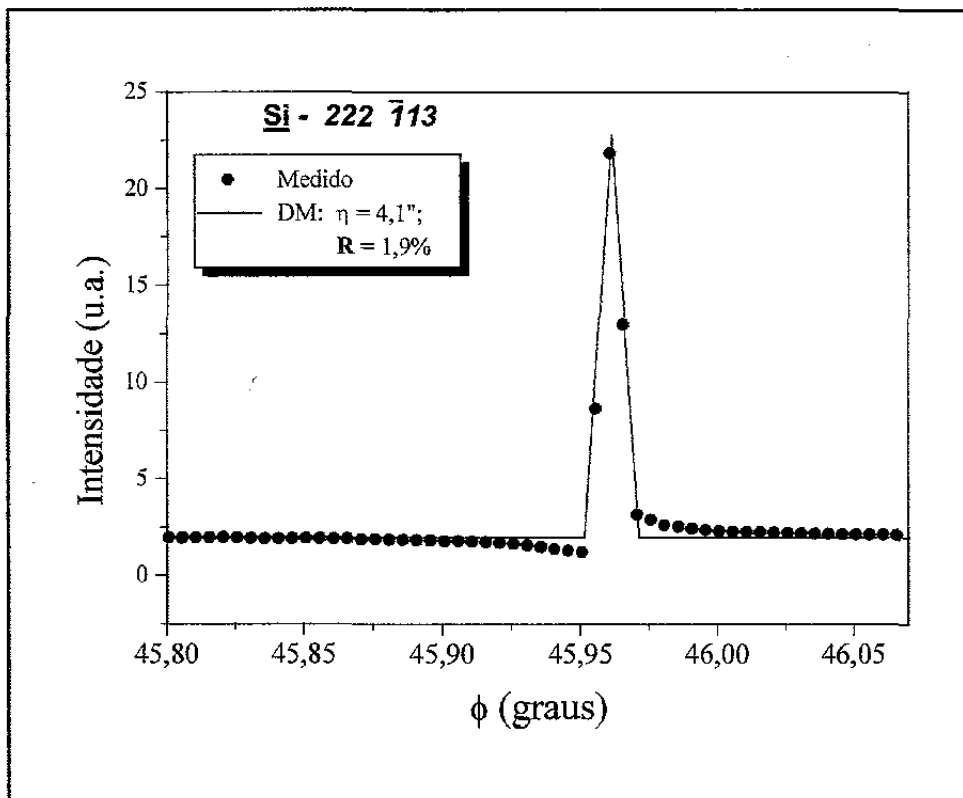


Figura 5.2: Pico de superfície $\bar{1}13$ da varredura Renninger para o Si (222): São mostrados os resultados experimentais (●) e ajustado (—) pelo programa de DM.

Portanto, os resultados obtidos para o monocristal de Si mostram que a estação 16.3 fornece excelentes condições para medidas de difração múltipla.

5.2. RESULTADOS PARA O LiNbO_3

Com o objetivo de verificar a resolução da estação 16.3, realizamos medidas de *rocking* com campo elétrico, em uma amostra de LiNbO_3 (Niobato de Lítio). As amostras foram crescidas, orientadas e cortadas pelo Dr. Hugh Gallagher do Centro de pesquisa em Materiais Ópticos, do Departamento de Física Pura e Aplicada, Universidade de Strathclyde, Glasgow, Reino Unido. Este material apresenta simetria trigonal, grupo pontual $3m$ [5.3] e a matriz dos coeficientes piezoelétricos tem a seguinte forma [5.4]

$$\begin{pmatrix} \vec{E}_x \\ \vec{E}_y \\ \vec{E}_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} [100] & [010] & [001] & [011] & [101] & [110] \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & -2d_{22} \\ -d_{22} & d_{22} & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (5.1)$$

onde \vec{E}_x , \vec{E}_y e \vec{E}_z indicam campos elétricos aplicados em direções paralelas aos eixos piezoelétricos \vec{X} , \vec{Y} e \vec{Z} , respectivamente. Na matriz acima, é interessante notar os índices dos coeficientes piezoelétricos e analisar as informações fornecidas pela simetria do material: a aplicação de um campo na direção \vec{Y} (e na \vec{Z} também) irá produzir um efeito de mesma magnitude tanto na direção [100] quanto na [010]. O que isso quer dizer é que podemos monitorar o efeito do campo sobre as curvas de *rocking* a partir de reflexões h_o00 ou $0k_o0$. Escolhemos $\vec{E}_y = E_y \hat{y}$ como direção para aplicação do campo e como reflexão primária $h_o00 = \bar{6}00$. Para estas medidas, o comprimento de onda utilizado foi $\lambda = 1,20 \text{ \AA}$.

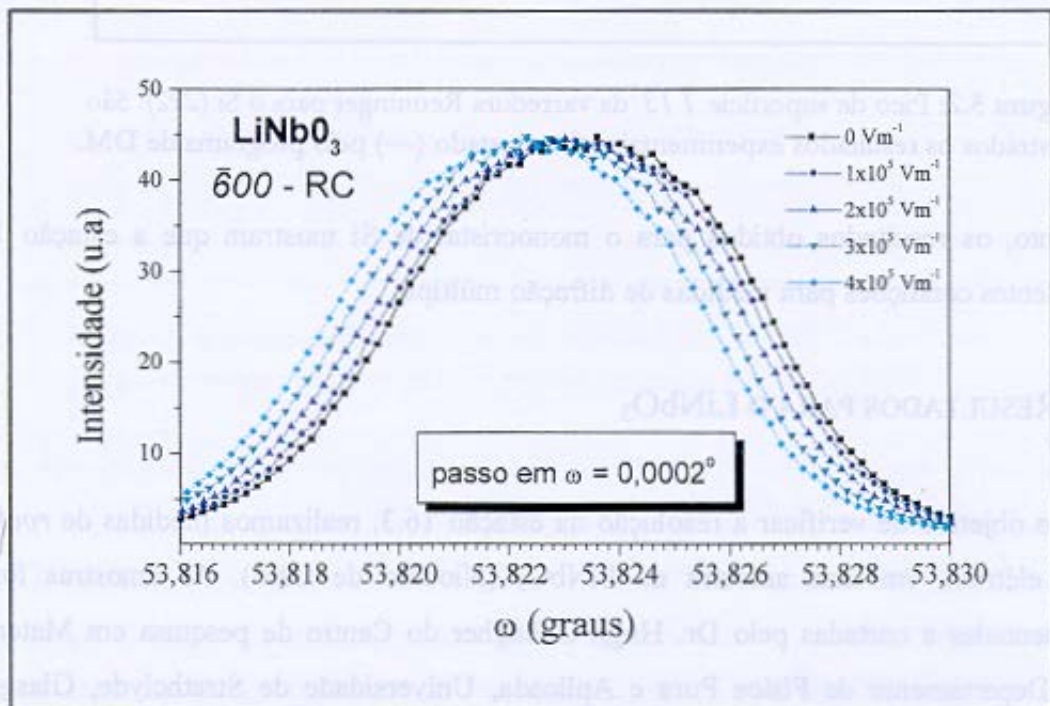


Figura 5.3: Deslocamentos na posição dos picos de difração produzidos pela aplicação de E . O passo utilizado foi de $0,0002^\circ$.

Os resultados da aplicação do campo sobre o pico de difração $\bar{6}00$ são mostrados na figura 5.3. Desta figura, notamos que o efeito do campo apenas produz um deslocamento, pequeno mas claramente observável, na posição do pico de difração, sem alterar a sua forma. Isto é indicativo da uniformidade do campo no interior do cristal. Essa mudança na posição do pico em função do campo é explicada a partir da teoria discutida no capítulo 2, ou seja, o efeito externo (campo) polariza o material, de forma que tensões sejam desenvolvidas no interior do cristal.

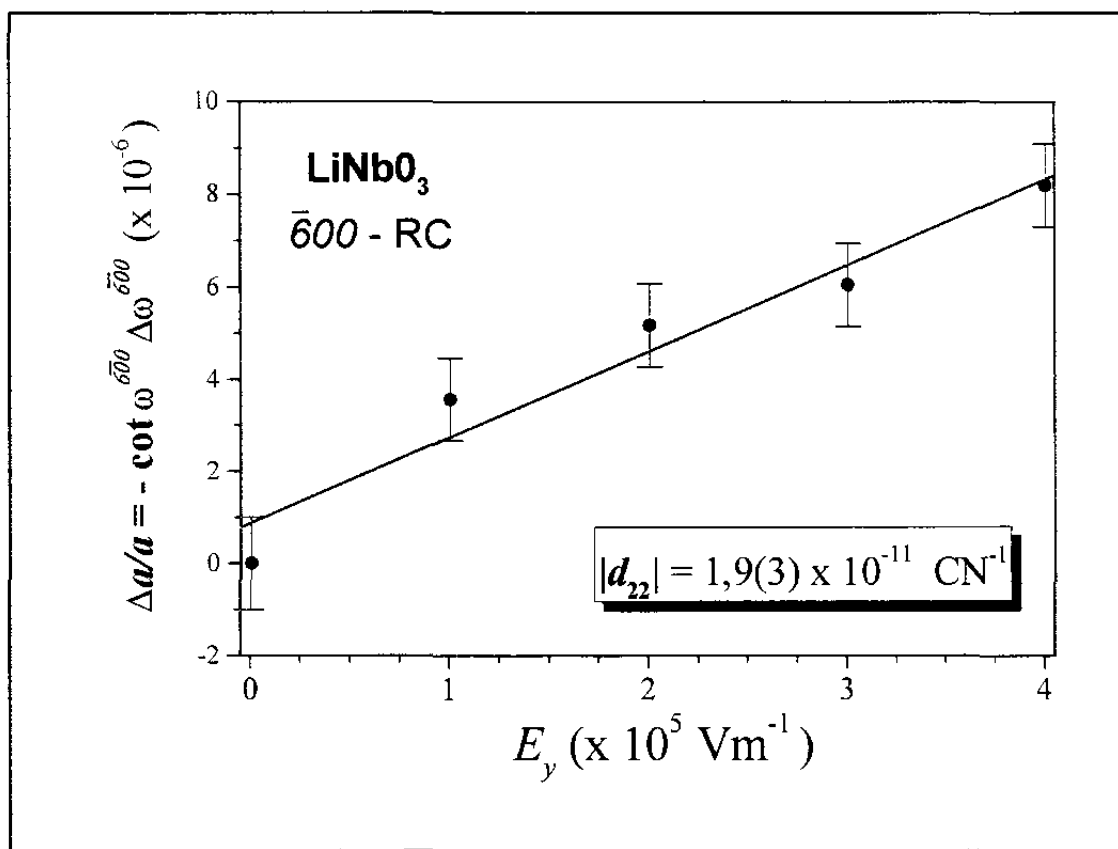


Figura 5.4: Deformação em função da intensidade do campo aplicado, obtida a partir de curvas de *rocking* para a reflexão $\bar{6}00$.

Mudanças na posição do pico são então atribuídas às mudanças no parâmetro de rede a , e essas quantidades se relacionam através da Lei de Bragg, de forma que podemos escrever

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta a}{a} = -\cot\left(\omega_{\text{Bragg}}^{\bar{6}00}\right) \Delta\left(\omega_{\text{Bragg}}^{\bar{6}00}\right). \quad (5.2)$$

A partir da teoria sobre piezoeletricidade, encontramos que

$$\frac{\Delta a}{a} = \varepsilon_{yx} = -d_{22} E_y. \quad (5.3)$$

Assim, diretamente das equações acima, temos

$$\frac{\Delta a}{a} = d_{22} E_y. \quad (5.4)$$

Com os valores de $\Delta\left(\omega_{\text{Bragg}}^{\bar{6}00}\right)$ obtidos dos resultados experimentais, podemos construir o gráfico mostrado na figura 5.4, de onde o coeficiente d_{22} é determinado da inclinação da curva $\frac{\Delta a}{a}$ versus E_y . O valor obtido, $d_{22} = 1,9(3) \times 10^{-11} \text{ CN}^{-1}$, concorda bastante bem com os valores encontrados na literatura [5.3]. Ainda sobre este coeficiente, como a amostra estava bem orientada, com as direções $+\bar{Y}$ e $-\bar{Y}$ bem definidas, foi possível aplicar o campo na direção positiva do eixo \bar{Y} , de forma que pode-se determinar o módulo e o sinal do coeficiente d_{22} .

Outro cuidado tomado foi verificar se os resultados sem campo elétrico eram reproduzíveis. Sempre antes de ligar o campo, eram feitas várias medidas de um mesmo pico de difração e comparadas as posições e perfis das curvas obtidas, para assegurar que quaisquer mudanças só ocorriam após o campo elétrico ser ligado. Verificamos de fato que os resultados eram reproduzíveis. Assim, pudemos concluir que a resolução fornecida pela estação 16.3 é suficiente para permitir a determinação de pequenas variações na célula unitária cristalina produzidas por um efeito externo.

5.3. RESULTADOS PARA O mNA

Conforme discutido nos capítulos anteriores, para obtermos os coeficientes piezoelétricos d_{31} , d_{32} e d_{33} do mNA aplica-se um campo elétrico paralelo ao eixo polar $\vec{c} = [001]$ do material, $\vec{E}_z = E_z \hat{z}$. O coeficiente d_{32} será determinado a partir de medidas com curvas de *rocking*, enquanto que os outros dois coeficientes serão determinados a partir de medidas de difração múltipla. Como para os cristais orgânicos estudados neste trabalho, não foi possível definir as direções positiva e negativa do eixo polar, determinou-se apenas o valor absoluto dos coeficientes.

5.3.1. CURVAS DE *ROCKING* (CASO DE 2-FEIXES).

Para o mNA, escolhemos 080 e 0140 como reflexões primárias, e o efeito do campo foi monitorado através de curvas de *rocking*. A intensidade máxima do campo foi de $5 \times 10^5 \text{ Vm}^{-1}$.

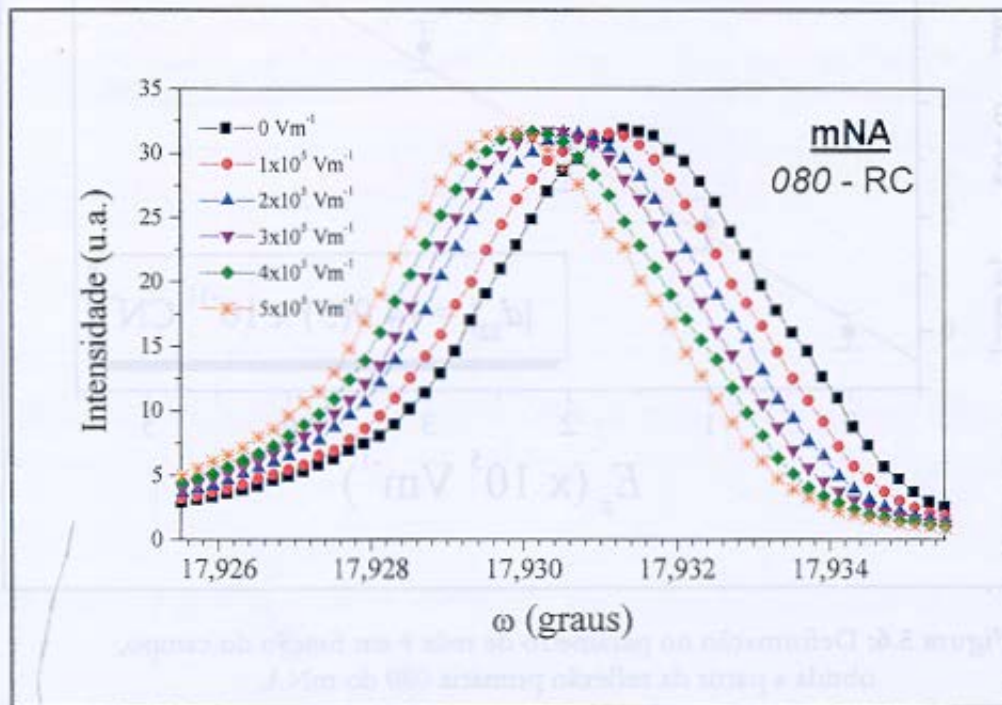


Figura 5.5: Mudança na posição do pico para a reflexão primária 080 do mNA em função do campo aplicado.

A figura 5.5 mostra como as curvas de *rocking* para a reflexão *080* mudam com a aplicação do campo. A figura também mostra que as mudanças na posição do campo são bem definidas, podendo ser facilmente determinadas, e que não ocorrem mudanças na forma do perfil de difração.

Fazendo uso dos resultados teóricos obtidos no capítulo 3, as mudanças na posição do pico se relacionam com o coeficiente piezoelétrico d_{32} através da equação (3.21).

$$\frac{\Delta b}{b} = -\cot\left(\omega_{\text{Bragg}}^{0k_00}\right) \Delta\left(\omega_{\text{Bragg}}^{0k_00}\right) = \varepsilon_{yy} = d_{32} E_z,$$

de onde podemos obter o gráfico abaixo

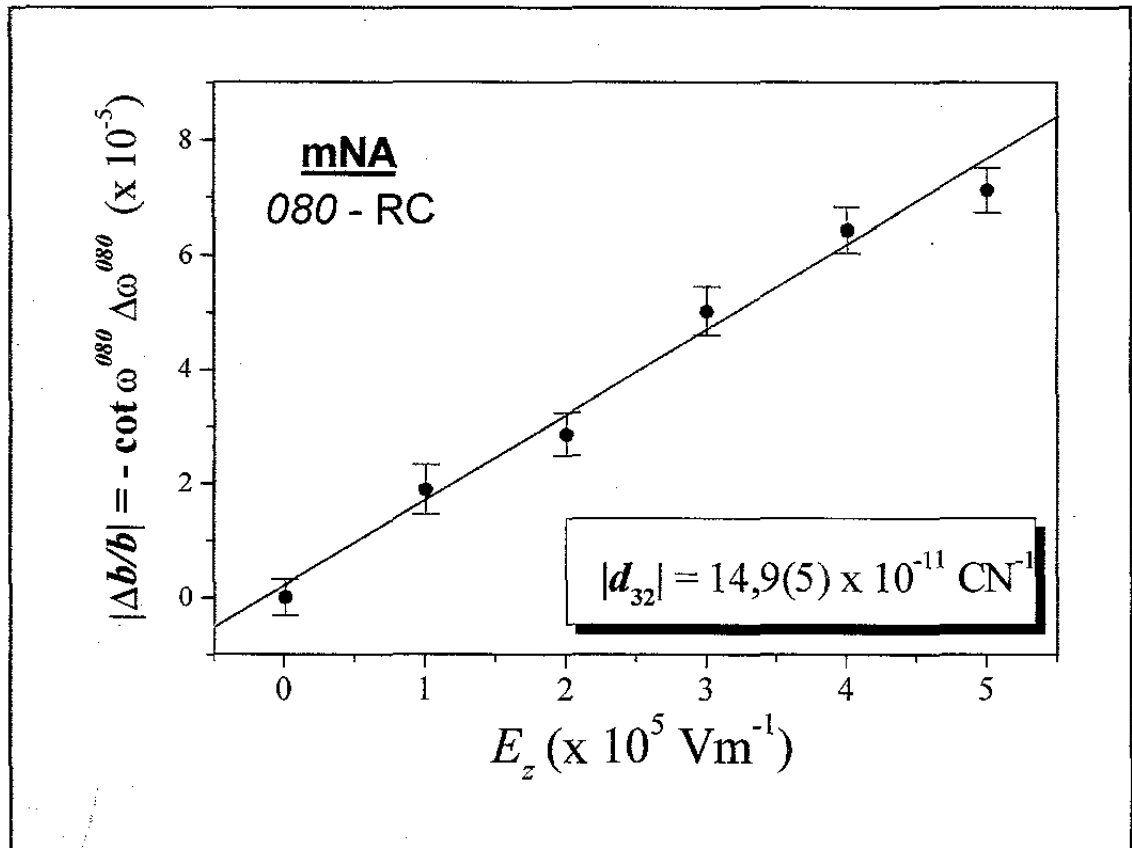


Figura 5.6: Deformação no parâmetro de rede b em função do campo, obtida a partir da reflexão primária *080* do mNA.

Novamente aqui, o coeficiente piezoelétrico é determinado a partir da inclinação da curva $\frac{\Delta b}{b}$ versus E , e o valor obtido é $|d_{32}| = 14,9(5) \times 10^{-11} \text{ CN}^{-1}$. Na figura acima, podemos notar o comportamento linear da deformação, característico do efeito piezoelétrico.

O mesmo procedimento foi utilizado usando agora a reflexão 0140 como primária e o campo variando até $1 \times 10^6 \text{ Vm}^{-1}$. O resultado é mostrado abaixo.

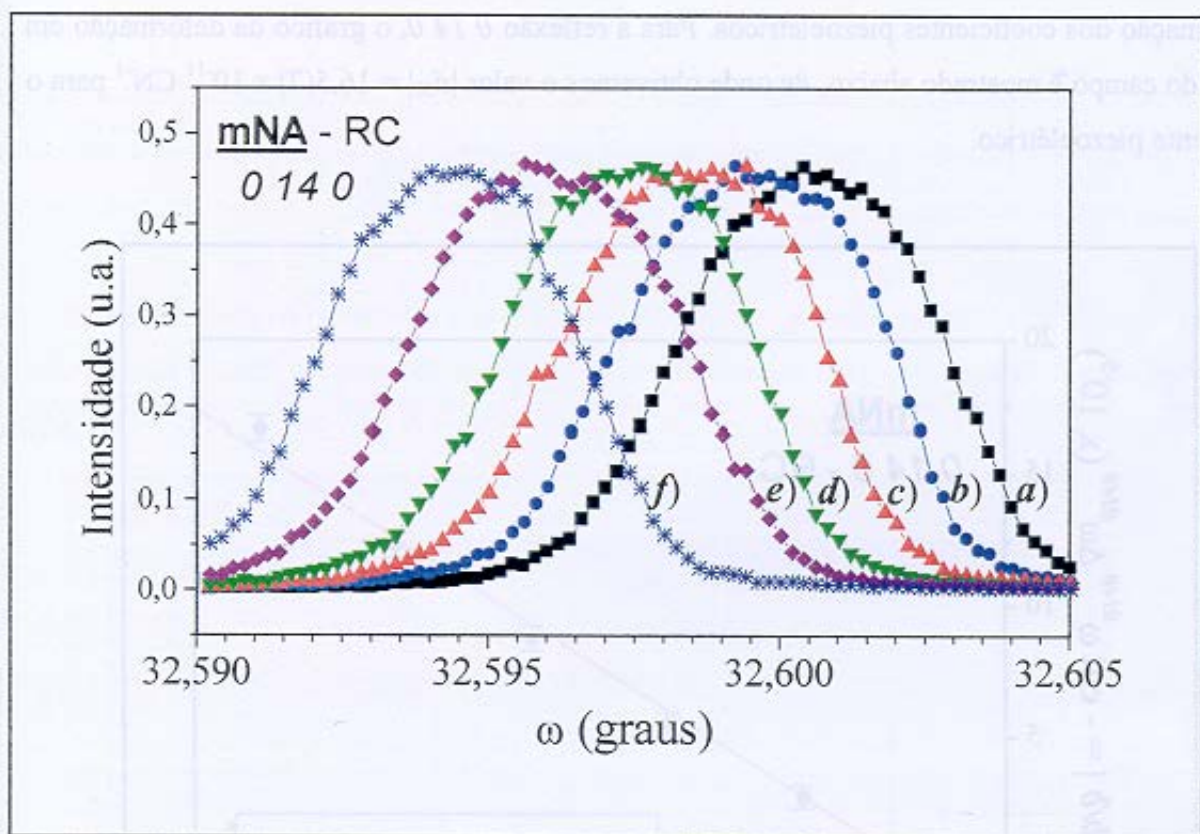


Figura 5.7: Mudanças nas curvas de *rocking* para a reflexão primária 0140 com a aplicação de \vec{E} .
 a) 0 Vm^{-1} , b) $2 \times 10^5 \text{ Vm}^{-1}$, c) $4 \times 10^5 \text{ Vm}^{-1}$, d) $6 \times 10^5 \text{ Vm}^{-1}$, e) $8 \times 10^5 \text{ Vm}^{-1}$, f) $1 \times 10^6 \text{ Vm}^{-1}$.

Mais uma vez pode-se observar curvas não distorcidas pela aplicação do campo, o que indica campo uniforme no interior do cristal, e deslocamentos na posição do pico bem definidos.

É interessante notar que o fato das mudanças nas posições dos picos de difração ($\Delta\omega$) serem menores para a reflexão 080 é uma consequência direta da equação

$$\frac{\Delta b}{b} = -\cot(\omega_{\text{Bragg}}^{0k_00}) \Delta(\omega_{\text{Bragg}}^{0k_00}), \quad (5.5)$$

ou seja, como a distorção produzida pelo campo independe da reflexão $0k_00$ escolhida, e como o valor da cotangente aumenta com o aumento do ângulo, uma diminuição em $\Delta\omega$ é necessária para “compensar” este aumento. O que isso mostra é que quanto maior a posição angular da reflexão escolhida, mais fácil será a determinação de mudanças nesta posição e, por consequência, a determinação dos coeficientes piezoelétricos. Para a reflexão 0140 , o gráfico da deformação em função do campo é mostrado abaixo, de onde obtivemos o valor $|d_{32}| = 16,5(7) \times 10^{-11} \text{ CN}^{-1}$ para o coeficiente piezoelétrico.

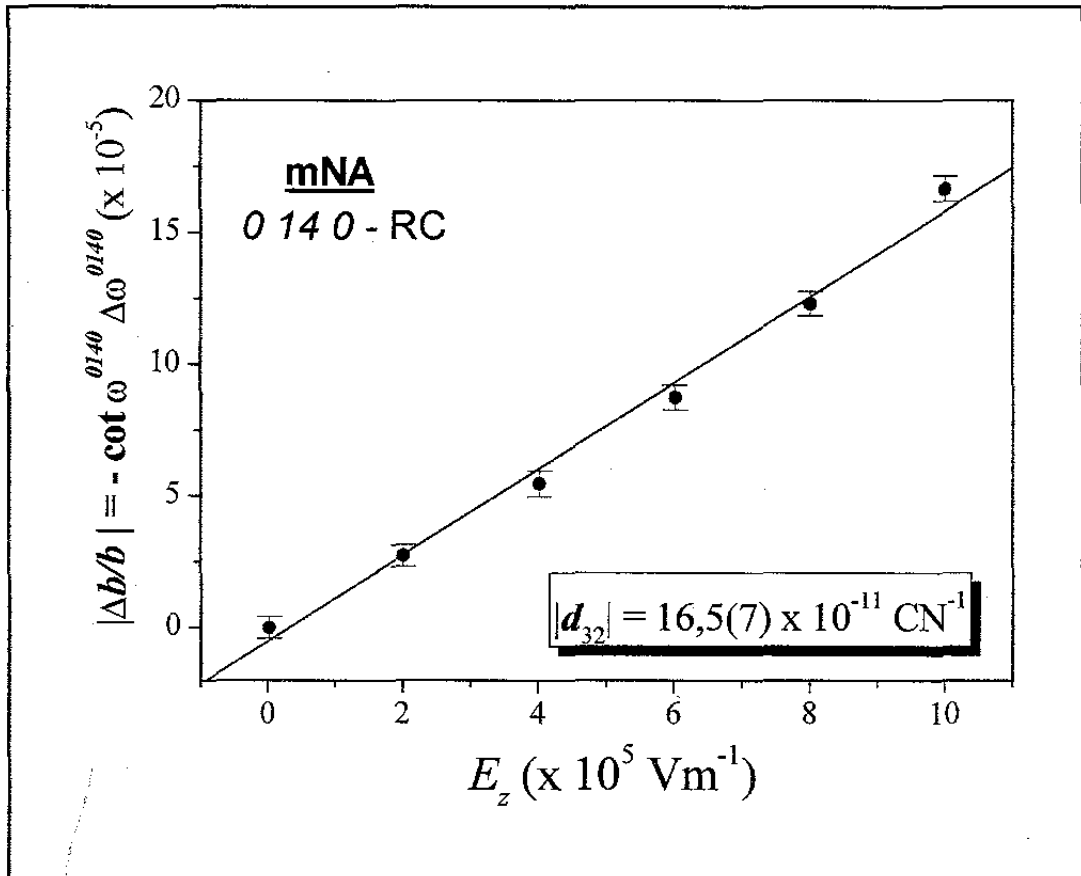


Figura 5.8: Deformação em função do campo no parâmetro de rede b , obtida a partir da reflexão primária 0140 do mNA.

Este valor concorda bastante bem com o obtido anteriormente para reflexão primária 080 . Como medidas de difração múltipla foram realizadas com reflexão primária 0140 , serão utilizados os resultados mostrados na figura 5.8 sempre que necessários. É importante salientar que os resultados mostrados nas figuras 5.5 e 5.7 foram obtidos para duas amostras diferentes de mNA.

5.3.2. DIFRAÇÃO MÚLTIPLA: PIEZOELETRICIDADE.

Diagramas de difração múltipla para os cristais orgânicos foram obtidos e indexados primeiramente com radiação convencional. Procurou-se sempre obter um diagrama, no qual pelo menos um espelho de simetria, pudesse ser prontamente (visualmente) identificado. O objetivo era facilitar o trabalho com radiação síncrotron, uma vez que o tempo de feixe é sempre reduzido e a quantidade de medidas a serem realizadas, sempre grande. Assim, a obtenção de uma pequena parte do diagrama com radiação síncrotron, comparado com o obtido previamente com radiação convencional, já tornava possível a identificação do espelho de simetria. A partir daí, qualquer pico de difração múltipla poderia, em princípio, ser medido, bastando apenas conhecer sua posição.

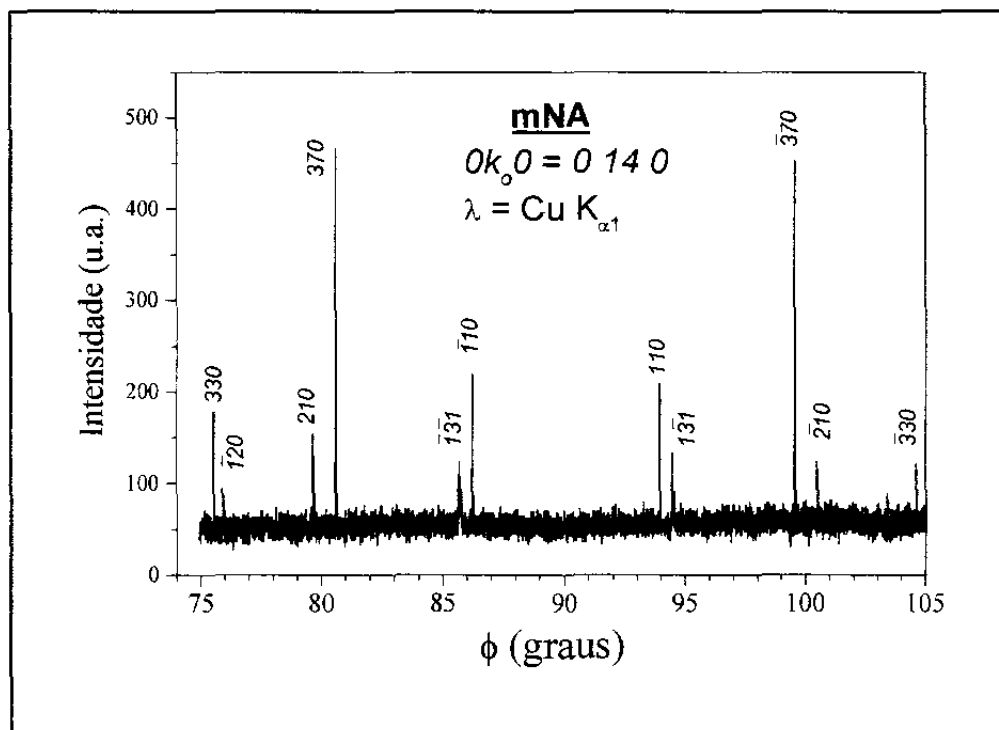


Figura 5.9: Diagrama de difração múltipla obtido com radiação convencional, para o mNA em torno a posição $\phi = 90^\circ$.

Para o mNA, obtivemos com radiação convencional ($\lambda = 1,540562 \text{ \AA}$) diagramas de difração múltipla em torno das posições $\phi = 90^\circ$ e $\phi = 180^\circ$. A reflexão primária em ambas as medidas, foi escolhida como sendo $0k_00 = 0140$. e o vetor de referência, mostrado na figura 4.7 do capítulo anterior, $\vec{R}_{ef} = [100]$. Os resultados são mostrados nas figuras 5.9 e 5.10, respectivamente.

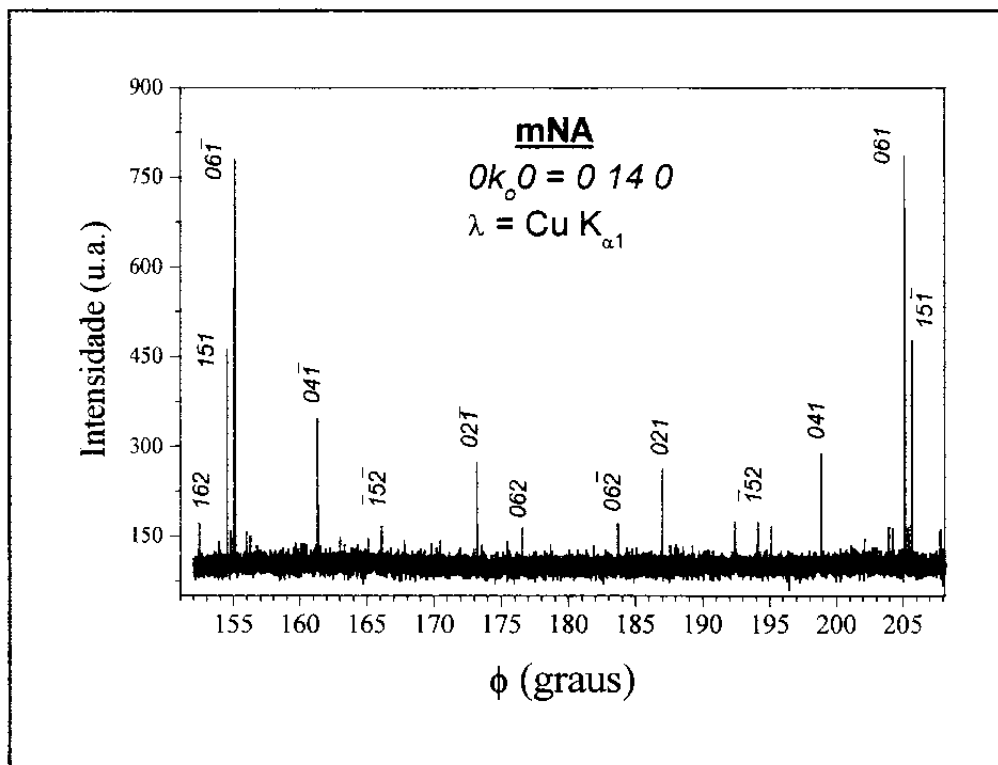


Figura 5.10: Diagrama de difração múltipla para o mNA em torno da posição $\phi = 180^\circ$. Resultado obtido com radiação convencional.

O diagrama de difração múltipla com radiação síncrotron, mostrado na figura 5.11, também foi obtido para o mNA. Embora as intensidades dos picos, pelo fato da medida ter sido feita com um passo em ϕ um pouco grande, deixem um pouco a desejar com relação à observação direta do espelho, é possível com auxílio da figura 5.10, identificá-lo como sendo o que aparece em torno da posição $\phi = 180^\circ$. A partir da identificação e determinação da posição angular do espelho de simetria, qualquer outro pico de difração múltipla pode, em princípio, ser medido.

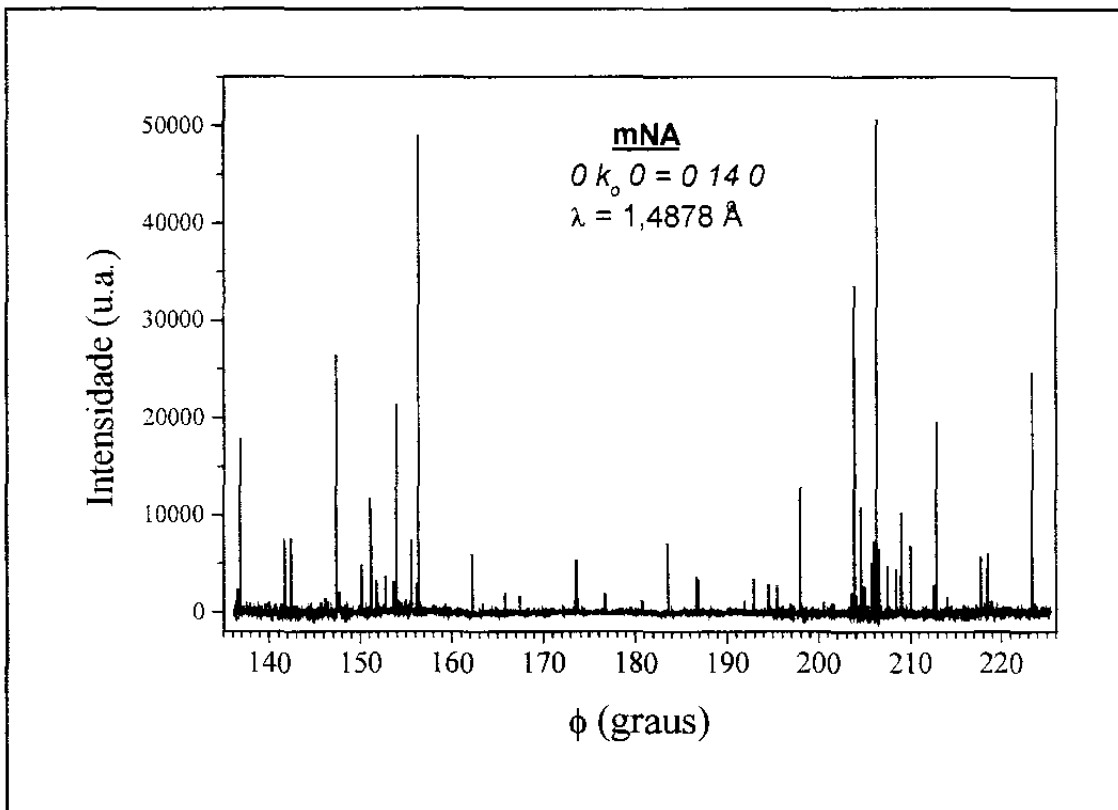


Figura 5.11: Diagrama de difração múltipla para o mNA em torno da posição $\phi = 180^\circ$. Resultado obtido com radiação síncrotron.

Assim, tomando como referência $\bar{R}_{ef} = [100]$, os picos envolvidos na determinação dos coeficientes piezoelétricos aparecem nas posições mostradas abaixo. Todas as reflexões são casos de três feixes, primário, secundário e acoplamento, apenas.

hkl	Acoplamento	$\phi_{entrada} (^\circ)$	$\phi_{saída} (^\circ)$
200	$\bar{2}140$	74,2371	285,7629
$\bar{2}00$	2140	105,7629	254,2371
002	$014\bar{2}$	20,3351	159,6649
$00\bar{2}$	0142	200,3351	339,6649

i) O coeficiente d_{31} .

Para determinarmos o coeficiente d_{31} , escolhemos o pico 200 que aparece na posição angular $\phi = 74,2371^\circ$, fomos variando o campo até $1,2 \times 10^6 \text{ Vm}^{-1}$ e acompanhando o comportamento do pico no diagrama Renninger. Os resultados aparecem na figura 5.12.

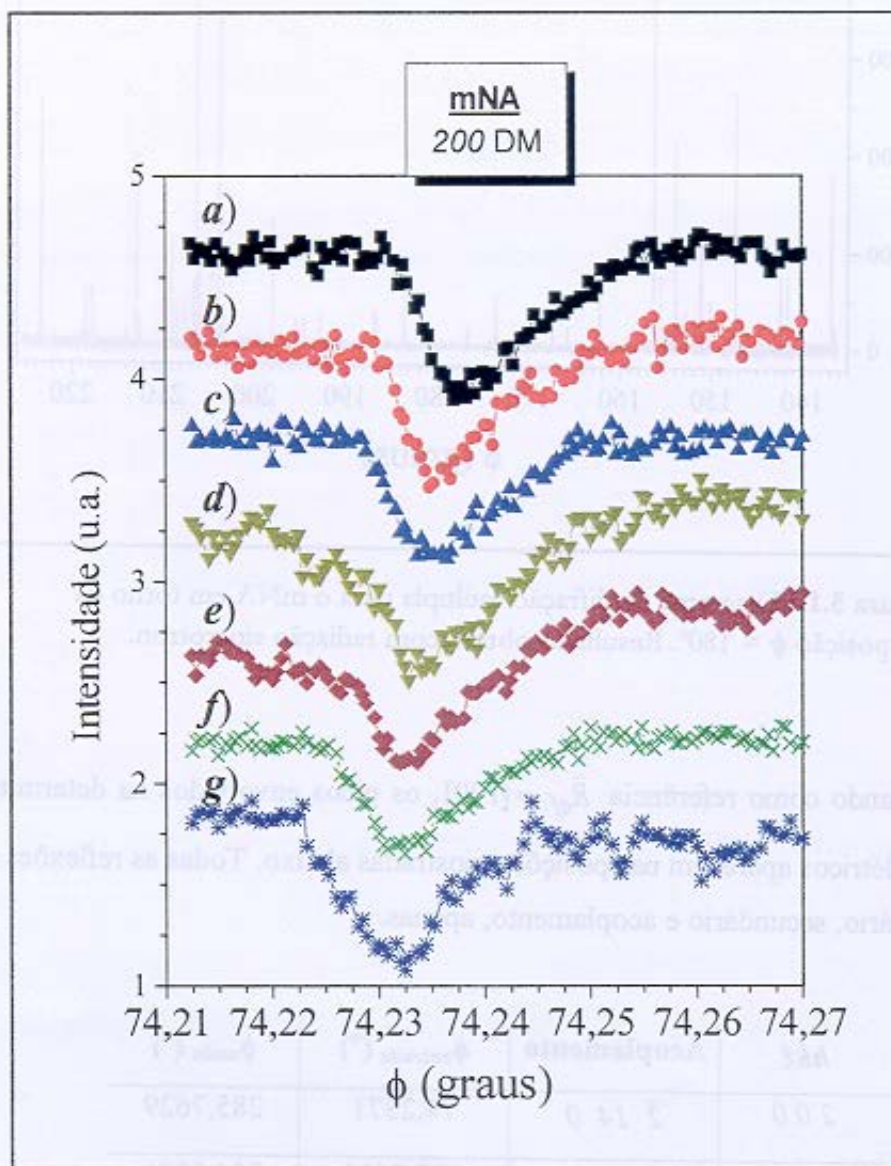


Figura 5.12: Mudanças na posição do pico de difração múltipla, correspondente à reflexão secundária 200, em função do campo. *a)* 0 Vm^{-1} , *b)* $1,2 \times 10^5 \text{ Vm}^{-1}$, *c)* $2,4 \times 10^5 \text{ Vm}^{-1}$, *d)* $3,6 \times 10^5 \text{ Vm}^{-1}$, *e)* $4,8 \times 10^5 \text{ Vm}^{-1}$, *f)* $6 \times 10^6 \text{ Vm}^{-1}$, e *g)* $1,2 \times 10^6 \text{ Vm}^{-1}$.

Assim, com as mudanças na posição do pico $\Delta(\phi^{200} + \phi_o)$, e os resultados para $\Delta b/b$ obtidos a partir do caso de dois feixes, a distorção no parâmetro de rede a pode ser calculada a partir da equação desenvolvida no capítulo 3,

$$\frac{\Delta a}{a} = \tan(\phi^{200} + \phi_o) \Delta(\phi^{200} + \phi_o) - \frac{\lambda^2 k_o^2}{4b^2 - \lambda^2 k_o^2} \frac{\Delta b}{b} = \epsilon_{xx} = d_{31} E_z. \quad (5.6)$$

Nesta equação, aparece apenas o sinal positivo para os termos entre parênteses, uma vez que a reflexão secundária foi medida quando entrava na esfera de Ewald. Assim, o gráfico da distorção em função do campo elétrico pôde ser construído, é mostrado na figura 5.13 e o coeficiente piezoelétrico correspondente obtido da inclinação da curva. O valor encontrado foi $|d_{31}| = 7,3(1) \times 10^{-11} \text{ CN}^{-1}$. Da figura, também pode ser observado o comportamento linear característico do efeito piezoelétrico.

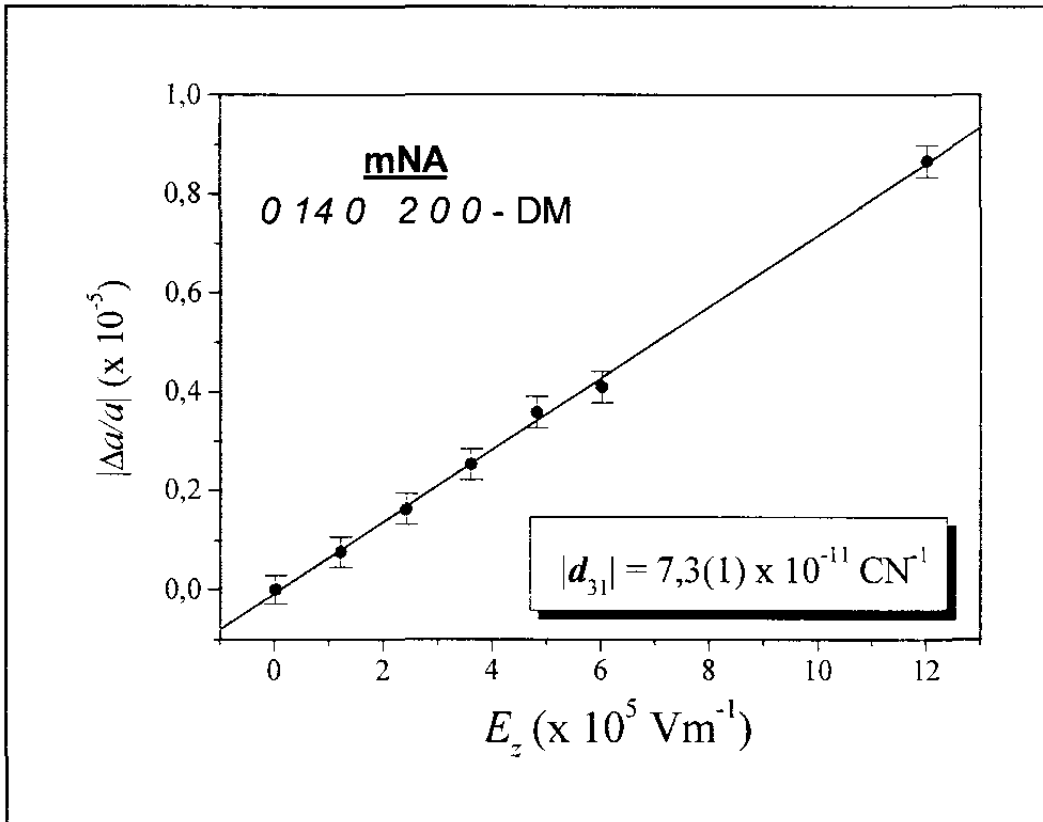


Figura 5.13: Distorção no parâmetro de rede a em função do campo elétrico E_z obtido a partir de medidas de difração múltipla de raios-X.

ii) O coeficiente d_{33} .

Seguindo o mesmo procedimento anterior, a reflexão secundária 002 que aparece na posição $\phi = 20,3351^\circ$, foi escolhida para a determinação do coeficiente d_{33} . O efeito do campo sobre o pico de difração múltipla aparece na figura 5.14.

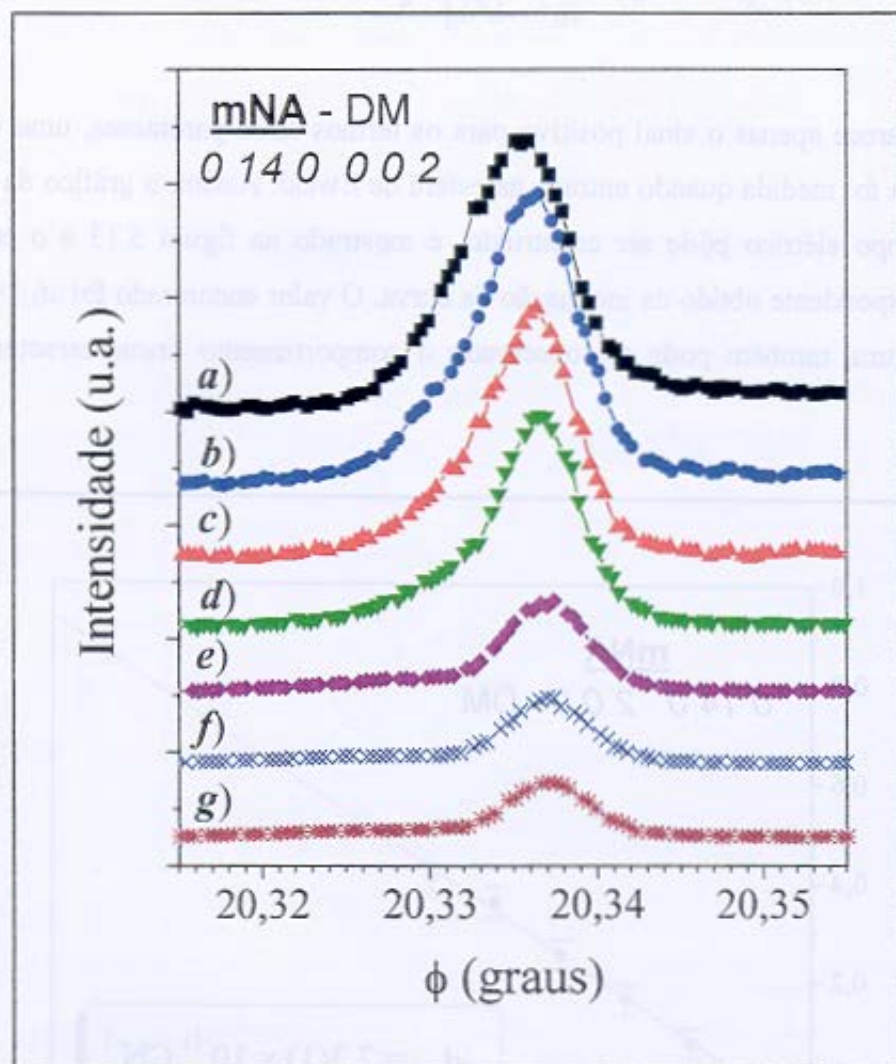


Figura 5.14: Mudanças na posição do pico de difração múltipla correspondente à reflexão secundária 002 em função do campo aplicado. *a*) 0 Vm^{-1} , *b*) $1,2 \times 10^5 \text{ Vm}^{-1}$, *c*) $2,4 \times 10^5 \text{ Vm}^{-1}$, *d*) $3,6 \times 10^5 \text{ Vm}^{-1}$, *e*) $4,8 \times 10^5 \text{ Vm}^{-1}$, *f*) $6 \times 10^5 \text{ Vm}^{-1}$, e *g*) $1,2 \times 10^6 \text{ Vm}^{-1}$.

Assim, com ajuda da equação desenvolvida no capítulo 3

$$\frac{\Delta c}{c} = \tan(\phi^{00\ell} + \phi_o) \Delta(\phi^{00\ell} + \phi_o) - \frac{\lambda^2 k_o^2}{4b^2 - \lambda^2 k_o^2} \frac{\Delta b}{b} = \varepsilon_{zz} = d_{33} E_z, \quad (5.7)$$

a variação do parâmetro de rede c , mostrada na figura 5.15, é obtida em função do campo.

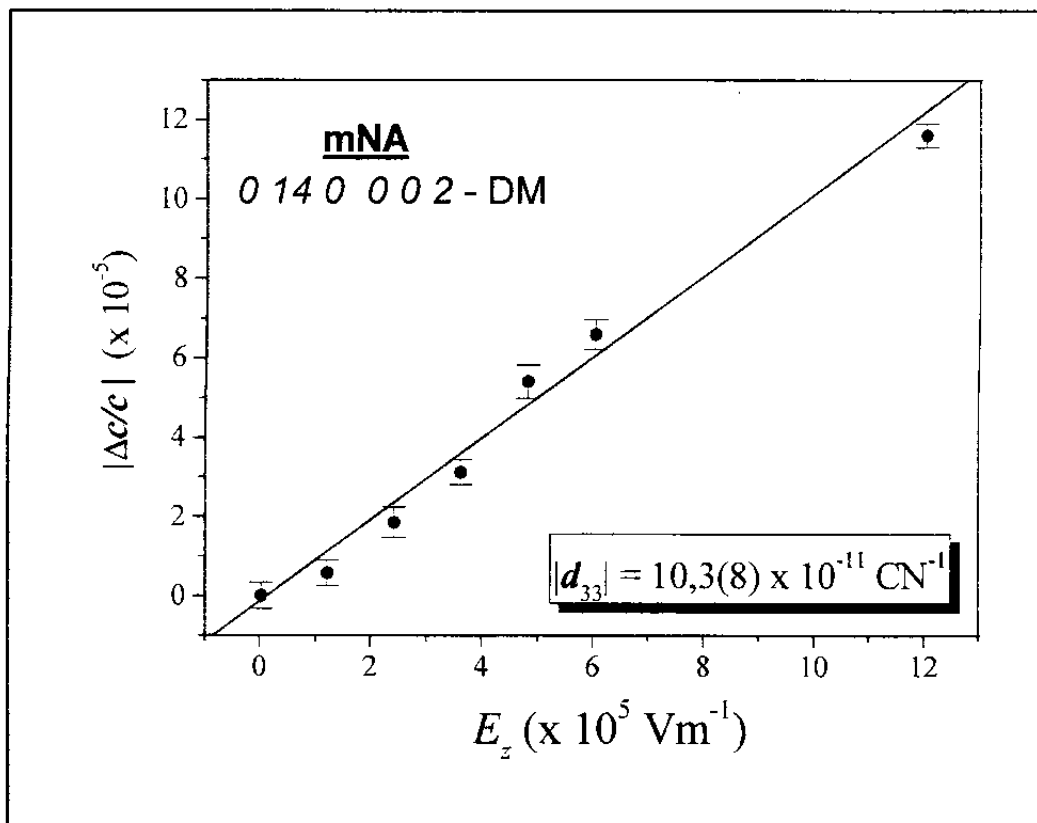


Figura 5.15: Distorção no parâmetro de rede c em função do campo elétrico E_z obtido a partir de medidas de difração múltipla de raios-X.

O valor do coeficiente piezoelétrico foi então, determinado como sendo $|d_{33}| = 10,3(8) \times 10^{-11} \text{ CN}^{-1}$.

Um possível caminho para os feixes envolvidos na difração correspondente ao caso 000 0140 200 , no interior do cristal é mostrado na figura 5.16. O feixe secundário é do tipo Laue e é difratado para o interior do cristal. Essa geometria também deve ser a correspondente ao caso 000

0140 002. Portanto, o fato das interações entre os feixes correspondentes ao primeiro caso aparecer como um “pico negativo” enquanto que para o caso 000 0140 002 o resultado ser um pico positivo, deve estar relacionado aos valores dos fatores de estrutura envolvidos. Como mostra a tabela 1 do capítulo 4, o fator de estrutura tanto para a reflexão secundária 002 quanto para o acoplamento 0 14 2 são maiores do que o valor para o fator de estrutura da reflexão primária 0140 e para as reflexões 200 e 2 14 0.

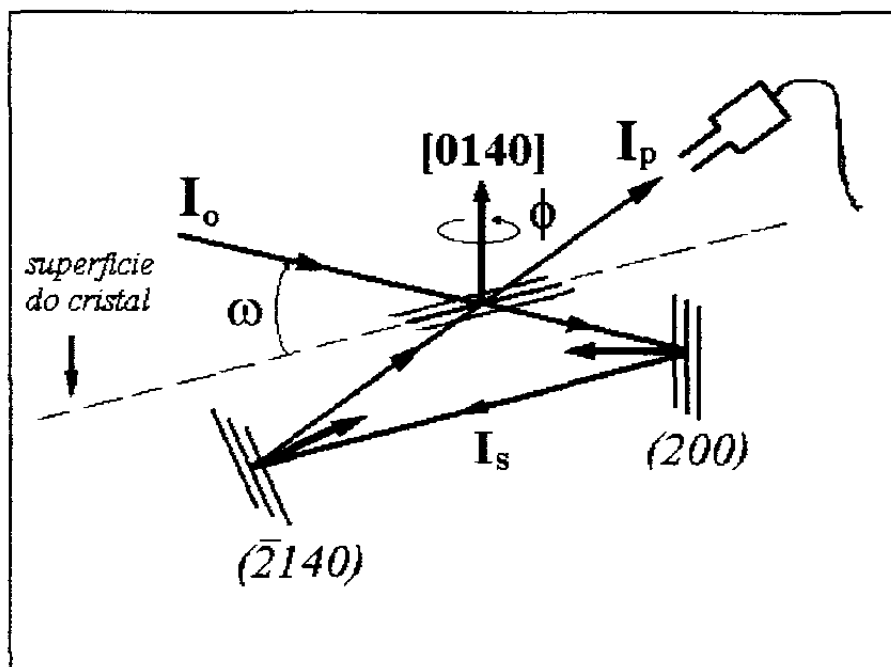


Figura 5.16: Possível caminho percorrido pelo feixe correspondente ao caso 000 0140 200. I_o : feixe incidente, I_p : feixe primário e I_s : feixe secundário. $\bar{2}140$ representam os planos de acoplamento.

Sobre os valores dos coeficientes piezoelétricos determinados aqui, $|d_{32}|$, o maior deles, representa o efeito produzido pelo campo na direção $[010]$. Como esta é a direção dos planos de clivagem naturais do material, o que implica em moléculas não fortemente ligadas, estando inclusive separadas por uma maior distância (figura 4.2), é bastante razoável esperar que a distorção seja realmente maior nesta direção.

Por último, a figura 5.17 mostra uma região do espelho de simetria que aparece em torno à posição $\phi = 90^\circ$. A figura mostra uma varredura sem campo (figura 5.17a) e sob a aplicação de um campo de $4,8 \times 10^5 \text{ Vm}^{-1}$ (figura 5.17b). Apesar das pequenas mudanças na intensidade dos

picos, devido à deformação da rede produzida pelo campo, a simetria da rede é mantida constante, ou seja, o campo não induziu nenhuma transição de fase no material, como havia sido antecipado na teoria.

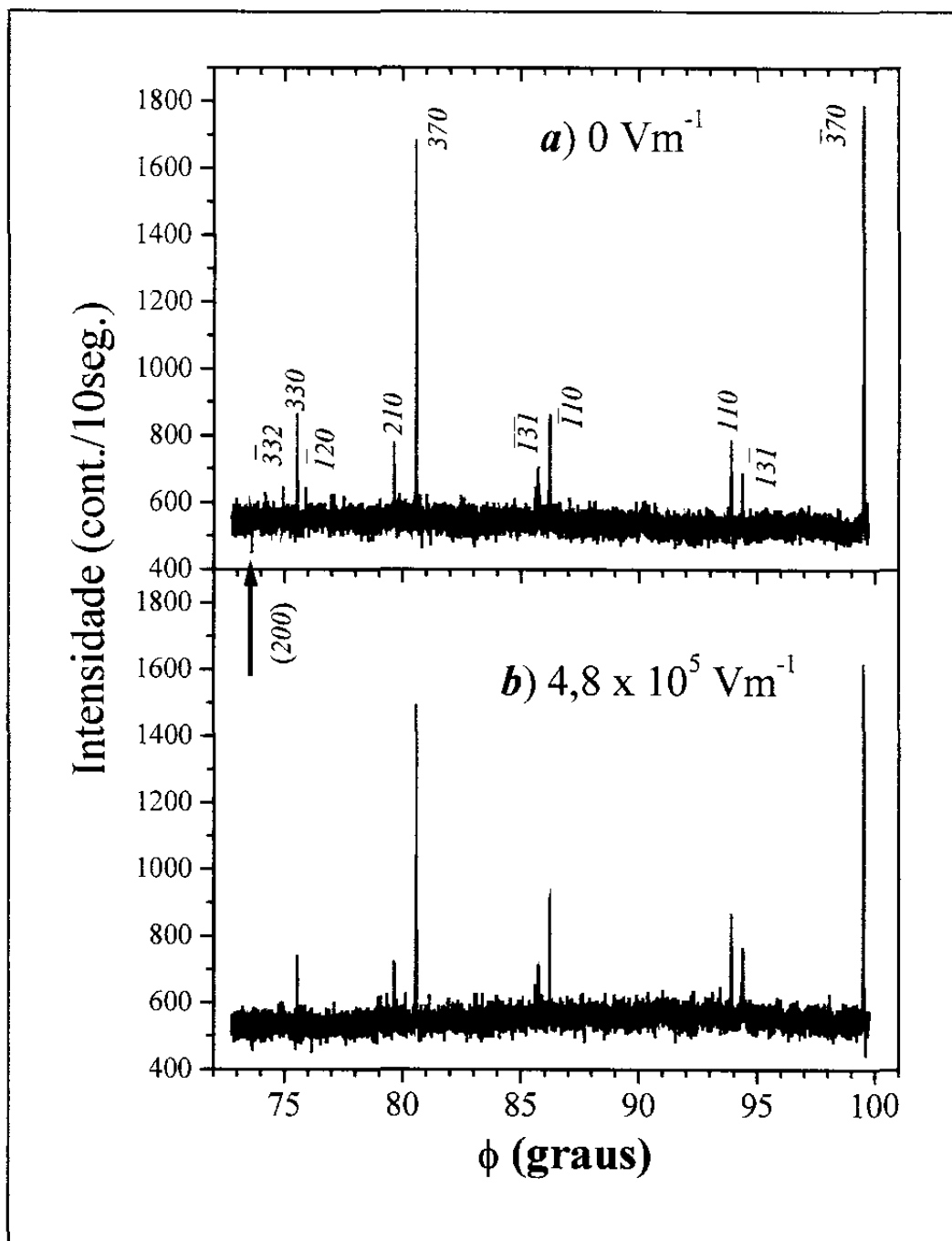


Figura 5.17: Região em torno do espelho $\phi = 90^\circ$ para o mNA *a)* sem campo e *b)* sob ação de um campo $E_z = 4,8 \times 10^5 \text{ Vm}^{-1}$. Resultado obtido com radiação convencional, $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$.

5.3.3. REVERSIBILIDADE DO EFEITO PIEZOELÉTRICO.

A equação que relaciona a deformação na rede cristalina com o campo elétrico que a produz no efeito piezoelétrico inverso,

$$\varepsilon_{jk} = d_{ijk} E_i,$$

além da dependência linear entre eles, indica ainda que a inversão da polaridade do campo implica na reversibilidade do efeito.

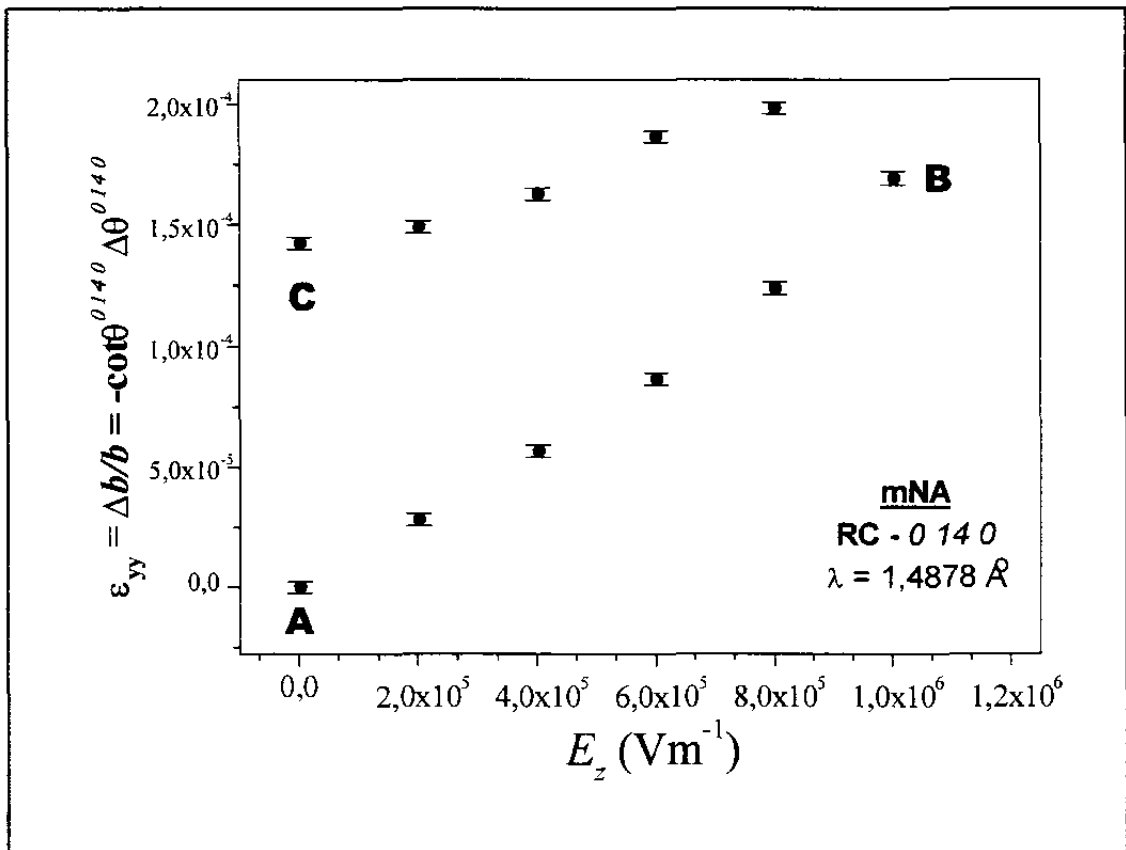


Figura 5.18: Deformação produzida na rede cristalina do mNA por um campo elétrico \vec{E} , obtida a partir de curvas de *Rocking* para uma reflexão 0 14 0. Resultado obtido com radiação síncrotron, $\lambda = 1,4878 \text{ \AA}$.

A figura 5.18 mostra o resultado da aplicação de um campo elétrico, a partir de $E_z = 0 \text{ Vm}^{-1}$ no ponto A mostrado no gráfico, até $E_z = 1,0 \times 10^5 \text{ Vm}^{-1}$ (ponto B) e depois retornando ao valor inicial do campo $E_z = 0 \text{ Vm}^{-1}$ (ponto C). Observamos que o comportamento no ramo A \rightarrow B da curva é diferente do comportamento no ramo B \rightarrow C, ou seja, a ida não é igual à volta, diferentemente do que prediz a teoria. Esse resultado pode ser explicado considerando que o potencial para a molécula de mRNA apresenta dois mínimos de energia, nas posições r_1 e r_2 , como ilustrado na figura 5.19 abaixo.

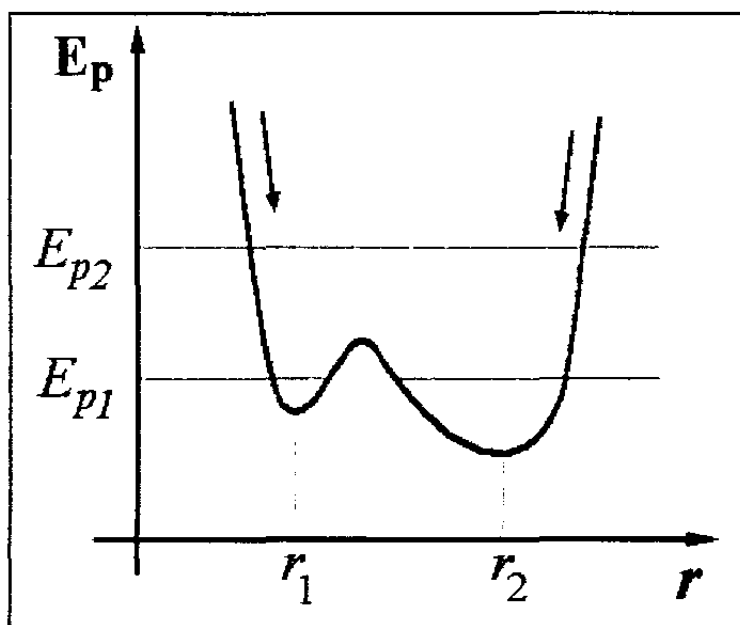


Figure 5.19: Possível formato para a energia potencial da molécula do mRNA.

Da figura, é possível ver que a diferença de caminho, causada pela diferença de energia entre os mínimos, irá fazer com que o “caminho na ida” seja diferente do “caminho na volta”.

A figura 5.20 mostra a variação no parâmetro de rede b , medida através de curvas de *rocking*, para a aplicação de um ciclo completo de \vec{E} . Iniciamos com $E_z = 0 \text{ Vm}^{-1}$ (ponto A no gráfico) e o campo foi aumentado até $E_z = 1,0 \times 10^6 \text{ Vm}^{-1}$ (ponto B). A partir daí, o campo foi sendo diminuído até $E_z = 0 \text{ Vm}^{-1}$ (ponto C). Neste ponto, a polaridade foi invertida e o campo foi sendo aumentado até $E_z = -1,0 \times 10^6 \text{ Vm}^{-1}$ (ponto D) para depois retornar a $E_z = 0 \text{ Vm}^{-1}$ (ponto A), completando assim o ciclo. A primeira observação importante são os valores para a intensidade do campo. Neste experimento, o valor inicial para o campo foi da ordem de 10^2 Vm^{-1} ,

diferente dos experimentos anteriores, nos quais o valor do campo aplicado foi sempre alto, da ordem de 10^5 Vm^{-1} .

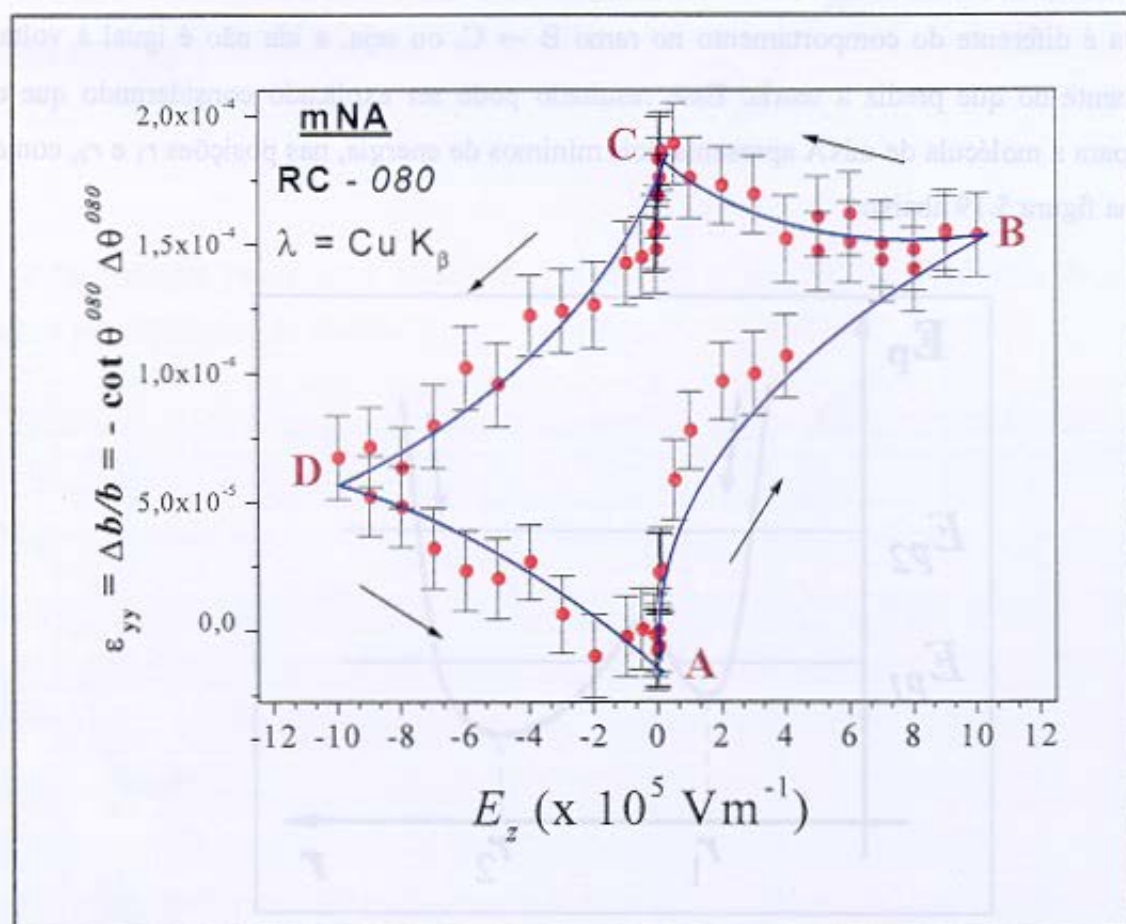


Figura 5.20: Deformação da rede cristalina do mNA produzida por um campo elétrico cíclico \vec{E} . Resultado obtido com radiação convencional, $\lambda = \text{Cu K}\beta$ a partir de curvas de *Rocking* para uma reflexão 080 . As linhas cheias servem apenas como guias, não tendo nenhum significado físico.

A primeira observação a partir da figura 5.20 é que o pico retorna à sua posição inicial (antes da aplicação do campo), indicando assim, que o efeito produzido no material é reversível. Ainda dessa figura, uma resposta claramente não linear da amostra é observada. Até onde pôde-se verificar, esta é a primeira vez que tal comportamento tipo histerese é observado experimentalmente em cristais de mNA. Esse resultado fortemente sugere uma “assinatura ferroelétrica” para cristais de mNA. Também foi observado um “efeito memória”, uma vez que após a remoção do campo elétrico a amostra retornou à sua estrutura inicial após um período tipicamente de 10 horas.

O mNA apresenta uma estrutura bastante simples, com um alinhamento linear das moléculas (conforme mostra a figura 4.2 do capítulo 4). Isto simplifica a análise teórica pois este particular alinhamento permite estimar os efeitos das interações moleculares a partir de cálculos para uma molécula isolada. Baseado nisto, pôde-se investigar se as características principais do comportamento tipo histerese podem ser inferidas a partir de cálculos moleculares, ou se as interações moleculares têm um papel decisivo na determinação dessas características. Os cálculos foram realizados utilizando-se o bem conhecido semi-empírico método AM1 (*Austin Method One*) [5.5], com modificações que permitem a introdução de um campo elétrico externo na Hamiltoniana. Os detalhes da metodologia podem ser encontrados na referência [5.6]. Apesar de sua simplicidade, métodos semi-empíricos, e mesmo métodos topológicos mais simples, têm demonstrado ser uma ferramenta muito eficiente para investigar a estrutura eletrônica de materiais orgânicos [5.7 – 5.10].

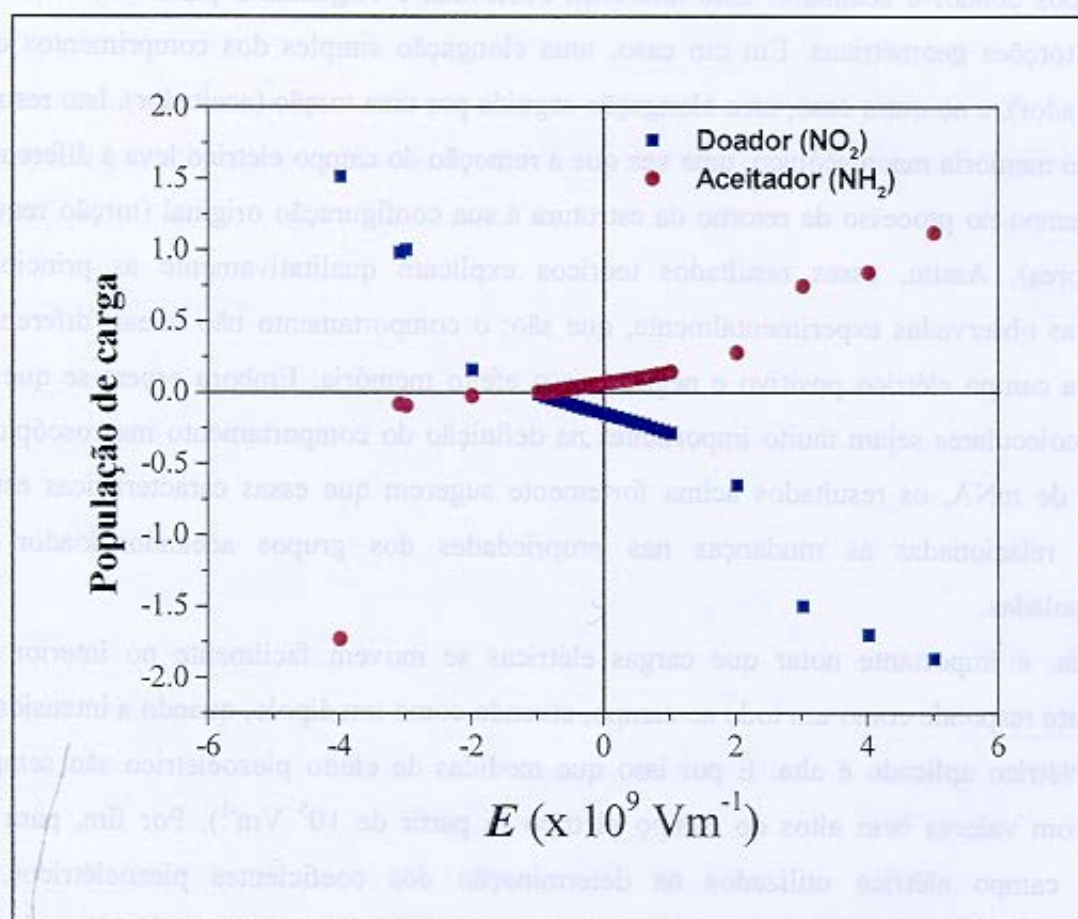


Figure 5.21: População de carga nos grupos doador (NO_2) e aceitador (NH_2) em função da intensidade do campo elétrico aplicado, E .

As otimizações geométricas foram realizadas como uma função da intensidade do campo elétrico, aplicado ao longo da direção que conecta os átomos Nitrogênio do grupo amina (grupo doador) ao átomo adjacente de Carbono, que é a escolha natural em moléculas tipo aceitador-doador. Analisou-se então, as distorções geométricas induzidas pelo campo elétrico externo (E) e as mudanças associadas na população de carga no grupo doador-aceitador. Na figura 5.21 é mostrado o resultado dos cálculos para a população de cargas nos grupos aceitador (NH_2) e doador (NO_2), que podem ser utilizados para interpretar as distorções no parâmetro de rede b ($\Delta b/b$) [5.6,5.11]

Para pequenos valores de E , observa-se uma dependência linear, tanto para o grupo doador quanto para o grupo aceitador, e com coeficientes angulares similares (em módulo). Para altos valores de E , um comportamento não linear é observado, e este comportamento é diferente para os grupos doador e aceitador. Esta diferença observada é originada a partir de diferentes tipos de distorções geométricas. Em um caso, uma elongação simples dos comprimentos das ligações (doador), e no outro caso, uma elongação seguida por uma torção (aceitador). Isto resulta em um efeito memória macroscópico, uma vez que a remoção do campo elétrico leva à diferentes escalas de tempo no processo de retorno da estrutura à sua configuração original (torção requer tempo maiores). Assim, esses resultados teóricos explicam qualitativamente as principais características observadas experimentalmente, que são: o comportamento não linear, diferentes regimes para campo elétrico positivo e negativo e o efeito memória. Embora espera-se que as interações moleculares sejam muito importantes na definição do comportamento macroscópicos dos cristais de mNA, os resultados acima fortemente sugerem que essas características estão diretamente relacionadas às mudanças nas propriedades dos grupos aceitador-doador de moléculas isoladas.

Ainda, é importante notar que cargas elétricas se movem facilmente no interior do material e este responde como um todo ao campo, atuando como um dipolo, quando a intensidade do campo elétrico aplicado é alta. É por isso que medidas de efeito piezoelétrico são sempre realizadas com valores bem altos do campo elétrico (a partir de 10^5 Vm^{-1}). Por fim, para os valores do campo elétrico utilizados na determinação dos coeficientes piezoelétricos, o comportamento do material é linear, como mostrado nas figuras da referência [5.12], valendo assim todo o desenvolvimento teórico realizado neste trabalho.

5.3.4. LARGURA MOSAICO.

Algumas reflexões de superfície, que podem ser utilizadas para a determinação da largura mosaico superficial em função do campo aplicado, aparecem nas posições mostradas na tabela abaixo.

hkl	$\phi_{\text{entrada}} (^{\circ})$	$\phi_{\text{saída}} (^{\circ})$
272	129,905	334,064
$27\bar{2}$	25,9360	230,095
370	80,9933	279,0067
$\bar{3}70$	99,0067	260,9933

Destas, escolhemos as reflexões 272_S e $27\bar{2}_E$, 370_E e $\bar{3}70_E$ que aparecem em torno às posições $\phi = 0^{\circ}$ e $\phi = 90^{\circ}$, respectivamente, como mostra a figura 5.22. Os índices E e S indicam entrada e saída do nó recíproco na esfera de Ewald. Estas reflexões também permitem corrigir as mudanças nas posições dos espelhos de simetria, causadas pelos efeitos do campo sobre a rede cristalina.

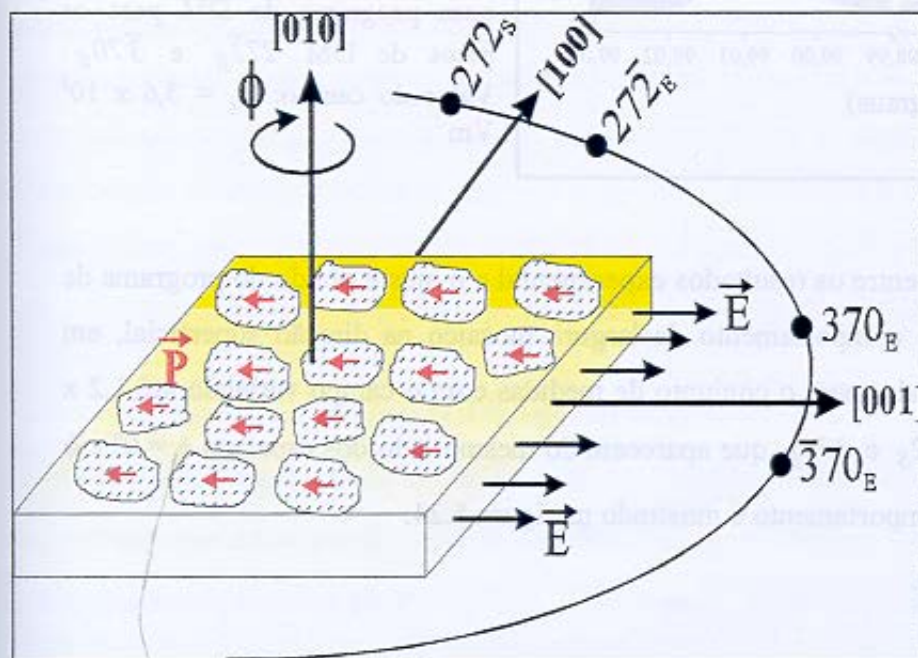


Figura 5.22:

Posição dos picos de difração múltipla em torno aos espelhos de simetria para o mNA. \vec{P} representa o momento de dipolo médio em cada bloco mosaico e \vec{E} a direção de aplicação do campo. Os índices E e S indicam entrada e saída do nó recíproco na esfera de Ewald.

Supondo um modelo de cristal mosaico para o mNA, \vec{P} representa o momento de dipolo médio em cada um dos blocos mosaicos. Como o eixo polar do material é o eixo $\vec{c} \equiv [001]$, esses momentos de dipolos médios devem estar razoavelmente bem alinhados com esta direção, como mostra a figura.

Na figura 5.23, mostrado-se a concordância entre o resultado experimental e o ajuste com o programa de DM, para os picos de superfície 272_E e 370_E . Neste caso, a intensidade do campo é $E_z = 3,6 \times 10^5 \text{ Vm}^{-1}$. Os valores obtidos para as larguras mosaicos desses dois picos também são mostrados.

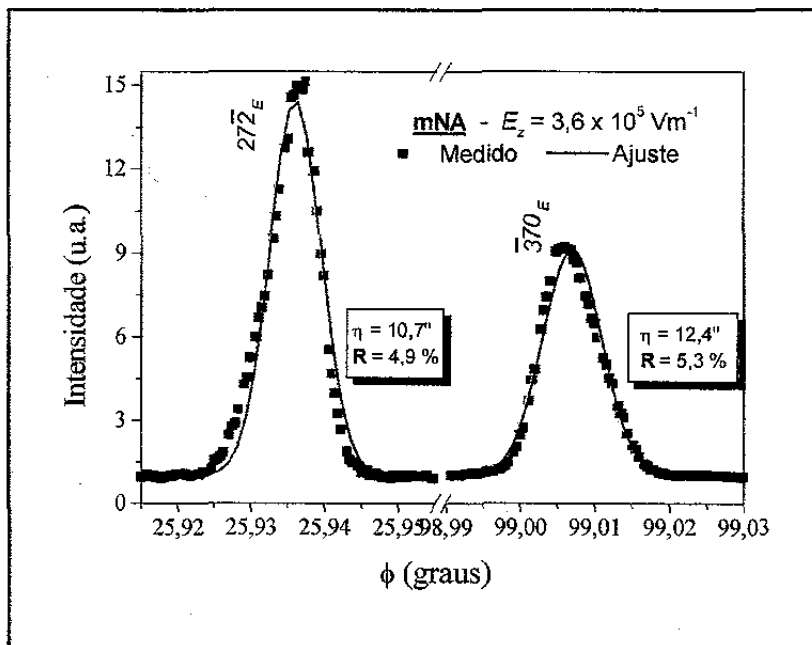


Figura 5.23: Concordância entre os resultados experimental e ajuste com programa de DM para os picos de DM 272_E e 370_E . Valor do campo: $E_z = 3,6 \times 10^5 \text{ Vm}^{-1}$.

Assim, da concordância entre os resultados experimental e o ajuste obtido do programa de DM, foi possível determinar o comportamento da largura mosaico na direção superficial, em função do campo elétrico aplicado, para o conjunto de medidas com o campo variando até $1,2 \times 10^6 \text{ Vm}^{-1}$. Para as reflexões 272_S e 370_E que aparecem do mesmo lado dos espelhos $\phi = 0^\circ$ e $\phi = 90^\circ$, respectivamente, esse comportamento é mostrado na figura 5.24.

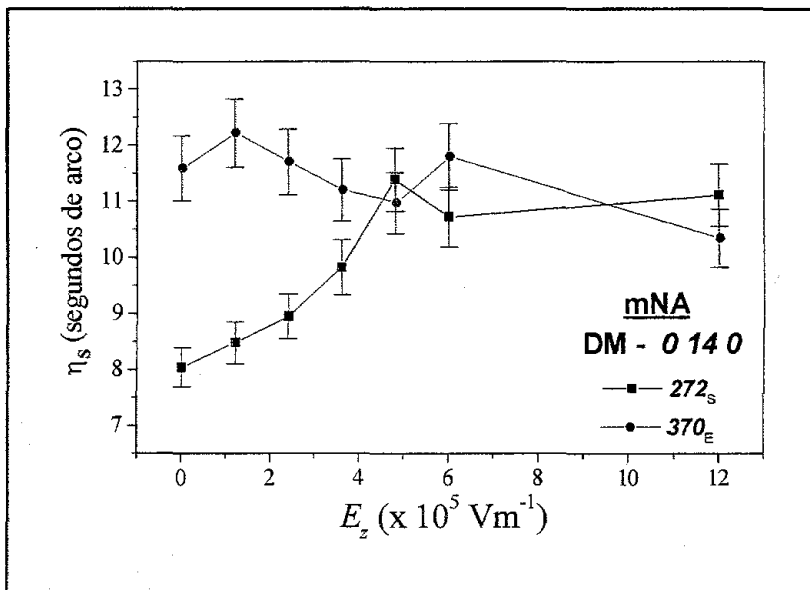


Figura 5.24: Comparação entre os valores obtidos para a largura mosaico superficial η_s em função do campo aplicado \vec{E}_z , para os picos de DM 272_S e 370_E que aparecem nas posições indicadas na figura 5.22.

Desta figura, observamos um comportamento diferente para os dois picos analisados. Enquanto a largura mosaico η_s mostra-se praticamente constante e da ordem de $11,5 \pm 1$ segundos de arco para a reflexão 370_E dentro do intervalo de aplicação de \vec{E}_z , observa-se que para a reflexão 272_S o efeito do campo faz com que η_s passe de 8 a 11 segundos de arco quando o valor do campo é $E_z = 4,8 \times 10^5 \text{ Vm}^{-1}$, permanecendo constante a partir daí. Assim, esse resultado indica que o bom alinhamento das regiões cristalográficas, e portanto dos dipolos que as caracterizam, com o campo, não sofre influência deste. Por outro lado, quando E é aplicado perpendicularmente à esta direção, e por consequência, à direção média dos dipolos, as intensidades de campo abaixo de $E_z = 4,8 \times 10^5 \text{ Vm}^{-1}$ vão tender a orientar os dipolos, causando dessa forma, mais imperfeição que se reflete no aumento de η_s . A partir daquele valor, a medida da perfeição cristalina na superfície se torna praticamente independente do campo elétrico aplicado.

Na figura 5.25, mostra-se o comportamento da largura mosaico η_s obtidas do ajuste dos picos das reflexões secundárias 272_E e 370_E com o programa de DM. Um comportamento completamente análogo foi obtido, inclusive com o mesmo valor limite do campo para ordenamento de dipolos, no caso 272_E. A pequena diferença fica por conta da largura mosaico inicial desta reflexão um pouco maior (9,5 segundos de arco) do que no caso anterior. Ainda

dessas figuras, também se constata o fato da largura mosaico ser anisotrópica, apresentando diferentes valores para diferentes direções analisadas.

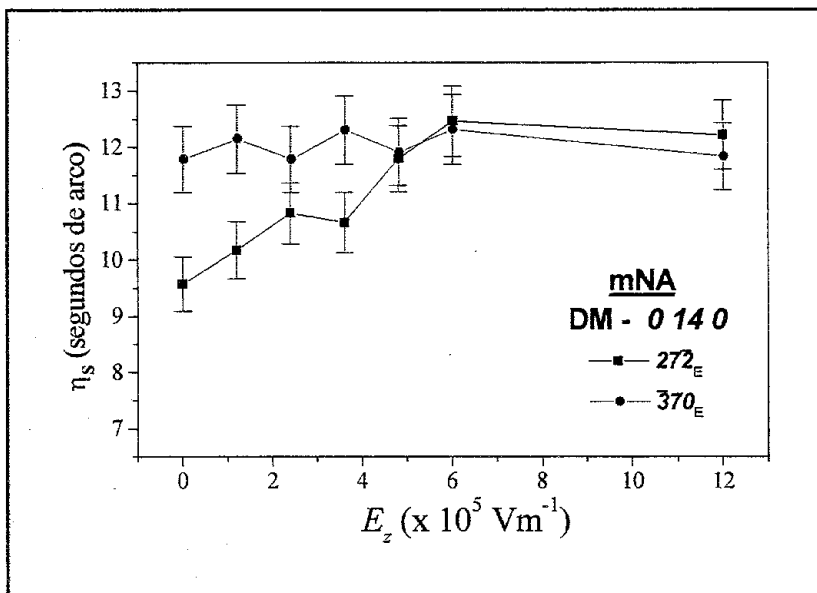


Figura 5.25: Comparação entre os valores obtidos para a largura mosaico superficial η_s em função do campo aplicado \vec{E}_z , para os picos de DM 272_E e 370_E .

Os valores da largura mosaico superficial podem ser comparados com aqueles obtidos a partir das curvas de *rocking* para as reflexões *080* e *0 14 0*. Para isso, estes picos de difração foram ajustados com uma função Gaussiana, e a concordância entre os resultados experimental e ajuste, para os dois picos sob ação de um campo elétrico de intensidade $E_z = 6 \times 10^5 \text{ Vm}^{-1}$, é mostrada na figura 5.26 a) e b).

Supondo uma distribuição Gaussiana de blocos, a largura mosaico perpendicular, η_{\perp} , foi então determinada a partir da relação

$$\eta_{\perp} = \frac{\beta}{2\sqrt{2 \ln 2}}, \quad (5.12)$$

onde β é largura total da curva tomada na meia altura (FWHM), obtida da concordância entre resultados experimentais e ajuste. Como a divergência do feixe de radiação síncrotron é muito pequena, o valor de η_{\perp} não é afetado por fatores experimentais. Assim, definida como o desvio padrão da distribuição Gaussiana, e considerando que fatores experimentais não estão presentes, η_{\perp} pode ser considerada um parâmetro intrínseco do cristal [5.13].

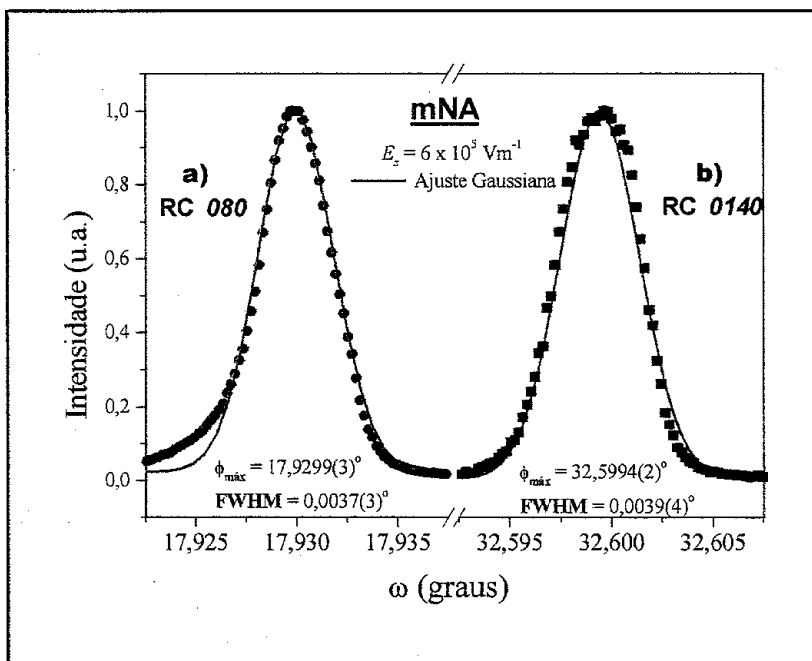


Figura 5.26: Concordância entre os resultado experimental e ajuste com função Gaussiana para os casos de dois feixes a) 080 e b) 0140. Intensidade do campo: $E_z = 6 \times 10^5 \text{ Vm}^{-1}$. As intensidades para as duas reflexões foram normalizadas.

Desta forma, o comportamento da largura mosaico perpendicular em função do campo pôde ser determinado para duas reflexões diferentes, conforme mostra a figura 5.27. Da figura, observa-se que o valor de η_{\perp} permanece praticamente constante durante todo o intervalo de aplicação do campo, para ambas as reflexões. A figura 5.27 ainda mostra valores bem próximos de η_{\perp} , entre 5,5 e 6,5 segundos de arco, para as reflexões analisadas.

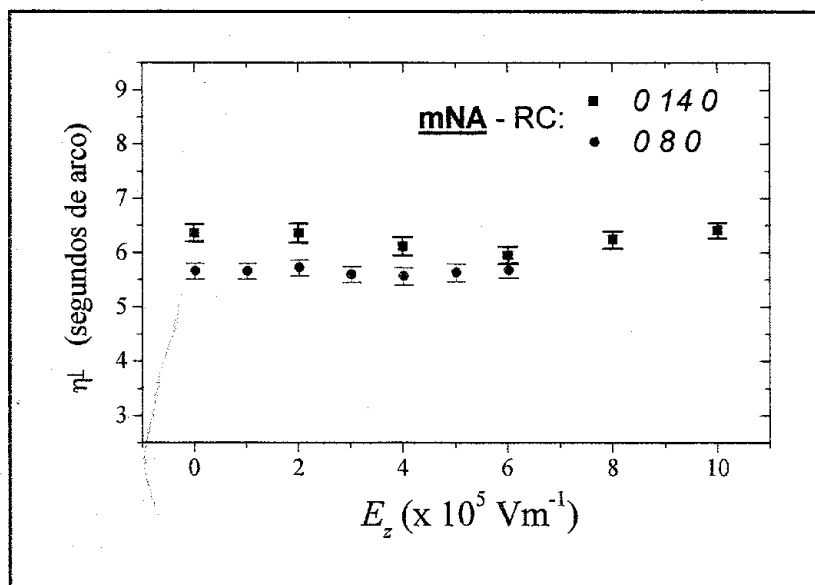


Figura 5.27: Variação da largura mosaico perpendicular η_{\perp} em função do campo aplicado \vec{E}_z , para os picos correspondentes aos casos de dois feixes 080 e 0140.

A comparação entre os valores de η_s , obtidos a partir dos dados de DM, e η_{\perp} obtidos das curvas de *rocking*, mostram que os valores de η_{\perp} são menores do que aqueles da DM. Esse resultado é explicado, conforme a referência [5.13], observando primeiramente que, “*nos casos de DM pelo menos três feixes contribuem para o perfil final do pico, o que produz um alargamento do pico maior que no caso de dois feixes apenas. Além disto, a largura do pico de difração múltipla também depende da inclinação da trajetória descrita pelo nó recíproco, associado com a reflexão secundária que produz o pico de DM, com relação à superfície da esfera de Ewald durante a rotação ϕ . Quanto mais inclinada a trajetória, mais largo será o pico de DM*” [5.13 – 5.16].

5.4. RESULTADOS PARA O MBANP.

Da mesma forma que para o mNA, diagramas Renninger com radiação convencional foram obtidos também para o MBANP.

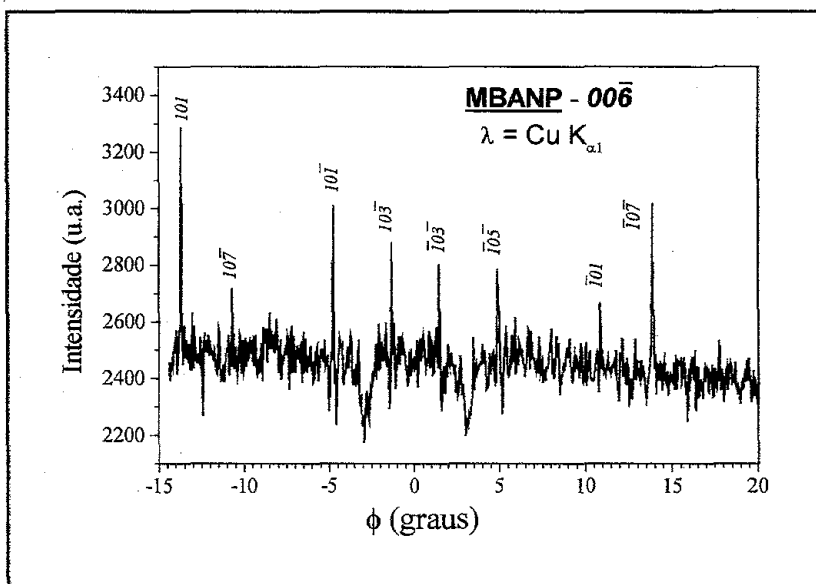


Figura 5.28: Região em torno da posição $\phi = 0^\circ$ do diagrama de difração múltipla para o MBANP. Reflexão primária = $00\bar{6}$; vetor de referência $\vec{R}_{ef} = [010]$. Resultado obtido com radiação convencional - $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$.

A figura 5.28 mostra uma região em torno da posição $\phi = 0^\circ$ do diagrama de difração múltipla para o MBANP. Este foi o melhor resultado obtido com radiação convencional, para esta região do diagrama. É importante notar que o vetor de referência foi tomado como sendo $\vec{R}_{ef} = [010]$ para a indexação.

Na figura 5.29, aparece claramente um espelho de simetria em torno à posição $\phi = 90^\circ$ do diagrama de difração múltipla. Como o vetor primário escolhido tem simetria 1, um diagrama de difração múltipla completo (360°) irá mostrar apenas dois espelhos de simetria separados por 180° , como o que aparece abaixo. Este resultado também foi obtido com radiação convencional.

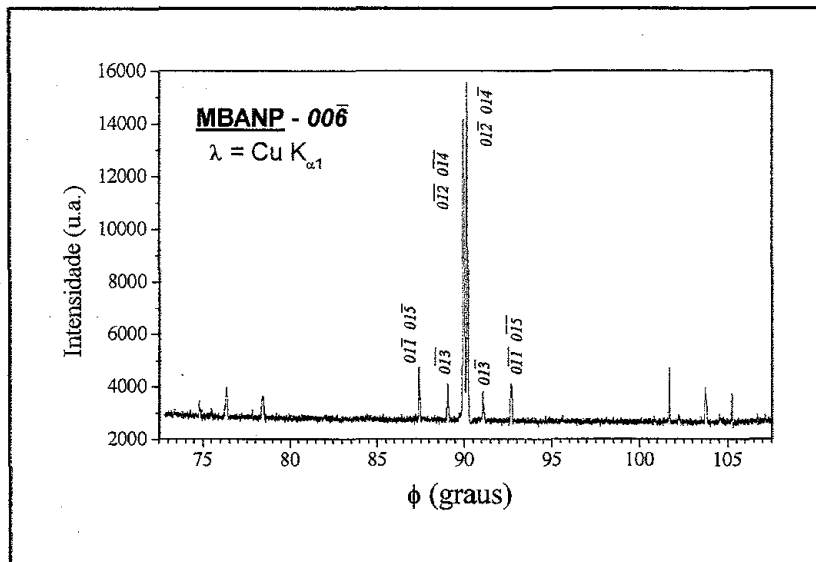


Figura 5.29:

Região em torno da posição $\phi = 90^\circ$ do diagrama de difração múltipla para o MBANP. Reflexão primária = $00\bar{6}$; vetor de referência $\vec{R}_{ef} = [010]$. Resultado obtido com radiação convencional - $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$.

Com radiação síncrotron, a região do diagrama em torno da posição $\phi = 0^\circ$ é mostrada na figura 5.30.

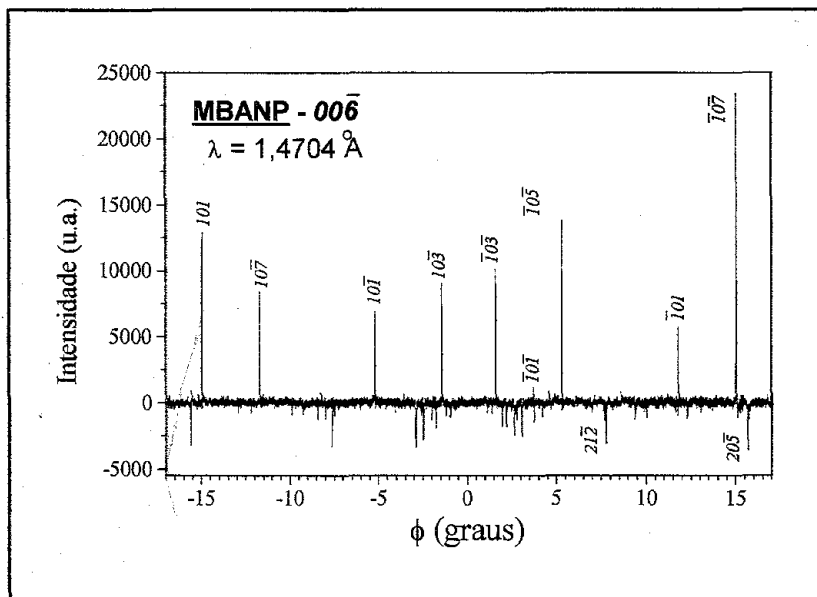


Figura 5.30: Região em torno da posição $\phi = 0^\circ$ do diagrama de difração múltipla para o MBANP. Reflexão primária = $00\bar{6}$; vetor de referência $\vec{R}_{ef} = [010]$. Resultado obtido com radiação síncrotron - $\lambda = 1,4704 \text{ \AA}$.

Este diagrama foi obtido na montagem para difração múltipla da estação 7.6 [5.17], utilizando-se o comprimento de onda $\lambda = 1,4704 \text{ \AA}$. A comparação desse diagrama com o apresentado na figura 5.28 evidencia claramente as vantagens da radiação síncrotron sobre a radiação convencional: os picos de difração múltipla aparecem bem melhor discriminados, com relação sinal/ruído bem maior que para radiação convencional.

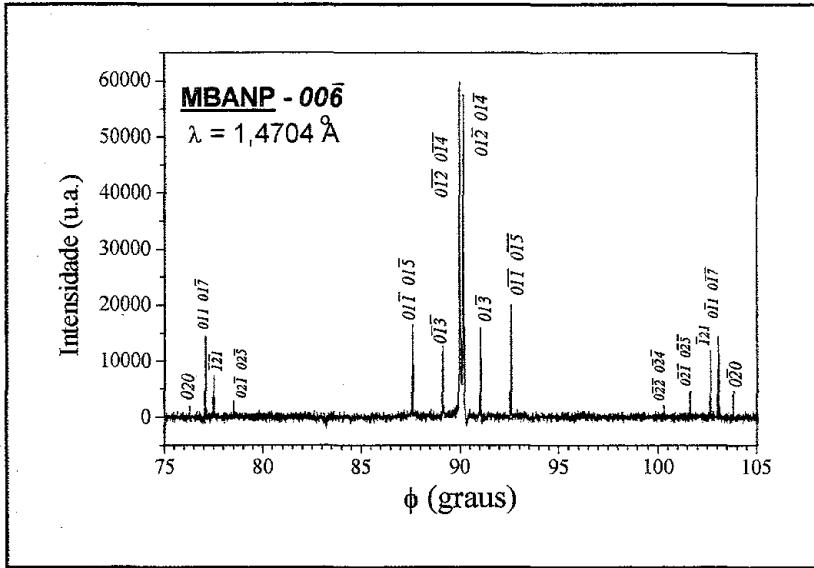


Figura 5.31: Região em torno da posição $\phi = 90^\circ$ do diagrama de difração múltipla para o MBANP. Reflexão primária = $00\bar{6}$; vetor de referência $\bar{R}_{ef} = [010]$. Resultado obtido com radiação síncrotron - $\lambda = 1,4704 \text{ \AA}$.

Finalmente, o diagrama em torno ao espelho de simetria $\phi = 90^\circ$ é mostrado na figura 5.31. Este diagrama é bastante semelhante ao obtido com radiação convencional, e é também fácil de ser identificado. Todos os diagramas aparecem com a maioria dos picos indexados, de forma que, qualquer pico de difração múltipla pode se medido, bastando conhecer apenas sua posição no diagrama.

Assim, para o MBANP, tomando $00\bar{6}$ como reflexão primária e $\bar{R}_{ef} = [010]$, as reflexões relacionadas à determinação dos coeficientes piezoelétricos aparecem nas posições indicadas na tabela abaixo.

hkl	$\phi_{entrada} (^\circ)$	$\phi_{saída} (^\circ)$
200	197,6257	342,5513
020	76,2237	283,7763
101	194,9490	345,0510

Foram escolhidas a reflexão 200_S que aparece na posição $\phi = 342,5513^\circ$, 020_E que aparece na posição $\phi = 76,2237^\circ$, e 101_S com $\phi = 345,0510^\circ$. (O índice E indica entrada e o S saída do nó recíproco na esfera de Ewald). É importante notar que, a escolha de picos que estão saindo da esfera de Ewald, implica no uso do sinal negativo nas equações que relacionam a mudança na posição do pico com o coeficiente piezoelétrico.

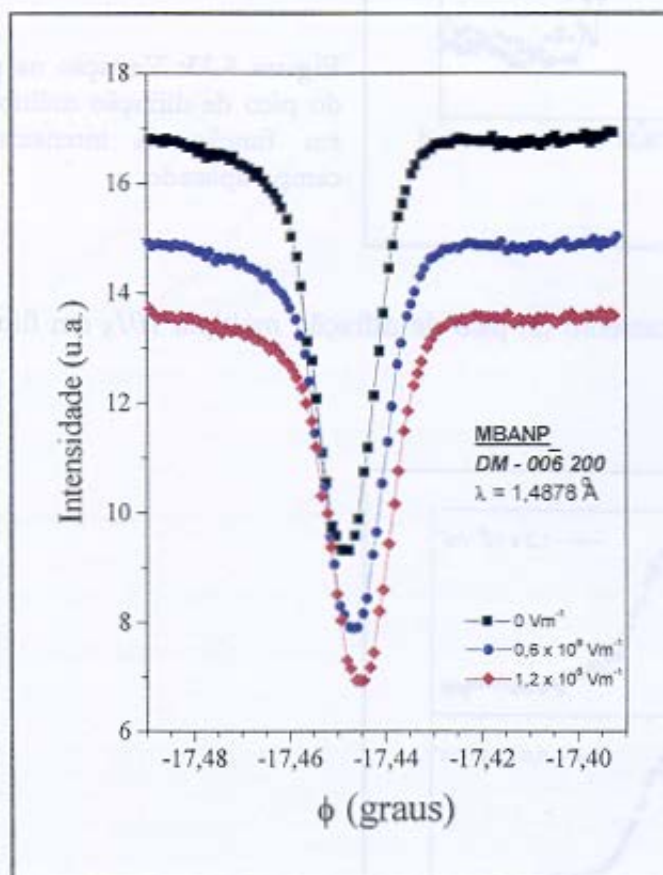


Figura 5.32: Variação na posição do pico de difração múltipla 200_S em função da intensidade do campo aplicado.

O campo elétrico foi aplicado na direção $\vec{E}_y = [010]$, e as intensidades do campo foram: 0 Vm^{-1} , $0,6 \times 10^6 \text{ Vm}^{-1}$ e $0,6 \times 10^6 \text{ Vm}^{-1}$. A variação na posição do pico de difração múltipla 200_S para o MBANP, em função do campo aplicado é mostrada na figura 5.32. Da figura, vemos que o campo não altera a forma do pico, o que ocorre é apenas uma mudança na posição.

Para o pico 020_E , a variação da posição em função da intensidade do campo é mostrada na figura 5.33. Apesar da forma das curvas, é possível determinar a posição de cada uma delas.

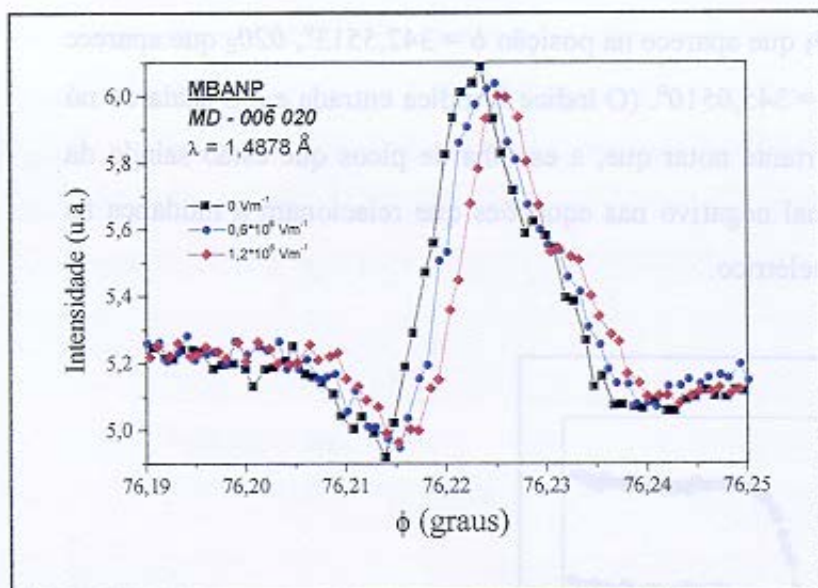


Figura 5.33: Variação na posição do pico de difração múltipla 020_E em função da intensidade do campo aplicado.

A figura 5.34 mostra o comportamento do pico de difração múltipla 101_S em função do campo.

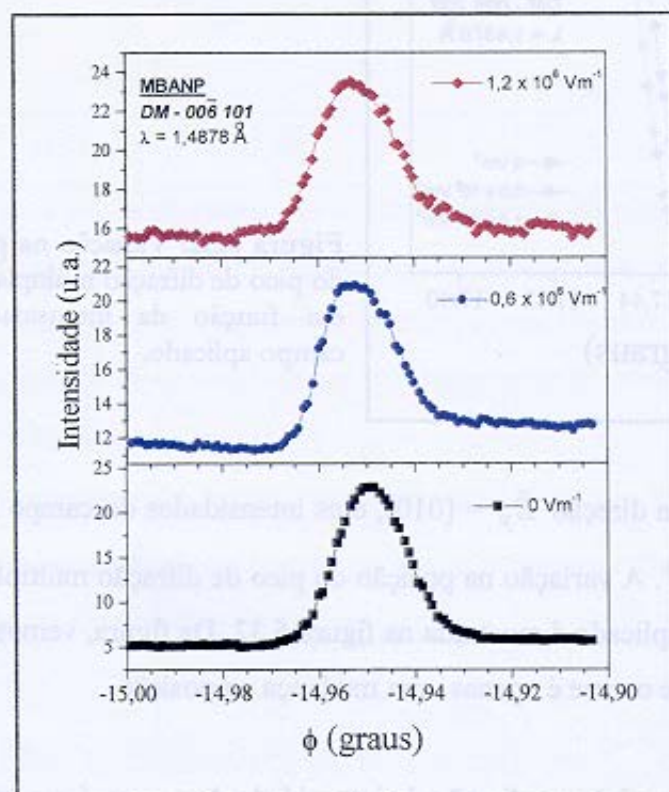


Figura 5.34: Variação na posição do pico de difração múltipla 101_S em função da intensidade do campo aplicado.

Por último, a figura 5.35 apresenta a variação nas curvas de *rocking* para a reflexão primária $00\bar{6}$.

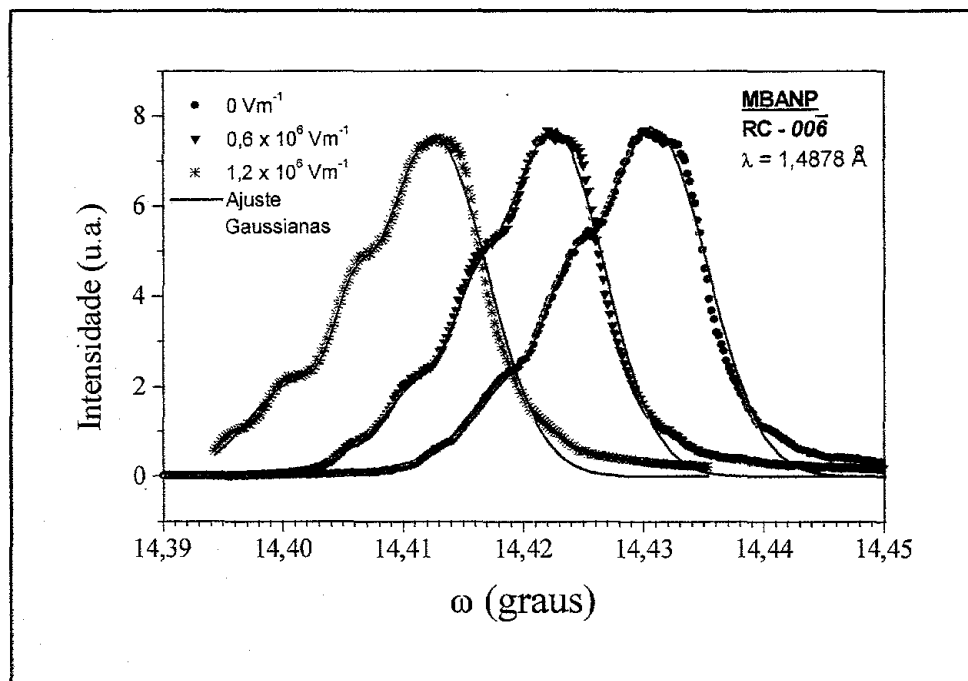


Figura 5.35: Variação na posição das curvas de *rocking* para a reflexão $00\bar{6}$ em função da intensidade do campo aplicado.

Assim, das figuras acima, as variações nas posições dos picos de difração foram determinadas e são tabeladas abaixo.

hkl	E_y $\times 10^6 \text{ (Vm}^{-1}\text{)}$	$\Delta(\phi^{hkl} \pm \phi_o)$ $\times 10^{-5} \text{ (rad.)}$
200	0,6	2,618
	1,2	5,061
020	0,6	0,349
	1,2	0,524
$00\bar{6}^*$	0,6	-14,451
	1,2	-31,783
101	0,6	-4,363
	1,2	-8,203

Podemos agora, obter $\frac{\Delta a}{a}$, $\frac{\Delta b}{b}$, $\frac{\Delta c}{c}$ e $\Delta\beta$, a partir dos valores dados acima e das equações

$$\frac{\Delta a}{a} = -1,463 \times 10^{-2} \Delta(\phi^{101} - \phi_o) - 5,173 \times 10^{-2} \Delta(\omega_{Bragg}^{00\bar{6}}) - 0,281 \Delta(\phi^{200} - \phi_o) \quad (5.13)$$

$$\frac{\Delta b}{b} = 3,673 \times 10^{-2} \Delta(\phi^{101} - \phi_o) + 4,025 \Delta(\phi^{020} + \phi_o) + 0,281 \Delta(\omega_{Bragg}^{00\bar{6}}) - 4,471 \Delta(\phi^{200} - \phi_o) \quad (5.14)$$

$$\frac{\Delta c}{c} = -1,723 \times 10^{-2} \Delta(\phi^{101} - \phi_o) - 3,923 \times 10^{-2} \Delta(\omega_{Bragg}^{00\bar{6}}) + 2,097 \times 10^{-2} \Delta(\phi^{200} - \phi_o) \quad (5.15)$$

e

$$\Delta\beta = -0,214 \Delta(\phi^{101} - \phi_o) - 0,128 \Delta(\omega_{Bragg}^{00\bar{6}}) + 0,261 \Delta(\phi^{200} - \phi_o) \quad (5.16)$$

que levam aos resultados mostrados na tabela 5.1:

Tabela 5.1: Deformações nos parâmetros de rede para o MBANP.

E_y $\times 10^6 \text{ Vm}^{-1}$	$\frac{\Delta a}{a}$	$\frac{\Delta b}{b}$	$\frac{\Delta c}{c}$	$\Delta\beta$	$\Delta\beta$ (graus)
0	0	0	0	0	0
0,6	$7,571 \times 10^{-7}$	$-1,452 \times 10^{-4}$	$6,970 \times 10^{-6}$	$3,473 \times 10^{-5}$	$1,99 \times 10^{-3}$
1,2	$3,420 \times 10^{-6}$	$-2,975 \times 10^{-4}$	$1,494 \times 10^{-5}$	$7,129 \times 10^{-5}$	$4,08 \times 10^{-3}$

Assim, o método baseado na difração múltipla e difração convencional de raios-X permitiu a determinação das variações em quatro parâmetros de rede da célula unitária cristalina. Os valores obtidos para a variação no ângulo ($\sim 10^{-3}$ graus) são da mesma ordem de grandeza que os valores obtidos por outros autores [5.18] para o MNA (2-metil 4-nitroanilina, monoclinico, grupo pontual *m*).

Os coeficientes piezoelétricos podem agora, ser determinados, com auxílio das equações desenvolvidas no Apêndice 2 e dos valores das deformações mostrados na tabela 5.1. O coeficiente d_{22} é determinado a partir da equação

$$E_y d_{22} = \frac{\Delta b}{b} \equiv \varepsilon_{d_{22}}, \quad (5.17)$$

enquanto que obtemos o coeficiente d_{23} de

$$E_y d_{23} = \frac{\Delta c}{c} \equiv \varepsilon_{d_{23}}, \quad (5.18)$$

onde $\varepsilon_{d_{ij}}$ pode ser entendido como a deformação produzida pelo coeficiente d_{ij} .

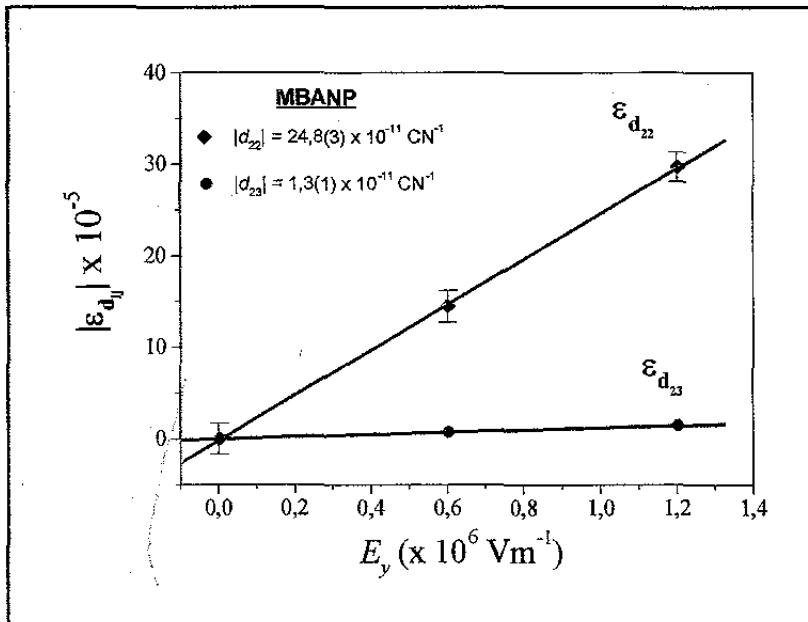


Figura 5.36: Variação na posição das curvas de *rocking* para a reflexão $00\bar{6}$ em função da intensidade do campo aplicado.

A figura 5.36, mostra o comportamento obtido para $|\varepsilon_{d22}|$ e $|\varepsilon_{d23}|$ em função do campo aplicado. Da inclinação das curvas, foram obtidos os valores: $|d_{22}| = 24,8(3) \times 10^{-11} \text{ CN}^{-1}$, e $|d_{23}| = 1,3(1) \times 10^{-11} \text{ CN}^{-1}$.

Os outros coeficientes são determinados como segue.

i) Coeficiente d_{25} :

$$E_y d_{25} = -\Delta\beta + 0,080 \left(\varepsilon_{d23} - \frac{\Delta a}{a} \right) \equiv \varepsilon_{d25}, \quad (5.19)$$

de forma que se pode construir a tabela 5.2 abaixo.

Tabela 5.2: ε_{d25} é a deformação produzida pelo coeficiente piezoelétrico d_{25} .

E_y $\times 10^6 \text{ Vm}^{-1}$	$\frac{\Delta a}{a}$	$\varepsilon_{d23} = \frac{\Delta c}{c}$	$\Delta\beta$	ε_{d25}
0	0	0	0	0
0,6	$7,571 \times 10^{-7}$	$6,970 \times 10^{-6}$	$3,473 \times 10^{-5}$	$-3,423 \times 10^{-5}$
1,2	$3,420 \times 10^{-6}$	$1,494 \times 10^{-5}$	$7,129 \times 10^{-5}$	$-7,036 \times 10^{-5}$

ii) Coeficiente d_{21} :

$$E_y d_{21} = 1,006 \frac{\Delta a}{a} - 0,006 \varepsilon_{d23} + 0,080 \varepsilon_{d25} \equiv \varepsilon_{d21}. \quad (5.20)$$

de onde se obtém a tabela 5.3.

Tabela 5.3: $\varepsilon_{d_{21}}$ é a deformação produzida pelo coeficiente piezoelétrico d_{21} .

E_y $\times 10^6 \text{ Vm}^{-1}$	$\frac{\Delta a}{a}$	$\varepsilon_{d_{23}} = \frac{\Delta c}{c}$	$\varepsilon_{d_{25}}$	$\varepsilon_{d_{21}}$
0	0	0	0	0
0,6	$7,571 \times 10^{-7}$	$6,970 \times 10^{-6}$	$-3,423 \times 10^{-5}$	$-2,035 \times 10^{-6}$
1,2	$3,420 \times 10^{-6}$	$1,494 \times 10^{-5}$	$-7,036 \times 10^{-5}$	$-2,311 \times 10^{-6}$

Com os valores mostrados nas tabelas 5.2 e 5.3, pode-se construir o gráfico da figura 5.37, e os coeficientes piezoelétricos d_{25} e d_{21} são determinados das inclinações das curvas E_y versus $|\varepsilon_{d_{25}}|$ e E_y versus $|\varepsilon_{d_{21}}|$, respectivamente.

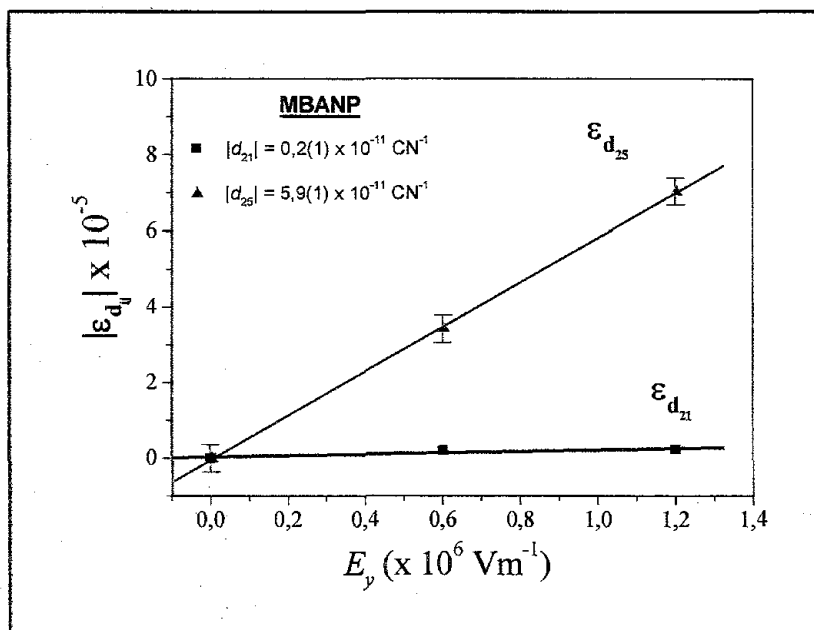


Figura 5.37: Variação na posição das curvas de *rocking* para a reflexão $00\bar{6}$ em função da intensidade do campo aplicado.

Assim, foi possível determinar 4 coeficientes piezoelétricos a partir de um único arranjo experimental e dois conjuntos de medidas: curvas de *rocking* e varreduras Renninger. Os valores obtidos foram:

$$d_{21} = 0,2(1) \times 10^{-11} \text{ CN}^{-1}; \quad d_{23} = 1,3(1) \times 10^{-11} \text{ CN}^{-1};$$

$$d_{22} = 24,8(3) \times 10^{-11} \text{ CN}^{-1}; \quad e \quad d_{25} = 5,9(1) \times 10^{-11} \text{ CN}^{-1}.$$

5.5. REFERÊNCIAS DO CAPÍTULO 5.

- [5.1] L. H. Avanci, L. P. Cardoso, S. P. Collins, S. E. Girdwood, M. A. Hayashi, S. L. Morelhão, D. Pugh, K. J. Roberts e J. N. Sherwood: “X-ray multiple diffraction on station 16.3.”, *CCLRC Synchrotron Radiation User Meeting, Daresbury, England, UK, Setembro de 1997*.
- [5.2] Edgard Weckert e Kurt Hümmer, *Acta Crystallographica A* **53**, 108-143 (1997).
- [5.3] R. S. Weis e T. K. Gaylard *Applied Physics A* **37**, 191 (1985) e referências citadas no trabalho.
- [5.4] J. F. Nye in: “*Physical Properties of Crystals*”, Oxford Science Publications (Clarendon Press, Oxford, 1957 – Reimpressão de 1995, páginas 123-124).
- [5.5] M. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *Journal of the American Chemistry Society* **107**, 3902 (1985).
- [5.6] S. O. Dantas, M. C. Santos and D. S. Galvão, *Chem. Physics Letters* **256**, 207 (1996).
- [5.7] D.S. Galvão, D.A. dos Santos, B. Laks, C., P. de Melo e M.J. Caldas, *Physicl Review Letters* **63**, 786 (1989); **65**, 527 (1990).
- [5.8] Z.G. Soos, S. Ramasesha, and D.S. Galvão, *Physicl Review Letters* **71**, 1609 (1993).
- [5.9] R.H. Baughman and D.S. Galvão, *Nature* **365**, 735 (1993).
- [5.10] P.M.V. B. Barone, A. Camilo, and D.S. Galvão, *Physicl Review Letters* **77**, 1186 (1996).
- [5.11] M. Pickholz and M.C. dos Santos, *Journal of Molecular Structure (THEOCHEM)* **432**, 89 (1998),
- [5.12] L. H. Avanci, R. S. Braga, L. P. Cardoso, D. S. Galvão e J.N. Sherwood: “*Hysteresis-like behaviour in mNA organic nonlinear optical material*”. Aceito para publicação em *Physical Review Letters*.
- [5.13] V.L. Mazzocchi e C.B.R. Parente, *Jour. Appl. Crystallography* **31**, 718-725 (1998).
- [5.14] E. Rossmannith, *Acta Crystallographica A* **42**, 344-348 (1986).
- [5.15] R. Colella e A. Merlini, *Physica Status Solidi* **18**, 157 (1966).
- [5.16] S. Caticha-Ellis, *Japanese Journal of Applied Physics* **14**, 603 (1975).
- [5.17] J. M. Sasaki, L. P. Cardoso, C. Campos, K. J. Roberts, G. F. Clark, E. Pantos e M. A. Sacilotti, *Journal of Applied Physics* **79**, 3492-3498 (1996).
- [5.18] Antoine Paturle, Heinz Graafsma, H.-S. Sheu, Philip Coppens e Pierre Becker, *Physical Review B* **43**(18), 14683-14691 (1991).

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES E POSSÍVEIS EXTENSÕES DESTE TRABALHO

6.1. CONCLUSÕES.

Neste trabalho, propôs-se um método para determinar a deformação produzida na célula unitária cristalina, a partir da combinação das técnicas de difração convencional (curvas de *rocking*) e de difração múltipla. Foram desenvolvidas equações que relacionam a deformação nos parâmetros de rede, causada por um estímulo externo, com a mudança nas posições dos picos de difração. A combinação dessas duas técnicas mostrou ser uma ferramenta bastante útil, principalmente na determinação das mudanças no ângulo entre dois dos vetores que definem a célula unitária.

Outra vantagem do método proposto, é a possibilidade da determinação de mais de um coeficiente piezoelétrico a partir de medidas em um mesmo arranjo experimental, utilizando-se uma única amostra, fato que, até onde pôde-se verificar, nenhuma outra técnica fornece. No caso mais geral, se três faces da amostra foram cortadas normais aos eixos piezoelétricos, a completa determinação dos coeficientes piezoelétricos, isto é, todo o tensor, é permitida.

A aplicação do método a dois cristais orgânicos, **mNA** e **MBANP**, utilizados em óptica não-linear, permitiu a determinação dos seguintes coeficientes piezoelétricos:

mNA:

$$|d_{31}| = 7,3(1) \times 10^{-11} \text{ CN}^{-1},$$

$$|d_{32}| = 16,5(7) \times 10^{-11} \text{ CN}^{-1}, \text{ e}$$

$$|d_{33}| = 10,3(8) \times 10^{-11} \text{ CN}^{-1}.$$

MBANP:

$$|d_{21}| = 0,2(1) \times 10^{-11} \text{ CN}^{-1},$$

$$|d_{22}| = 24,8(3) \times 10^{-11} \text{ CN}^{-1},$$

$$|d_{23}| = 1,3(1) \times 10^{-11} \text{ CN}^{-1}, \text{ e}$$

$$|d_{25}| = 5,9(1) \times 10^{-11} \text{ CN}^{-1}.$$

Também, a partir do método desenvolvido, foi possível determinar mudanças no ângulo β da célula unitária para o **MBANP**, em função da intensidade do campo aplicado. Os valores obtidos aqui apresentam a mesma ordem de grandeza obtida por outros autores, em medidas com o material orgânico **MNA**.

Ainda, estudou-se o comportamento das larguras mosaicos, no plano da superfície (η_s) e perpendicular a ele (η_\perp), em função do campo elétrico aplicado, para o material **mNA**. A largura

mosaico no plano da superfície foi estudada usando dois conjuntos de picos de difração múltipla, que aparecem em posições em torno dos espelhos de simetria paralelo e perpendicular à direção do eixo polar do material, enquanto que o comportamento de η_{\perp} foi obtido a partir dos picos correspondentes ao caso de dois feixes (curvas de *rocking*). O resultado, obtido através de um programa de ajuste para η_s , mostrou que para E aplicado na direção do eixo polar, a observação da desorientação das regiões difratantes é apreciável quando analisada na direção perpendicular ao campo. Já para a largura mosaico perpendicular, o resultado, obtido através de ajuste com função tipo Gaussiana, praticamente não mostrou alterações durante todo o intervalo de aplicação do campo. Esses resultados indicam que a intensidade do campo elétrico aplicado não deformou plasticamente o cristal, isto é, não fez com que o cristal ultrapassasse seu limite elástico de deformação.

6.2. POSSÍVEIS EXTENSÕES DESTA TRABALHO.

Uma aplicação imediata do método é o estudo de transições de fase, causadas por qualquer estímulo externo, em monocristais. O estudo de transições de fase através de técnicas de raios-X é bastante conhecido quando o material a ser utilizado é policristalino (ou está na forma de pó), uma vez que em uma varredura $\theta/2\theta$ é possível obter informações sobre várias direções. Entretanto, quando o material é um monocristal, uma varredura $\theta/2\theta$ fornece apenas informações sobre uma única direção. Nesse caso, a difração múltipla de raios-X se apresenta com excelentes possibilidades de fornecer simultaneamente informações sobre várias direções no interior do cristal. Desta forma, uma boa aplicação do método desenvolvido aqui, seria o **Caso 2** para o MBANP, discutido nas páginas 25 e 26 do Capítulo 2. As equações ali apresentadas, indicam que a aplicação de um campo elétrico em qualquer uma das direções \vec{E}_x ou \vec{E}_z irá produzir mudanças apenas nos ângulos α e γ da célula unitária, ou seja, haverá uma transição da fase monoclinica para a fase triclinica. Essa transição de fase pode ser melhor acompanhada se varreduras Renninger forem feitas tomando-se como reflexão primária uma reflexão do tipo $0k0$. Isto porque, o vetor primário neste caso, seria um vetor com simetria 2, ou seja, o diagrama de difração múltipla irá apresentar espelhos de simetria idênticos à cada 180° . Ainda, se as

mudanças nas posições dos picos secundários $0kl$ e $hk0$ forem monitoradas em função do campo, os valores de quatro coeficientes piezoelétricos poderão ser determinados, .

Uma outra boa aplicação pode ser para o Sal de Rochelle, no estudo da transição de fase ferroelétrica → paraelétrica que ocorre à temperaturas próxima a 23°C ¹. Diagramas de difração múltipla para temperaturas na fase ferroelétrica ($\sim 20^{\circ}\text{C}$) podem ser obtidos e comparados com novas medidas de difração múltipla para a fase ferroelétrica ($\sim 30^{\circ}\text{C}$). Assim, através do comportamento dos picos secundários hkl que aparecem nos diagramas, pode-se ter uma idéia do que acontece em várias direções no interior do cristal. O mesmo procedimento pode ser também realizado, mantendo-se a temperatura na fase ferroelétrica, e estudando o comportamento do material quando submetido a um campo elétrico externo. Amostras monocristalinas deste material tendo a forma de pequenos paralelepípedos, com as faces bem orientadas nas direções \bar{X} , \bar{Y} e \bar{Z} , já estão inclusive, disponíveis para o projeto.

Finalmente, o método desenvolvido neste trabalho, é ideal para ser utilizado sempre que a propriedade física em estudo pode ser escrita na forma de um tensor envolvendo diferentes direções cristalográficas, como por exemplo, na determinação dos coeficientes do tensor expansão térmica. Também é importante citar que o método desenvolvido neste trabalho não se limita a cristais orgânicos, que foi apenas uma primeira aplicação. No entanto, a exigência de amostras monocristalinas para as experiências continua.

¹ Walter G. Cady in: "Piezoelectricity", volumes 1 e 2 (Dover Publications Inc., New York, N.Y., 1946, Edição revisada: 1964).

APÊNDICES

APÊNDICE 1:

CASO ORTORRÔMBICO: EQUAÇÕES GERAIS PARA A POSIÇÃO DE QUALQUER PICO SECUNDÁRIO hkl COM REFLEXÃO PRIMÁRIA $0k_00$.

APÊNDICE 2:

CASO MONOCLÍNICO: EQUAÇÕES PARA O MBANP.

APÊNDICE 1. CASO ORTORRÔMBICO:

EQUAÇÕES GERAIS PARA A POSIÇÃO DE QUALQUER PICO SECUNDÁRIO hkl

COM REFLEXÃO PRIMÁRIA $0k_00$

A posição no diagrama Renninger de qualquer pico correspondente à reflexão secundária hkl é dada pela expressão

$$\cos(\phi^{hkl} \pm \phi_o) = \frac{1}{2} \frac{(H^2 - \vec{H} \cdot \vec{H}_o)}{\sqrt{\frac{1}{\lambda^2} - \frac{H_o^2}{4}} \sqrt{H^2 - H_p^2}}, \quad (\text{A } 1)$$

onde $\vec{H}_o \equiv$ vetor primário, $\vec{H} \equiv$ vetor secundário e $\vec{H}_p \equiv (\vec{H} \cdot \vec{H}_o)(\vec{H}_o / H_o^2)$ são vetores da rede recíproca, e λ é o comprimento de onda da radiação incidente.

Para um cristal ortorrômbico, os vetores \vec{H}_o , \vec{H} e \vec{H}_p , para qualquer reflexão secundária hkl , e tomando $0k_00$ como reflexão primária, são escritos como

$$\vec{H}_o = \frac{k_o}{b} \hat{b}, \quad (\text{A } 2)$$

$$\vec{H} = \frac{h}{a} \hat{a} + \frac{k}{b} \hat{b} + \frac{\ell}{c} \hat{c}, \quad (\text{A } 3)$$

e

$$\vec{H}_p = \frac{k}{b} \hat{b}. \quad (\text{A } 4)$$

Assim,

$$\cos(\phi^{hkl} \pm \phi_o) = \frac{1}{2} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k(k - k_o)}{b^2} + \frac{\ell^2}{c^2} \right) \left(\frac{1}{\lambda^2} - \frac{k_o^2}{4b^2} \right)^{-1/2} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{\ell^2}{c^2} \right)^{-1/2}. \quad (\text{A } 5)$$

Isto implica em

$$\cos(\phi^{hkl} \pm \phi_o) = \frac{1}{2} f_1(a, b, c) \cdot f_2(b) \cdot f_3(a, c) = f(a, b, c), \quad (\text{A } 6)$$

onde $f_1(a, b, c)$, $f_2(b)$ e $f_3(a, c)$ são dados por

$$f_1(a, b, c) = \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k(k-k_o)}{b^2} + \frac{\ell^2}{c^2} \right), \quad (\text{A } 7)$$

$$f_2(b) = \left(\frac{1}{\lambda^2} - \frac{k_o^2}{4b^2} \right)^{-1/2} = f_2[\Phi_2(b)]^{-1/2}, \quad (\text{A } 8)$$

e

$$f_3(a, c) = \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{\ell^2}{c^2} \right)^{-1/2} = f_3[\Phi_3(a, c)]^{-1/2}. \quad (\text{A } 9)$$

Diferenciando a equação (A 6) acima,

$$-\text{sen}(\phi^{hkl} \pm \phi_o) \Delta(\phi^{hkl} \pm \phi_o) = \frac{\partial f}{\partial a} \Delta a + \frac{\partial f}{\partial b} \Delta b + \frac{\partial f}{\partial c} \Delta c, \quad (\text{A } 10)$$

os coeficientes diferenciais são então obtidos:

i) Coeficiente $\frac{\partial f}{\partial a}$:

$$\frac{\partial f}{\partial a} = \frac{1}{2} \frac{\partial f_1}{\partial a} (f_2 \cdot f_3) + \frac{1}{2} (f_1 \cdot f_2) \frac{\partial f_3}{\partial a}$$

$$\frac{\partial f}{\partial a} = \frac{f}{f_1} \frac{\partial f_1}{\partial a} + \frac{1}{2} (f_1 \cdot f_2) \frac{\partial f}{\partial \Phi_3} \frac{\partial \Phi_3}{\partial a} = \frac{f}{f_1} \frac{\partial f_1}{\partial a} - \frac{1}{2} (f_1 \cdot f_2 \cdot f_3) \frac{1}{2 \Phi_3} \frac{\partial \Phi_3}{\partial a}$$

$$\frac{1}{f} \frac{\partial f}{\partial a} = \frac{1}{f_1} \frac{\partial f_1}{\partial a} - \frac{1}{2 \Phi_3} \frac{\partial \Phi_3}{\partial a} \quad (\text{A 11})$$

como neste caso, $\frac{\partial f_1}{\partial a} = \frac{\partial \Phi_3}{\partial a} = -\frac{2h^2}{a^3}$, (A 12)

ficamos com

$$\frac{1}{f} \frac{\partial f}{\partial a} = \frac{-2h^2}{a^3} \left\{ \frac{1}{f_1} - \frac{1}{2 \Phi_3} \right\} = \frac{-2h^2}{a^3} \left\{ \frac{2 \Phi_3 - f_1}{2 f_1 \Phi_3} \right\} \quad (\text{A 13})$$

e portanto, arranjando os termos, chegamos a

$$\frac{1}{\cos(\phi^{hkl} + \phi_o)} \frac{\partial f}{\partial a} = \frac{h^2 b^2 c^2 - k(k - k_o) a^2 c^2 + \ell^2 a^2 c^2}{h^2 b^2 c^2 + k(k - k_o) a^2 c^2 + \ell^2 a^2 c^2} \left(\frac{a^2 c^2}{h^2 a^2 + \ell^2 c^2} \right) \left(-\frac{2h^2}{a^3} \right) \quad (\text{A 14})$$

ou, numa forma mais compacta

$$\frac{1}{\cos(\phi^{hkl} + \phi_o)} \frac{\partial f}{\partial a} = \frac{\kappa_2}{\kappa_1} \frac{2 h^2 c^2}{a}, \quad (\text{A 15})$$

onde

$$\kappa_1 = h^2 c^2 + \ell^2 a^2, \quad (\text{A 16})$$

e

$$\kappa_2 = \frac{-h^2 b^2 c^2 + k(k - k_o) a^2 c^2 - \ell^2 a^2 b^2}{h^2 b^2 c^2 + k(k - k_o) a^2 c^2 + \ell^2 a^2 b^2}. \quad (\text{A 17})$$

ii) Coeficiente $\frac{\partial f}{\partial b}$:

$$\frac{1}{f} \frac{\partial f}{\partial b} = \frac{1}{f_1} \frac{\partial f_1}{\partial b} - \frac{1}{2 \Phi_2} \frac{\partial \Phi_2}{\partial b},$$

$$\frac{1}{f} \frac{\partial f}{\partial b} = -\frac{1}{b^3} \left\{ \frac{4 k (k - k_o) \Phi_2 + k_o^2 f_1}{4 f_1 \Phi_2} \right\}, \quad (\text{A } 18)$$

de onde chegamos a:

$$\frac{1}{\cos(\phi^{hkl} + \phi_o)} \frac{\partial f}{\partial b} = -\frac{\kappa_3}{(4b^2 - \lambda^2 k_o^2)} \frac{1}{b}, \quad (\text{A } 19)$$

com

$$\kappa_3 = \frac{4 k (k - k_o) a^2 b^2 c^2 - \lambda^2 k_o^2 [h^2 b^2 c^2 + k (k - k_o) a^2 c^2 + \ell^2 a^2 b^2]}{h^2 b^2 c^2 + k (k - k_o) a^2 c^2 + \ell^2 a^2 b^2}. \quad (\text{A } 20)$$

iii) Coeficiente $\frac{\partial f}{\partial c}$:

Seguindo o mesmo procedimento anterior, a forma deste coeficiente é análoga à do coeficiente $\frac{\partial f}{\partial a}$, ou seja:

$$\frac{1}{\cos(\phi^{hkl} + \phi_o)} \frac{\partial f}{\partial c} = \frac{\kappa_2}{\kappa_1} \frac{2 \ell^2 a^2}{c}, \quad (\text{A } 21)$$

com κ_1 κ_2 já definidos anteriormente.

Portanto, escrevemos a equação (A 7) como

$$-\tan(\phi^{hkl} \pm \phi_o) \Delta(\phi^{hkl} \pm \phi_o) = \frac{\kappa_2}{\kappa_1} h^2 c^2 \frac{\Delta a}{a} - 2 \kappa_3 a^2 c^2 \frac{\Delta b}{b} + \frac{\kappa_2}{\kappa_1} \ell^2 a^2 \frac{\Delta c}{c}, \quad (\text{A } 22)$$

que é a equação que dá a variação na posição de qualquer pico hkl em função das mudanças nos parâmetros de rede.

Apesar de, no início desse apêndice ter dito que as equações deveriam ser utilizadas quando a reflexão primária for do tipo $0k_00$, os resultados podem ser estendidos, aproveitando as “propriedades de simetria” da equação (A 1). Por exemplo, se considerarmos $00\ell_0$ como reflexão primária, rescrevemos aquela equação apenas fazendo as substituições

$$k_0 \rightarrow \ell_0, \quad (\text{A 23})$$

$$k \rightarrow \ell, \quad (\text{A 24})$$

$$e \quad b \rightarrow c, \quad (\text{A 25})$$

ou seja, a equação correspondente à equação (A 5) fica sendo

$$\cos(\phi^{hkl} \pm \phi_0) = \frac{1}{2} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{\ell(\ell - \ell_0)}{c^2} \right) \left(\frac{1}{\lambda^2} - \frac{\ell_0^2}{4c^2} \right)^{-1/2} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} \right)^{-1/2}, \quad (\text{A 26})$$

com o mesmo acontecendo com as equações que dão as variações fracionais dos parâmetros de rede.

$$\frac{\Delta a}{a} = \tan(\phi^{h00} \pm \phi_0) \Delta(\phi^{h00} \pm \phi_0) - \frac{\lambda^2 \ell_0^2}{4c^2 - \lambda^2 \ell_0^2} \frac{\Delta c}{c}, \quad (\text{A 27})$$

$$\frac{\Delta b}{b} = \tan(\phi^{0k0} \pm \phi_0) \Delta(\phi^{0k0} \pm \phi_0) - \frac{\lambda^2 \ell_0^2}{4c^2 - \lambda^2 \ell_0^2} \frac{\Delta c}{c}, \quad (\text{A 28})$$

e, a partir da Lei de Bragg:

$$\frac{\Delta c}{c} = \frac{\Delta d}{d} = -\cot\left(\omega_{\text{Bragg}}^{00\ell_0}\right) \Delta\left(\omega_{\text{Bragg}}^{00\ell_0}\right). \quad (\text{A } 29)$$

Equações também podem ser obtidas para reflexão primária h_00 , fazendo agora as substituições:

$$k_0 \rightarrow h_0, \quad (\text{A } 30)$$

$$k \rightarrow h, \quad (\text{A } 31)$$

$$\text{e } b \rightarrow a. \quad (\text{A } 32)$$

Assim, ficamos com:

$$\cos\left(\phi^{hkl} \pm \phi_0\right) = \frac{1}{2} \left(\frac{h(h-h_0)}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{\ell^2}{c^2} \right) \left(\frac{1}{\lambda^2} - \frac{h_0^2}{4a^2} \right)^{-1/2} \left(\frac{k^2}{b^2} + \frac{\ell^2}{c^2} \right)^{-1/2} \quad (\text{A } 33)$$

para a equação que dá posição dos picos no diagrama Renninger, e

$$\frac{\Delta b}{b} = \tan\left(\phi^{0k0} \pm \phi_0\right) \Delta\left(\phi^{0k0} \pm \phi_0\right) - \frac{\lambda^2 h_0^2}{4a^2 - \lambda^2 h_0^2} \frac{\Delta a}{a}, \quad (\text{A } 34)$$

$$\frac{\Delta c}{c} = \tan\left(\phi^{00\ell} \pm \phi_0\right) \Delta\left(\phi^{00\ell} \pm \phi_0\right) - \frac{\lambda^2 h_0^2}{4a^2 - \lambda^2 h_0^2} \frac{\Delta a}{a}, \quad (\text{A } 35)$$

e

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{\Delta d}{d} = -\cot\left(\omega_{\text{Bragg}}^{h_000}\right) \Delta\left(\omega_{\text{Bragg}}^{h_000}\right). \quad (\text{A } 36)$$

Essas trocas todas só são possíveis porque os três vetores \vec{a} , \vec{b} e \vec{c} que definem a célula unitária, para o caso ortorrômbico, são ortogonais entre si.

APÊNDICE 2. CASO MONOCLÍNICO: EQUAÇÕES PARA O MBANP

Para o MBANP, o ângulo β entre os vetores \vec{a} e \vec{b} da célula unitária é diferente de 90° e portanto o produto escalar entre esses dois vetores não mais será zero, mas sim dado por

$$\vec{a} \cdot \vec{b} = \vec{b} \cdot \vec{a} = a b \cos \beta. \quad (\text{A } 37)$$

Assim, considerando $00\ell_0$ como reflexão primária, a equação que dá a posição de qualquer pico secundário hkl fica

$$\cos(\phi^{hkl} \pm \phi_0) = \frac{1}{2} \frac{\frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{\ell(\ell - \ell_0)}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{h \ell_0 \cos \beta}{a c \sin^2 \beta}}{\sqrt{\frac{1}{\lambda^2} - \frac{\ell_0^2}{4 c^2 \sin^2 \beta}} \sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} - \frac{2 h \ell \cos \beta}{a c \sin^2 \beta}}} = f(a, b, c, \beta). \quad (\text{A } 38)$$

Diferenciando o lado esquerdo da equação acima:

$$-\sin(\phi^{hkl} \pm \phi_0) \Delta(\phi^{hkl} \pm \phi_0) = \left. \frac{\partial f}{\partial a} \right|_{hkl} \Delta a + \left. \frac{\partial f}{\partial b} \right|_{hkl} \Delta b + \left. \frac{\partial f}{\partial c} \right|_{hkl} \Delta c + \left. \frac{\partial f}{\partial \beta} \right|_{hkl} \Delta \beta, \quad (\text{A } 39)$$

de onde as variações nos parâmetros de rede serão determinadas a partir das reflexões de interesse.

i) Reflexão Secundária $h00$:

Para reflexão $h00$, a equação (A 38) se reduz à

$$\cos(\phi^{h00} \pm \phi_0) = \lambda \left(\frac{h c}{a \sin \beta} - \ell_0 \cot \beta \right) \left(4 c^2 \sin^2 \beta - \ell_0^2 \lambda^2 \right)^{-1/2} = f(a, c, \beta), \quad (\text{A } 40)$$

de forma que os coeficientes diferenciais são

$$\left. \frac{\partial f}{\partial a} \right|_{h00} = \left(-\frac{hc}{hc - \ell_o a \cos\beta} \right),$$

$$\left. \frac{\partial f}{\partial c} \right|_{h00} = \left(\frac{hc}{hc - \ell_o a \cos\beta} - \frac{4c^2 \sin^2\beta}{4c^2 \sin^2\beta - \ell_o^2 \lambda^2} \right), \quad (\text{A 41})$$

e

$$\left. \frac{\partial f}{\partial \beta} \right|_{h00} = \left(-\cot\beta + \frac{\ell_o a \sin\beta}{hc - \ell_o a \cos\beta} - \frac{4c^2 \sin\beta \cos\beta}{4c^2 \sin^2\beta - \ell_o^2 \lambda^2} \right).$$

Assim, chegamos à:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta a}{a} \left(\frac{hc}{hc - \ell_o a \cos\beta} \right) &= \tan(\phi^{h00} \pm \phi_o) \Delta(\phi^{h00} \pm \phi_o) + \\ &+ \left(\frac{hc}{hc - \ell_o a \cos\beta} - \frac{4c^2 \sin^2\beta}{4c^2 \sin^2\beta - \ell_o^2 \lambda^2} \right) \frac{\Delta c}{c} + \\ &+ \left(-\cot\beta + \frac{\ell_o a \sin\beta}{hc - \ell_o a \cos\beta} - \frac{4c^2 \sin\beta \cos\beta}{4c^2 \sin^2\beta - \ell_o^2 \lambda^2} \right) \Delta\beta \end{aligned} \quad (\text{A 42})$$

ii) Reflexão Secundária $0k0$:

$$\left. \frac{\partial f}{\partial c} \right|_{0k0} = \left(-\frac{\ell_o^2 \lambda^2}{4c^2 \sin^2\beta - \ell_o^2 \lambda^2} \right),$$

e

$$\left. \frac{\partial f}{\partial \beta} \right|_{0k0} = \left(\cot\beta - \frac{4c^2 \sin\beta \cos\beta}{4c^2 \sin^2\beta - \ell_o^2 \lambda^2} \right).$$

(A 43)

De forma que

$$\frac{\Delta b}{b} = \tan(\phi^{0k0} \pm \phi_o) \Delta(\phi^{0k0} \pm \phi_o) - \frac{\ell_o^2 \lambda^2}{4c^2 \sin^2 \beta - \ell_o^2 \lambda^2} \frac{\Delta c}{c} + \left(\cot \beta - \frac{4c^2 \sin \beta \cos \beta}{4c^2 \sin^2 \beta - \ell_o^2 \lambda^2} \right) \Delta \beta \quad (A 44)$$

Novamente aqui, se tomarmos $\beta = 90^\circ$, re-obtemos a equação correspondente ao caso ortorrômbico [equação (A 28) que aparece no apêndice 1]. Por fim, a última equação obtida a partir da difração múltipla de raios-X é

iii) Reflexão Secundária $h0\ell$:

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

onde

$$\frac{\partial f}{\partial a} \Big|_{h0\ell} = \left(\frac{-h^2 c^2 + \ell(\ell - \ell_o) a^2}{h^2 c^2 + \ell(\ell - \ell_o) a^2 - h \ell_o a c \cos \beta} + \frac{h \ell a \cos \beta}{h^2 c \sin^2 \beta - 2 h \ell a \cos \beta} \right),$$

$$\frac{\partial f}{\partial c} \Big|_{h0\ell} = \frac{h^2 c^2 - \ell(\ell - \ell_o) a^2}{h^2 c^2 + \ell(\ell - \ell_o) a^2 - h \ell_o a c \cos \beta} - \frac{4c^2 \sin^2 \beta}{4c^2 \sin^2 \beta - \ell_o^2 \lambda^2} - \frac{h \ell a \cos \beta}{h^2 c \sin^2 \beta - 2 h \ell a \cos \beta}, \quad (A 46)$$

e

$$\frac{\partial f}{\partial \beta} \Big|_{h0\ell} = \sin \beta \left(\frac{h \ell_o a c}{h^2 c^2 + \ell(\ell - \ell_o) a^2 - h \ell_o a c \cos \beta} - \frac{4c^2 \cos \beta}{4c^2 \sin^2 \beta - \ell_o^2 \lambda^2} - \frac{h^2 c \cos \beta + h \ell a}{h^2 c \sin^2 \beta - 2 h \ell a \cos \beta} \right)$$

Note que, tomando $\ell = 0$, re-obtemos os coeficientes (A 41), correspondentes à reflexão secundária $h00$.

iv) Reflexão Primária $00\ell_0$:

A quarta equação necessária para a determinação dos coeficientes piezoelétricos, é obtida diferenciando diretamente a Lei de Bragg, $\lambda = 2 d \sin\left(\omega_{Bragg}^{00\ell_0}\right)$. Quando

$$\frac{1}{d_{00\ell_0}} = \frac{\ell_0}{c \sin\beta}, \quad (A 47)$$

encontramos

$$\frac{\Delta c}{c} = -\cot\left(\omega_{Bragg}^{00\ell_0}\right) \Delta\left(\omega_{Bragg}^{00\ell_0}\right) - \cot\beta \Delta\beta. \quad (A 48)$$

Assim, as equações (A 42), (A 44), (A 48) e (A 45) com os coeficientes dados em (A46), devem permitir a determinação das distorções produzidas pelo campo elétrico, na célula unitária cristalina. Essas distorções serão determinadas a partir das mudanças das posições dos picos $h00$, $0k0$ e $h0\ell$, no diagrama Renninger, e do pico $00\ell_0$ a partir de curvas de *rocking*. Essas distorções estão relacionadas aos coeficientes piezoelétricos d_{21} , d_{22} , d_{25} e d_{23} , através das equações (2.42) até (2.45), reproduzidas a seguir.

$$\frac{1}{E_y} \frac{\Delta a}{a} = d_{21} \sin^2 \beta + d_{23} \cos^2 \beta + \frac{1}{2} d_{25} \sin(2\beta), \quad (2.42)$$

$$\frac{1}{E_y} \frac{\Delta b}{b} = d_{22}, \quad (2.43)$$

$$\frac{1}{E_y} \frac{\Delta c}{c} = d_{23}, \quad (2.44)$$

e

$$\frac{1}{E_y} \Delta\beta = \frac{1}{2} \text{sen}(2\beta) (d_{21} - d_{23}) - \text{sen}^2(\beta) d_{25}. \quad (2.45)$$

v) Deformações em Função das Mudanças nas Posições dos Picos de Difração:

Para a determinação dos coeficientes piezoelétricos, foram escolhidas as reflexões secundárias $h00 = 200$, $0k0 = 020$ e $h0l = 101$, e reflexão primária $00l_0 = 00\bar{6}$. Usando os valores de a , b , c e β dados na Tabela 2 do Capítulo 3, e $\lambda = 1,4878 \text{ \AA}$, podemos, com ajuda de um software matemático comercial (Scientific WorkPlace® - version 2.5), resolver o sistema de equações que dá a variação nos parâmetros de rede. Optou-se por resolver o sistema de equações já substituindo os valores dos parâmetros utilizados no experimento. Isto foi feito numa tentativa de tornar as equações o mais simples (e menos chatas de serem lidas) possível. Obtemos, então:

$$\frac{\Delta a}{a} = -1,463 \times 10^{-2} \Delta(\phi^{101} - \phi_0) - 5,173 \times 10^{-2} \Delta(\omega_{\text{Bragg}}^{00\bar{6}}) - 0,281 \Delta(\phi^{200} - \phi_0)$$

$$\frac{\Delta b}{b} = 3,673 \times 10^{-2} \Delta(\phi^{101} - \phi_0) + 4,025 \Delta(\phi^{020} + \phi_0) + 0,281 \Delta(\omega_{\text{Bragg}}^{00\bar{6}}) - 4,471 \Delta(\phi^{200} - \phi_0)$$

$$\frac{\Delta c}{c} = -1,723 \times 10^{-2} \Delta(\phi^{101} - \phi_0) - 3,923 \times 10^{-2} \Delta(\omega_{\text{Bragg}}^{00\bar{6}}) + 2,097 \times 10^{-2} \Delta(\phi^{200} - \phi_0)$$

e

$$\Delta\beta = -0,214 \Delta(\phi^{101} - \phi_0) - 0,128 \Delta(\omega_{\text{Bragg}}^{00\bar{6}}) + 0,261 \Delta(\phi^{200} - \phi_0). \quad (\text{A } 49)$$

vi) Coeficientes Piezoelétricos em Função das Deformações:

Podemos agora, usando as equações (2.42) até (2.45), escrever os coeficientes piezoelétricos em função das mudanças nas posições dos picos de difração.

Tomando $\frac{\Delta a}{a}$, $\frac{\Delta b}{b}$, $\frac{\Delta c}{c}$ e $\Delta\beta$ das equações (A 49), os coeficientes d_{22} e d_{23} são determinados diretamente a partir de

$$E_y d_{22} = \frac{\Delta b}{b} \equiv \varepsilon_{d_{22}}, \quad (\text{A } 50)$$

e

$$E_y d_{23} = \frac{\Delta c}{c} \equiv \varepsilon_{d_{23}}, \quad (\text{A } 51)$$

enquanto que os outros dois são obtidos de

$$E_y d_{25} = -\Delta\beta + 0,080 \left(\varepsilon_{d_{23}} - \frac{\Delta a}{a} \right) \equiv \varepsilon_{d_{25}}, \quad (\text{A } 52)$$

e

$$E_y d_{21} = 1,006 \frac{\Delta a}{a} - 0,006 \varepsilon_{d_{23}} + 0,080 \varepsilon_{d_{25}} \equiv \varepsilon_{d_{21}}. \quad (\text{A } 53)$$

Ou seja, os coeficientes são determinados a partir das inclinações das curvas E_y versus $|\varepsilon_{d_{ij}}|$.