

Transições de Fase em Alta Temperatura do Cristal de KDP:Ni: uma abordagem teórica

Phase Transitions in High-Temperature of KDP:Ni Crystal: a theoretical approach

Daniel Palheta Pereira

Professor Titular do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará – Campus Belém. Doutor em Física da Matéria Condensada – UFPB. Endereço: Rua da Marinha, 315, Conjunto Médico I, Marambaia. CEP: 66620-200. **E-mail:** daniel.palheta@ifpa.edu.br.

Luciano Monteiro Almeida

Licenciado em Física pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará – Campus Belém.

Renata Sena da Silva Garcia

Licenciada em Física pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará – Campus Belém.

RESUMO

O cristal de Fosfato di-Hidrogenado de Potássio (KDP) é um material não linear muito conhecido com várias aplicações tecnológicas. Uma de suas principais aplicações (propriedades) é a geração de segundo harmônico, convertendo um feixe laser de infravermelho (1064nm) em um feixe laser visível de 532nm. Algumas investigações feitas com o cristal de KDP dopado com manganês (KDP:Mn) focaram nas outras propriedades, tais como dielétricas, piezoelétricas, térmicas, etc. Um estudo recente em Difração de Raios X do KDP:Mn, com várias concentrações dos íons dopantes, demonstraram que a estrutura cristalina não é diferente daquela do cristal não dopado. Também, recentemente, o cristal de KDP incorporado com íons de níquel (KDP:Ni) foi investigado por Espectroscopia Raman em alta temperatura, cujos resultados mostraram que as temperaturas de transição de fase em alta temperatura para esse novo material (KDP:Ni) sofrem um deslocamento para baixo. Partindo dessas medidas de espalhamento Raman em alta temperatura do cristal de KDP incorporado com íons de níquel com 1% em peso (KDP:Ni), os quais foram feitos num intervalo de 50 a 1200cm⁻¹, fizemos uma abordagem usando a Teoria de Grupos realizando estudo comparativo com resultados do cristal de KDP puro (não dopado). Íons de níquel na rede cristalina do KDP causam uma diminuição das temperaturas de transição de fase comparada com aquelas do cristal de KDP não dopado. Propomos uma teoria para explicar este efeito, apoiado no fato que estes íons na rede do KDP provocam uma contração dos parâmetros de rede e que essa contração causa uma diminuição no comprimento da ponte de hidrogênio H-O, tornando a estrutura cristalina menos estável, o que desloca as temperaturas de transição de fase para baixo.

Palavras-Chave: KDP:Ni. Espectros Raman. Teoria de Grupo.

ABSTRACT

Potassium dihydrogen phosphate (KDP) crystal is a well-known nonlinear material with several applications in technology. One of its main application is on the second harmonic generation (SHG), converting an infrared laser beam (1064 nm) into a visible laser beam of 532 nm. Some investigations have been done with the KDP crystal doped with manganese (KDP:Mn) focusing other physical properties, such as dielectric, piezoelectric, thermal, etc... A recent study on X-Rays diffraction of KDP:Mn, with various concentrations of the doping ions, demonstrated that the crystal structure does not differ from that of the undoped crystal. Recently, KDP crystal incorporated with nickel ions (KDP:Ni) have been investigated to Raman spectroscopy, whose results shows that the phase transition temperatures shift down. Starting these High-temperature Raman scattering measurements of KDP doped with Ni (1% weight) were performed over the spectral range 50–1200 cm⁻¹, we made a theoretical approach with Group Theory we perform comparative survey with results of pure KDP crystal (undoped). Nickel-ions in KDP crystal lattice causes a decrease in phase transition temperature compared with them of crystal KDP. We propose a theory to explain this effect supported by the fact that these ions in crystal lattice of KDP cause a contraction of the crystalline cell, so decrease the hydrogen-bond H-O, making the lattice structure less stable, which moves the phase transition temperatures down.

keywords: KDP:Ni. Raman scattering. Group Theory.

INTRODUÇÃO

O cristal de Fosfato di-Hidrogenado de Potássio (KDP) é um cristal conhecido como material não linear inclusive pelo fato de gerar o segundo harmônico óptico (532nm) quando excitado por um feixe laser de 1064nm (infravermelho). Este cristal possui uma transição de fase ferroelétrica em baixa temperatura (122K). De acordo com Frazer e Pepinsky (1953), acima desta temperatura (fase paraelétrica), foi identificada a simetria tetragonal com quatro moléculas por célula unitária e grupo espacial $I\bar{4}2d(D_{2d}^{12})$. Abaixo desta temperatura (fase ferroelétrica), no mesmo trabalho, foi identificada a simetria ortorrômbica com oito moléculas por célula unitária e grupo espacial $Fdd2(C_{2v}^{19})$. Em alta temperatura, Choi (1994 e 1998) verificou duas transições de fase, as quais ocorrem, respectivamente, em 468K (195°C) e 488K (205°C). Entretanto, foram necessários artifícios variando a pressão para que o cristal tenha estabilidade, ou seja, continue em sua estrutura original (DING, 2011). Outros trabalhos mostraram que a transição de fase em alta temperatura é muito sensível para o

grau de desordem nas pontes de hidrogênio (RAMOS, 2005). Entretanto, para outros pesquisadores (PARK, 2001; CHOI, 1995; ORTIZ, 1998) nessas fases o cristal se encontra em decomposição térmica, tornando-se um anidro.

Por outro lado, algumas investigações experimentais mostram que a presença de impurezas na rede cristalina destes materiais pode mudar as temperaturas de transição de fase (REMÉDIOS, 2005). Outro trabalho (REMÉDIOS, 2010), por meio de Difração de Raios X no cristal de KDP dopado com íons de manganês (KDP:Mn) em várias concentrações, demonstra que a estrutura cristalina desse novo material não difere daquela do cristal não dopado, ocorrendo apenas uma contração do volume da sua célula unitária. Todavia, a influência da introdução do dopante na rede cristalina do KDP tem sido estudada, principalmente, por dois motivos: primeiro, porque esta pode modificar as propriedades físicas deste material para aplicações tecnológicas e, segundo, por que a presença de íons incorporados na rede cristalina do material geralmente modifica seu crescimento habitual o que é de interesse de sistemas de cristalização industrial (BRODY, 1968; BARRET,

1989; CUNNINGHAM, 1995; LAI, 2005; REMÉDIOS, 2010). Um estudo anterior sugere que o KDP:Mn pode ser obtido a partir de soluções contendo sais de manganês, permanganato ou misturas de ambos em proporção 1:1, 1:2 ou 2:1, nas quais o efeito dessas impurezas na cinética de crescimento é fornecido por numerosos fatores físicos e químicos tais como concentração e estados de oxidação, bem como o pH das soluções (BRODY, 1968). Também, em trabalho anterior (CHOI, 1998) para uma concentração de 4% em massa de manganês no KDP, mostrou-se que cada íon de Mn substitui um de potássio (K), causando duas vacâncias de prótons próximos. Recentemente, Remédios e colaboradores (2010) investigaram o KDP:Mn (0,9% em massa) por medidas de espalhamento Raman polarizado num range de temperatura de 14–300K, para um intervalo espectral de 50–1250cm⁻¹. Estes autores mostraram que os espectros Raman do KDP e KDP:Mn, na temperatura ambiente, são muito diferentes. Também é mostrado que o KDP:Mn sofre transição de fase entre 97K e 115K, enquanto que o KDP não dopado sofre a mesma transição em 122K, ou seja, ocorre um deslocamento para baixo na

temperatura transição de fase do KDP:Mn em relação ao KDP.

Recentemente, Pereira e colaboradores (2012) investigaram por Difração de Raios X (DRX) e Espectroscopia Raman o cristal de KDP incorporado com íons de níquel com uma concentração de 1% em massa (KDP:Ni), cujos resultados DRX demonstraram que, assim como o KDP:Mn, o KDP:Ni também sofre uma contração da célula unitária. Já os resultados de Espectroscopia Raman mostraram que as temperaturas de transição de fase em alta temperatura para esse novo material (KDP:Ni) sofrem um deslocamento para baixo, sendo na primeira de 403K (130°C) e a segunda em 448K (175°C), visto que, para o KDP não dopado elas ocorrem, respectivamente, em 468K e 488K. O ponto mais importante dessa investigação foi que o KDP:Ni encontra-se em estabilidade térmica em cada uma dessas fases em alta temperatura, o que não acontece com o KDP não dopado.

Nesse trabalho, partimos das medidas de espalhamento Raman em alta temperatura do cristal de KDP incorporado com íons de níquel com 1% em peso (KDP:Ni), os quais foram feitos por Pereira e colaboradores (2012), realizados num intervalo de 50

a 1200cm^{-1} e fizemos um estudo comparativo, usando a ferramenta Teoria de Grupos, com os resultados do cristal de KDP puro (não dopado). Como a presença de íons de níquel na rede cristalina do KDP causa um abaixamento nas temperaturas de transição de fases comparada com aquelas do cristal de KDP não dopado, propomos uma teoria para explicar este efeito, apoiados no fato que estes íons na rede do KDP provocam uma contração dos parâmetros de rede e que essa contração causa uma diminuição no comprimento da ponte de hidrogênio H-O, tornando a estrutura cristalina menos estável, o que desloca as temperaturas de transição de fase para baixo.

REVISÃO TEÓRICA

TEORIA DE GRUPOS

Operações de simetria

Definimos operações de simetria como transformações que levam um sistema a uma configuração indistinguível da original. As operações de simetria típicas são as rotações, as reflexões e as inversões (SALA, 1996).

No estudo das vibrações moleculares, podemos definir as seguintes operações de simetria e

seus correspondentes elementos (SALA, 1996):

E → Representa a identidade. A qual nos diz que a molécula permanece exatamente como estava.

σ → Sigma representa a ocorrência de reflexão em um plano.

σ_v → Reflexão num plano vertical, ou seja, que contém eixo de simetria de rotação de maior ordem.

σ_h → Reflexão num plano horizontal, passa pela origem e é perpendicular ao eixo de simétrica de rotação de maior ordem.

σ_d → Reflexão num plano diagonal e bissectando dois eixos binários perpendiculares ao eixo principal.

C_n → Corresponde a uma rotação, sendo esta igual a $2\pi/n$, no qual n corresponde a ordem do eixo.

S_n → Rotação Imprópria ou Rotação-Reflexão. Corresponde a uma rotação de $2\pi/n$ em um eixo, seguida de reflexão num plano perpendicular a esse eixo.

I → Representa Centro de Inversão (ou de simetria), é uma reflexão através do ponto central da molécula. Corresponde a levar cada átomo da molécula, através do centro, a uma distância igual no outro lado, num ponto ocupado por átomo idêntico.

Denominamos de grupos finitos aqueles que têm um número finito de elementos, a este número de elementos chamamos de “ordem do grupo” (BERTOLUCCI e HARRIS, 1989).

Grupos de simetria

Não entraremos nos méritos de todos os grupos de simetria, enfatizaremos apenas os grupos C_{nv} e D_{nd} que são os que descrevem as simetrias do cristal de KDP.

Grupo de Ponto C_{nv} : Quando, além de elemento C_n , a molécula exibe n planos verticais de simetria de reflexão, ela pertence ao grupo chamado C_{nv} .

Grupo de Ponto D_{nd} : O grupo D_{nd} exibe um eixo principal de simetria C_n , n eixos C_2 perpendiculares a C_n e mais um plano de reflexão σ_d .

Os grupos de simetria tridimensionais correspondem a 14 tipos diferentes de redes cristalinas. Temos a mais geral, conhecida como triclinica, e mais 13 redes especiais. Convenientemente, estas redes foram agrupadas em sete sistemas: triclinico, monoclinico, ortorrômbico, tetragonal, cúbico, trigonal e hexagonal (KITTEL, 2006).

TERMODINÂMICA DE TRANSIÇÃO DE FASE FERROELÉTRICA

O prefixo não significa ferro, mas apenas na semelhança com as características dos ferromagnéticos. Assim como os ferromagnéticos, os ferroelétricos exibem uma polarização espontânea abaixo da temperatura de Curie (transição de fase), uma curva de histerese e uma deformação mecânica associada. O que difere os ferroelétricos dos ferromagnéticos são seus mecanismos fundamentais e também algumas de suas aplicações.

Antes de discutirmos a transição ferroelétrica em si, lançaremos mão da Teoria Termodinâmica que dá a base matemática para uma análise mais apropriada desse fenômeno que é caracterizado, principalmente, pela mudança do material de um estado ordenado dos domínios ferroelétricos (dipolos permanentes) para um estado desordenado.

Para uma melhor compreensão das transições de fase e efeitos relacionados, precisamos conhecer o conceito de energia livre. Uma das mais utilizadas funções termodinâmicas é a função da energia livre de Helmholtz (expressão 1).

$$A = U - TS \quad (1)$$

Temos que U é a energia interna, S é a entropia e T é a temperatura. Há também outra função bem conhecida, chamada de função da energia livre de Gibbs, a qual é dada pela expressão 2.

$$G = U - TS + pV \quad (2)$$

A partir dessas funções, podemos obter as funções derivadas como a constante dielétrica e a polarização elétrica. Na Figura 1, temos a ilustração esquemática da variação da constante dielétrica κ e a polarização espontânea P_s com a temperatura, para o KDP (KAO, 2004), sendo T_c a temperatura de Curie

(transição de fase), que para o KDP vale 122K (-151°C).

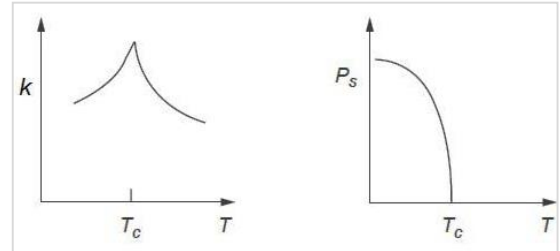


Figura 1- Ilustração esquemática da constante dielétrica no eixo z (κ) e a polarização espontânea P_s com a temperatura, para o KDP.

O gráfico $G - G_0$, como função de P (polarização) para diferentes parâmetros de ajuste, bem como a polarização como função de um desses parâmetros são mostrados na Figura 2 (KAO, 2004).

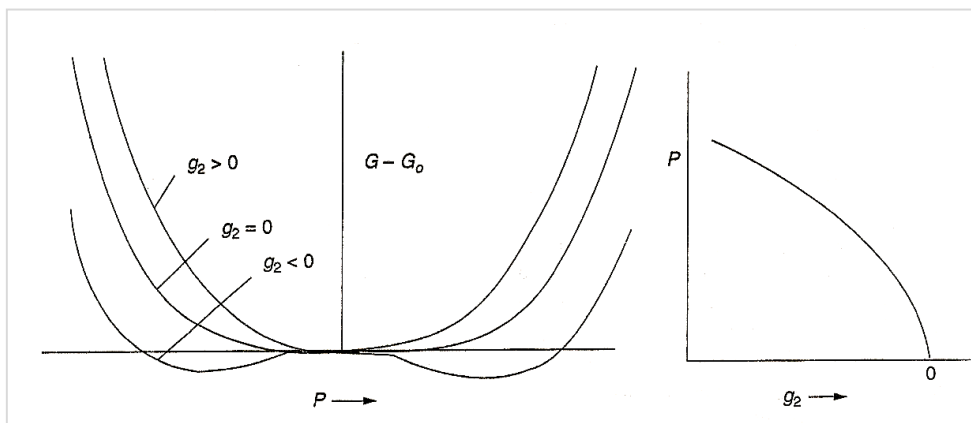


Figura 2 - A energia livre de Gibbs como função da polarização em $T > T_c$, $T = T_c$ e $T < T_c$, e a polarização como função de g_2 . (transição de segunda ordem).

Se alguns outros coeficientes, além de g_2 , são negativos, a situação se torna mais complexa. Por simplificação, assumimos que apenas

g_4 é negativo, teremos uma transição de fase de primeira ordem.

A Figura 3 (KAO, 2004) mostra os valores de $G - G_0$ como uma função de P , bem com a polarização

Como exemplo, podemos citar o cristal de KDP, cuja polarização espontânea como função da

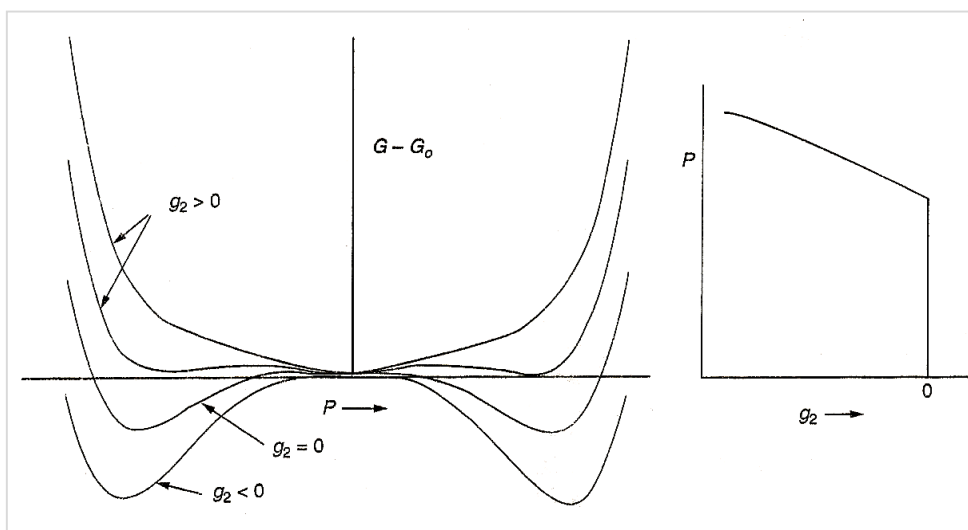


Figura 3 - A energia livre de Gibbs como função da polarização em $T > T_C$, $T = T_C$ e $T < T_C$, e a polarização como função de g_2 . (transição de primeira ordem).

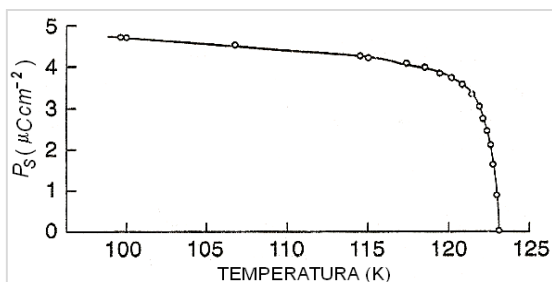


Figura 4- Polarização espontânea do cristal de KDP como uma função da temperatura.
Fonte: (Kao, 2004)

sistema de dois níveis quantizados e previu a existência de bandas laterais no espectro de espalhamento para a radiação ou luz monocromática. Entretanto, o efeito foi confirmado em 1928 por Raman e Krishnan em um experimento, que consistia em fazer uma luz monocromática atravessar um líquido purificado (SALA,1996).

Raman observou que uma pequena parte da luz monocromática espalhada pelo líquido mudava de cor. Em outras palavras, foi observado que após verificar a luz espalhada por um espectrógrafo, notou que algumas

ESPALHAMENTO RAMAN:
ASPECTOS TEÓRICOS E
CONCEITUAIS

No ano de 1923, o físico Adolf Smekal estudou a radiação eletromagnética espalhada por um

linhas e bandas apareciam deslocadas em relação ao espectro original da lâmpada e, que essas novas linhas dependiam da substância utilizada como centro espalhador. Percebeu, também, que a diferença de frequência entre a frequência da radiação eletromagnética incidente e da radiação espalhada, para várias linhas do espectro eram iguais às frequências da banda de absorção infravermelha da própria substância. Com isso, Raman concluiu que os deslocamentos de frequências observados, nada mais eram, que frequências de oscilação dos átomos de uma molécula e que estas frequências dependiam dos tipos de ligações químicas e da disposição geométrica molecular. Daí o nome deste fenômeno ser conhecido como efeito Raman (FERREIRA, 2008).

O espalhamento Raman pode ser explicado pelo modelo clássico da interação do campo elétrico da luz com as vibrações das moléculas de um meio. Uma luz monocromática de frequência angular ω_λ incide sobre as moléculas de um material, que respondem ao campo elétrico $\vec{E} = \vec{E}_\lambda \cos(\omega_\lambda t)$, induz um momento de dipolo $\vec{P}$ dado por (GUIMARÃES, 2011), expressão 3.

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} = \alpha E_\lambda \cos(\omega_\lambda t) \quad (3)$$

Onde α é conhecida como polarizabilidade eletrônica e mede a facilidade que a nuvem eletrônica tem para se deformar e originar dipolo.

As vibrações dos átomos da rede cristalina (fônons) dão origem ao espalhamento da luz Raman pela modulação de polarizabilidade α . Devido a esta vibração, a polarizabilidade α varia com a distância devido a um modo normal de vibração q do material (FERREIRA, 2008; MARTIN, 1995).

Consideremos o campo elétrico interagente $\vec{E}$ (expressão 4) e o modo normal de vibração do material q (expressão 5).

$$\vec{E} = \vec{E}_\lambda \cos(\omega_\lambda t) \quad (4)$$

$$q = q_k \cos(\omega_k t) \quad (5)$$

Onde: ω_λ é a frequência da radiação incidente e ω_k é a frequência do modo normal de vibração.

Assim, um determinado modo vibracional espalha a luz inelasticamente com frequências

$(\omega_\lambda - \omega_k)$ relacionadas com o efeito Raman Stokes e $(\omega_\lambda + \omega_k)$ com o efeito Raman anti-Stokes.

O efeito da temperatura é importante já que, com o aumento da temperatura, os efeitos harmônicos se tornam cada vez mais evidentes e, como resultado, geralmente observa-se diminuição das frequências e alargamento dos picos Raman.

Contudo, a teoria clássica prediz com boa margem de erro que o efeito ou espalhamento Raman, é imprescindível numa descrição básica levando em consideração a teoria quântica. A interação da radiação eletromagnética com a matéria pode dar início a uma série de excitações elementares, dentre elas podemos citar algumas como: os polaritons, as ondas de spin, que ocorrem quando há uma variação no espaço da precessão dos modos coletivos dos spins, os plasmons e os fônons (DANTAS, 2004). Observa-se, que os fônons, correspondem ao tipo de excitação mais comumente vislumbrada no espectro Raman de materiais para temperatura acima do zero absoluto (GUIMARÃES, 2011).

ESPECTROS RAMAN NO CRISTAL DE KDP E KDP:NI

Trabalhos anteriores mostraram um estudo de espalhamento Raman no cristal de KDP aonde foram observadas duas fases em alta temperatura cujas transições ocorrem em 468K (195°C): HTPT₁ do inglês *High-Temperature Phase Transition 1e* 488K (215°C): HTPT₂ do inglês *High-Temperature Phase Transition 2*, (CHOI, 1998). Entretanto, para o KDP:Ni (PEREIRA, 2012) mostrou que a HTPT₁ ocorre próximo de 413K (140°C), enquanto que, a HTPT₂ ocorre próximo a 453K (180°C), como vemos na Figura 5. Isso demonstra que a presença dos íons de níquel, com uma concentração de 1% em peso, na rede cristalina do KDP induz transições abaixo daquelas observadas no KDP puro.

Mais adiante iremos propor uma teoria para explicar esses deslocamentos nas transições de fase. Ainda, na Figura 5, são observadas fortes modificações nos espectros Raman, correspondentes às duas fases em alta temperatura em comparação à fase correspondente à temperatura ambiente. Em primeira análise, observamos que o espectro Raman do KDP:Ni em 300K (temperatura ambiente) é semelhante ao do KDP não dopado, com um pequeno deslocamento espectral para

direita, conforme podemos comparar com o auxílio da Figura 6. Este deslocamento espectral será uma peça importante em nossa proposta

teórica quanto à diferença nas temperaturas de transição de fase entre o cristal KDP:Ni e KDP.

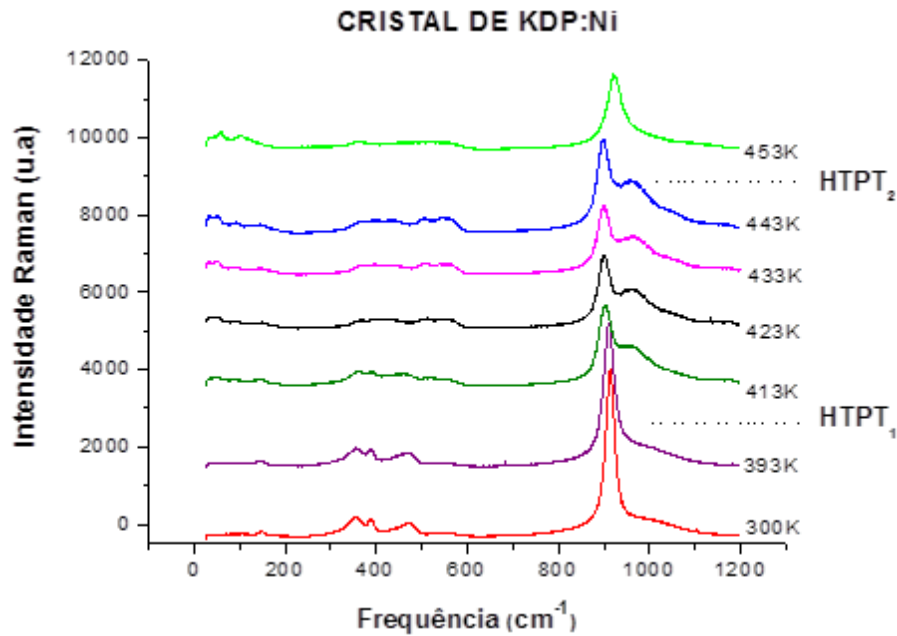


Figura 5 - Espectros Raman do KDP: Ni completo de 50cm⁻¹ a 1200cm⁻¹ de 300K (27°C) a 453K (180°C).

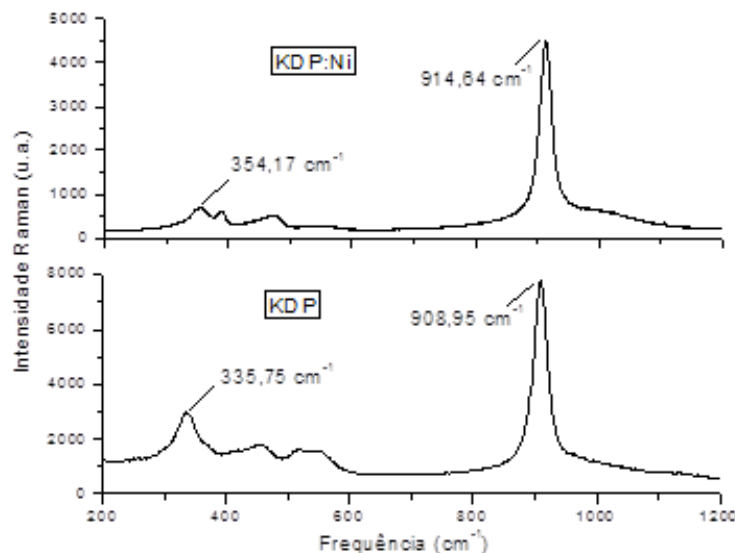


Figura 6 - Espectro Raman do KDP:Ni (acima) e KDP (abaixo) na temperatura de 300K (temperatura ambiente).

Na temperatura ambiente, o KDP é paraelétrico com estrutura

tetragonal pertencendo ao grupo espacial D_{2d}^{12} ($I\bar{4}2d$). A célula primitiva

contém duas moléculas, a qual dá um total de 48 modos normais de vibração os quais estão distribuídos entre as representações irredutíveis do grupo fator D_{2d} como: $4A_1+5A_2+6B_1+7B_2+13E$. Observamos várias bandas com frequências abaixo de 200cm^{-1} , os quais correspondem aos modos da rede cristalina. Quatro bandas referentes aos modos ν_2 (íon PO_4) e ν_4 (íon PO_4) entre 354cm^{-1} e 557cm^{-1} . O modo ν_1 (íon PO_4) é observado em 914cm^{-1} .

De fato, se observarmos cuidadosamente esta região verificaremos que os modos da rede mostram mudanças significantes na intensidade e na largura de banda. Além disso, as bandas entre 300cm^{-1} e 600cm^{-1} , as quais estão associadas com o modo interno de PO_4 , mostram mudanças significativas na intensidade e largura de linha, e alguns deslocamentos em 453K. Isto é devido à transição de fase induzida pelos efeitos do campo cristalino ou um aumento na deformação das pontes de hidrogênio.

METODOLOGIA

Nossa metodologia foi dividida em duas partes, sendo primeira, na qual partimos dos resultados de

Pereira e colaboradores (2012), que correspondem às medidas de espalhamento Raman no KDP:Ni , cujos espectros demonstram certos deslocamentos em relação àqueles para o KDP não dopado. A partir desses deslocamentos espectrais dos modos vibracionais, aplicamos a termodinâmica de transição de fase desse cristal para propor uma teoria para o fenômeno.

A segunda parte se refere a um estudo comparativo de Teoria de Grupos. A comparação foi dos resultados anteriores para o KDP não dopado com os resultados para o KDP dopados com íons de Níquel (KDP:Ni) obtidos por Pereira (2012). Dessa forma podemos prever as simetrias para as quais o cristal de KDP:Ni transita em alta temperatura.

RESULTADOS E ANÁLISES

Por uma questão didática, resolvemos dividir em duas partes esta Sessão para uma abordagem teórica dos resultados obtidos por Pereira (2012).

DINÂMICA DA TRANSIÇÃO DE FASE DO KDP:Ni EM ALTA TEMPERATURA

Falamos anteriormente que o cristal de KDP puro experimenta duas transições de fase em alta temperatura. A primeira transição (HTPT₁) ocorre na temperatura de 468K (195°C), na qual o cristal passa de uma fase na temperatura ambiente para a Fase I e a segunda transição (HTPT₂) ocorre na temperatura de 488K (215°C). Já, no KDP dopado com íons de níquel com concentração de 1% em massa (KDP:Ni), objeto de nosso estudo, essas transições ocorrem, respectivamente, próximo às temperaturas 413K (140°C) e 453K (180°C).

Portanto, concluímos que a presença dos íons de níquel na rede cristalina do KDP faz com que essas transições ocorram em temperaturas abaixo daquelas do KDP não dopado. Vamos agora propor uma teoria para

explicar este deslocamento, para baixo, nas referidas transições.

Primeiro, devemos lembrar que a introdução dos íons de níquel na rede do KDP provoca uma contração dos parâmetros de rede, conforme podemos observar no Quadro 1, obtido por difração de raio X de pó (COELHO e COSTA, 2011), e, essa contração causa uma diminuição no comprimento da ponte de hidrogênio H-O, evidenciada nos espectros Raman da Figura 6, visto que ocorre um deslocamento espectral para cima no KDP:Ni quando comparado com o KDP não dopado, o que leva a concluir que aquele com íons de níquel necessita de uma energia maior

$$\left(E = \frac{hc}{\lambda} = h\omega \right), \text{ para excitar os modos}$$

Raman do material.

Quadro 1- Relação entre os parâmetros de rede dos cristais de KDP a diferentes concentrações de Ni.

Cristais	Parâmetros de rede	
	a = b (Å)	c (Å)
KDP	7,46	6,979
KDP:Ni 0,16%	7,4532	6,9741
KDP:Ni 0,33%	7,4531	6,9742
KDP:Ni 0,50%	7,4529	6,9741
KDP:Ni 1,0%	7,4526	6,9742
KDP:Ni 2,0%	7,4521	6,9743

Fonte: (Coelho e Costa, 2011).

Segundo Grunberg e colaboradores (1972), quando o KDP se aproxima da primeira transição de fase em alta temperatura ocorre uma mudança brusca na ligação de hidrogênio. O tunelamento de prótons entre os dois poços de potencial decresce e o hidrogênio se aproxima de um dos oxigênios na ponte de hidrogênio. Como resultado a ponte é drasticamente enfraquecida, e assim a ligação da molécula tetraédrica de PO_4 com moléculas próximas é enfraquecida, o que poderia girar em torno do eixo Z. É ainda possível que o próton deixe a ligação de hidrogênio completamente, por exemplo, e ligar-se aos dois oxigênios do mesmo tetraedro de PO_4 .

Portanto, como no KDP:Ni as pontes de hidrogênio já se encontram contraídas na temperatura ambiente, significa que este cristal não necessita chegar a 468K para transitar, mas sim, que transita numa temperatura mais baixa, próximo a 413K. Um estudo mais profundo com cristais de KDP dopados com níquel em várias concentrações é necessário para confirmar esta teoria.

Os resultados obtidos por Pereira Filho e Pinheiro Junior (2007) demonstram que esse fenômeno de deslocamento da temperatura de

transição para baixo, quando o KDP é dopado com níquel e até mesmo com manganês, é visível também na transição de fase ferroelétrica, na qual o KDP não dopado tem $T_c = 122\text{K}$, visto que, os dopados transitam abaixo dessa temperatura. Estes resultados, de certa forma, confirmam nossa teoria.

Ressaltamos que nessa transição próximo de 122K o deslocamento das temperaturas para baixo não é tão evidente quanto nas transições em alta temperatura. Este efeito pode ser explicado devido o movimento das paredes de domínios ferroelétricos que, para o KDP, se intensifica próximo à 122K, portanto, forçando o cristal a transitar para a fase ferroelétrica (abaixo de 122K). Por outro lado, nas transições em alta temperatura, não existe a formação de domínios ferroelétricos o que propicia uma diferença de temperatura maior entre as transições do KDP:Ni e do KDP não dopado.

ESTUDO COMPARATIVO DE TEORIA DE GRUPO PARA O KDP:NI EM ALTA TEMPERATURA

Para finalizar, nesta sessão faremos um estudo comparativo dos nossos resultados com o que é conhecido até hoje, no que se refere à

primeira transição de fase em alta temperatura que ocorre para o KDP não dopado a 468K, conforme Choi (1998), enquanto que para o KDP:Ni com 1% em massa, ocorre nas proximidades de 413K (PEREIRA, 2012)

Em primeiro lugar, no estudo de reflexão do infravermelho feito por Grunberg e colaboradores (1972), o modo ν_3 (PO_4) do KD_2PO_4 que, abaixo da temperatura de 468K, tem frequência 1120cm^{-1} e acima desta temperatura dá origem a três modos vibracionais, os quais possuem frequências, respectivamente, 1030cm^{-1} , 1080cm^{-1} e 1200cm^{-1} . Comparando com os resultados de Pereira (2012), o modo ν_3 (PO_4) do KDP:Ni acima de 413K origina três modos vibracionais, os quais possuem frequências, respectivamente, 1030cm^{-1} , 1125cm^{-1} e 1179cm^{-1} . Já o modo ν_1 (PO_4) em 910cm^{-1} do KH_2PO_4 , de acordo com Grunberg *et al.* (1972) é substituído por um nova banda de 930cm^{-1} e outra em, aproximadamente, 900cm^{-1} . Já os resultados de Pereira (2012), para o KDP:Ni, o modo ν_1 (PO_4) origina duas bandas em, respectivamente, 900cm^{-1} e 954cm^{-1} . Nessas comparações temos fortes evidências que KDP:Ni, na transição em 413K, passa de tetragonal para monoclinico, visto que

esta foi a conclusão obtida por Grunberg e colaboradores (1972). Outras semelhanças são observadas com respeito aos demais modos e suas respectivas alterações.

E, em segundo lugar, na investigação realizada por Melo e colaboradores (1992), os espectros Raman indicam uma transição de fase em torno de 50K, em que o cristal de KDP muda da estrutura ortorrômbica (acima de 50K) para monoclinica (abaixo de 50K). No Quadro 2, representamos as operações de simetria realizadas por esse autor, onde estão indicadas as transições, tanto em 122K (transição ferroelétrica), quanto em 50K, a qual é de interesse de nosso estudo, pois, em alta temperatura é provável que tanto KDP não dopado, quanto o KDP:Ni, transitem de tetragonal para monoclinica.

Esta análise de Melo e colaboradores (1992) confirma o fato de que os cristais de KDP dopado e não dopado, realmente, transitam em alta temperatura, para uma estrutura monoclinica.

Em resumo, mostramos Quadro 3 onde estão contidos, praticamente, todos os modos vibracionais do cristal KDP, informações essas, retiradas do trabalho de Remédios (2004).

Também neste quadro apresentamos os resultados de Pereira (2012) para o KDP:Ni, nas três fases correspondentes aos intervalos às temperaturas de 300K a 393K (temperatura ambiente), 413K a 443K (Fase I) e na temperatura de 453K (Fase II). Ainda no referido quadro acrescentamos os modos Γ -1 e Γ 0, os quais correspondem aos nossos resultados para o KDP:Ni. Esses modos que estão no *range* espectral correspondente às vibrações da rede aparecem na Fase I e continuam na Fase II, ambos se deslocando para cima, na segunda transição de fase em alta temperatura. Todos os modos entre Γ 9 e Γ 19 com exceção do modo Γ 13 estão presentes na Fase I para KDP:Ni o que demonstra fortemente que o material possui estrutura monoclínica nesta fase.

Com respeito à transição HTPT2, como falamos anteriormente, temos os modos nas frequências 36cm^{-1} , 58cm^{-1} e 102cm^{-1} correspondentes às vibrações da rede. Também, os modos ν 2 (PO4) em 363cm^{-1} e ν 4 (PO4) em 506cm^{-1} estão presentes na Fase II em alta temperatura. O modo ν 1 (PO4) está presente na Fase II na frequência de 925cm^{-1} , o qual corresponde à degenerescência dos modos em 900cm^{-1} e 954cm^{-1} na Fase I. Na Fase II não encontramos nenhuma frequência associada ao modo ν 3 (PO4), ou seja, acima de 1000cm^{-1} . De acordo com as nossas análises, existe uma forte evidência que o cristal de KDP:Ni retoma a estrutura tetragonal quando transita para a Fase II, porém, não mais com simetria igual àquela da temperatura ambiente.

Quadro 2 - Operação de Simetria (MELO, 1992)

Tetragonal D_{2d}	Ortorrômico C_{2v}	Monoclínico $C_s (\sigma^{xz})$
A_1	$A_1(\nu_1, 2\nu_2, \nu_3, \nu_4)$	A'
A_1	$A_2(\nu_1, 2\nu_2, \nu_3, \nu_4)$	
B_1	$B_1(2\nu_3, 2\nu_4)$	A''
B_2	$B_2(2\nu_3, 2\nu_4)$	
E	B_1+B_2	

Quadro 3 – Modos vibracionais do KDP (REMÉDIOS, 2004) e KDP:Ni.

KDP NÃO DOPADO								KDP:NI			
Modo	10K	40K	90K	100K	110K	130K	295K	393K	413K	443K	453K
ω_{-1}									34	34	36
ω_0									51	51	58
ω_1	96	96	95	95	96	95	93	98	89	89	—
ω_2	102	102	102	101	101	—	—	—	—	—	102
ω_3	112	112	112	111	110	—	—	—	—	—	—
ω_4	128	128	127	127	127	—	—	—	—	—	—
ω_5	148	147	141	—	—	—	—	148	142	142	—
ω_6	177	177	177	177	178	186	186	—	—	—	—
ω_7	212	212	211	210	210	—	—	—	—	—	—
ω_8	253	253	251	251	253	—	—	—	—	—	—
ω_9	341	341	343	343	344	350	354	359	363	363	363
ω_{10}	393	393	393	396	393	392	389	389	396	396	—
ω_{11}	422	422	422	421	425	—	—	462	437	435	—
ω_{12}	521	521	518	518	418	529	525	511	511	511	506
ω_{13}	532	532	531	532	532	—	—	—	—	—	—
ω_{14}	579	579	581	581	585	585	570	548	554	554	—
ω_{15}	912	912	912	913	917	913	913	914	900	900	925
ω_{16}	971	971	—	—	—	—	—	—	954	954	—
ω_{17}	1040	1040	1038	1037	—	—	—	1003	1030	1030	—
ω_{18}	1080	1080	1080	1080	1084	—	—	—	1125	1125	—
ω_{19}	1175	1175	—	—	—	—	—	—	1179	1179	—

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Em primeiro lugar, ao concluir que a presença dos íons de níquel na rede cristalina do KDP faz com que essas transições ocorram em temperaturas abaixo daquelas do KDP não dopado, propomos uma teoria

para explicar este efeito, pautado no fato que a presença dos íons de níquel na rede do KDP provoca uma contração dos parâmetros de rede e que essa contração causa uma diminuição no comprimento da ponte de hidrogênio H-O, evidenciada quando comparamos os Espectros

Raman para KDP com e sem íons de níquel realizados na temperatura ambiente. Esta comparação mostra que ocorre um deslocamento espectral para cima no KDP:Ni quando comparado com o KDP não dopado. Como em trabalhos anteriores para KDP em alta temperatura, Grunberg (1972) afirma que primeira transição ocorre devido diminuição do comprimento na ligação de hidrogênio, concluimos que no KDP:Ni as pontes de hidrogênio já se encontram contraídas na temperatura ambiente e por isso o mesmo transita próximo a 413K.

E, finalmente, em segundo lugar, fizemos um estudo comparativo dos resultados de Pereira (2012) com os que são conhecidos até hoje, no que se refere à primeira transição de fase e os dados de reflexão do infravermelho feito por Grunberg et al. (1972) com o KDP em alta temperatura e os dados de espectroscopia Raman feito por Melo em 1992 para o KDP em baixa temperatura, concluimos que o KDP:Ni transita próximo de 413K de uma simetria Tetragonal para uma simetria Monoclínica e próximo de 453K, este cristal transita de Monoclínico para Tetragonal não, necessariamente,

para aquela simetria da temperatura ambiente.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao IFPA – Campus Belém pelo apoio aos alunos do Curso de Licenciatura em Física. Também agradecem ao Grupo de Pesquisa em Materiais – IFPA.

REFERÊNCIAS

BANTLE, W.; HELV, J.; VON ARX, A. **Der inverse Piezoeffekt des seignette-elektrischen kristalls KH_2PO_4** . Phys. Acta. 17, (1944). pp: 298–318.

BARRET, N.T.; LAMBLE, G.M; ROBERT, K.J.; SHERWOOD, J.N.; GREAVES, G.N.; DAVES, R.J.; OLDMAN, R.J.; JONES, D.J. **Effects of Impurities on Crystal Growth in Fructose Crystallization**. J. Cryst. Growth, 94, 1989, pp: 689–696.

BRODY, E.M.; CUMMINGS, H.Z. **Brillouin-Scattering Study of the Ferroelectric Transition in KH_2PO_4** . Phys. Rev. Lett., 21, 1968, pp: 1263–1266.

BERTOLUCCI, M. D.; HARRIS, D. C. **Symmetry and spectroscopy: an introduction to vibrational and electronic spectroscopy**. New York: Oxford University Press, 1989.

CHOI, B.-K. **Electrical Conductivity and Raman Studies on High Temperature Phase Transition of KH_2PO_4 Crystals**. J. Korean Phys. Soc., 27, 1994, pp: 54–58.

CHOI, B.-K. **High-temperature transformation in and Thermal Decomposition of KH_2PO_4 crystals.** J. Phys.-Chem. Solids, 56, 1995, pp: 1023–1030.

CHOI, B.-K. **High-Temperature Phase Transitions of KH_2PO_4 Crystals.** J. Korean Phys. Soc, 32, 1998, pp: 515–517.

COELHO, G. M. C.; COSTA, D. L. da S. **Crescimento e caracterização de cristais de KDP dopados com íons de níquel.** 2011. 114 f. Trabalho acadêmico de conclusão de curso (Graduação em Licenciatura em Física). Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará, Belém, 2011.

CUNNINGHAM, D.A.H.; LAI, X.; HAMMOND, R.B.; ROBERTS, K.J. Understanding the Habit Modification of Ammonium Dihydrogen Phosphate by Chromium Ions Using a Dopant-Induced Charge Compensation Model. **Chem. Mater**, 7, 1995, 1690–1695.

DANTAS, M. S. S.; JORIO, A.; PIMENTA, M. **Espectroscopia Raman.** Apostila utilizada no curso da Pós Graduação em Física da UFMG. Belo Horizonte, 2004.

DING, J.-X.; WANG, T.; WANG, S.-L.; CUI, D.-L.; MU, X.-M.; XU, X.-G. Effect of Pressure on Thermal Stability and Decomposition of KDP Crystal. **China Phys. Lett.**, 28, 2011, pp: 026402-1–026402-3.

FERREIRA, M. L. R. **Espectroscopia Raman em cristais de KDP e nanotubos de carbono (implantação da técnica).** 2008. 52 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Pará, Belém, 2008.

FRAZER, B. C.; PEPINSKY, R. **X-ray analysis of the ferroelectric transition in KH_2PO_4 .** Acta Cryst, 6, 1953, pp: 273–285.

GRUNBERG, J.; GERLICH D.; LEVIN, S.; PELAH. I. **High temperature phase transitions and metastability in KDP type crystals.** Phys. Stat. Sol. (b) 49, 1972, pp: 857–869.

GUIMARÃES, L. de M. **Perfis de espalhamento Raman ressonante em estruturas unidimensionais de carbono: cadeias lineares e nanotubos quiralmente enriquecidos.** 2011, 130 f. Tese (Doutorado em Física) - Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.

KAO, K. C. **Dielectric phenomena in solids.** Elsevier Academic Press, 2004.

KITTEL, C. **Introdução à física do estado sólido.** 8 ed. LTC. Rio de Janeiro, 2006.

LAI, X.; ROBERTS, K.J.; BEDZYK, M.J.; LIMAN, P.F.; CARDOSO, L.P.; SASAKI, J.M. Structure of Habit-Modifying Trivalent Transition. **Chem. Mater**, 17, 2005, pp: 4053–4061.

MARTIN, A. A. **Espectroscopia Raman em supercondutores óxidos $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{O}_{2n+4+\delta}$ (n=1 e 2).** 1995. 148 f. Tese (Doutorado em Física) – Programa de Pós-Graduação do Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1995.

MELO, F. E. A.; MOREIRA, J. E.; MOREIRA, S. G. C.; SERRA, K. C.; SOUZA, R. C. New Phase transition in KDP. **Braz. J. Phys. Rev.**, 22, 1992, pp: 95–99.

ORTIZ, E.; VARGAS A; MELLANDER, B.-E. On the reported High-Temperature Phase Transition in KH_2PO_4 -Strong Evidence of Partial Polymerization Instead of a Structural Phase Transition. **J. Phys.-Chem. Solids**, 59, 1998, pp: 305–310.

PARK, J.-H.; LEE, K.-S.; CHOI, B.-C. High-temperature transformation in KH_2PO_4 and RbH_2PO_4 crystals. **J. Phys. Condens. Matter**, 13, 2001, pp: 9411–9420.

PEREIRA, D. P.; OLIVEIRA, P. C; REMÉDIOS, C. M. R.; MOREIRA, S. G. C.; de SOUZA, F. F.; MENDES FILHO, J.; FREIRE, P.T.C.; MELO, F.M.A. **High-temperature Raman spectra of KDP:Ni Crystal**. *J. Phys. Condens. Matter*, 152, 2012, pp: 1023–1026.

PEREIRA FILHO, D.P.; PINHEIRO JUNIOR, J. de R. **Crescimento e caracterização de cristais de KDP dopados com íons de níquel**. Belém: 2007. Trabalho acadêmico de conclusão de curso (Graduação em Licenciatura em Física). Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará, Belém, 2007.

RAMOS, J.; VARGAS, R.A. **Study of the phase behaviour of chemically doped KH_2PO_4** . *Phys. Status Solidi*, 2, 2005, pp: 3722–3725.

REMÉDIOS, C. M. R. **Transições de fases no KDP puro e dopado com íons Mn^{2+} em função da temperatura e campo elétrico, estudadas por difração de raios-x e espalhamento Raman**. 2004. 134 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Programa de Pós-Graduação em Física. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2004.

REMÉDIOS, C.M.R.; PARAGUASSU, W.; FREIRE, P.T.C.; MENDES FILHO, J.; SASAKI, J.M.; MELO, MELO, F.E.A. Temperature studies of $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{:Mn}$ crystals using x-ray diffraction and polarized Raman scattering. **Phys. Rev. B**, 72, 2005, pp: 014121-1–014121-4.

REMÉDIOS, C.M.R.; dos SANTOS A.O.; LAI, X.; ROBERTS, K.J.; MOREIRA, S.G.C.; MIRANDA, M.A.R.; de MENEZES, A.S.; ROUXINOL, F.P.; CARDOSO, L.P. Experimental Evidence for the Influence of Mn^{3+} Concentration on the Impurity Incorporation and Habit Modification Mechanism of Potassium Dihydrogen Phosphate. **Cryst. Growth Des**, 10, 2010, pp: 1053–1058.

REMÉDIOS, C.M.R.; PARAGUASSU, W.; SARAIVA, G.D.; PEREIRA, D.P.; de OLIVEIRA, P.C.; FREIRE, P.T.C.; MENDES FILHO, J.; MELO, F.E.A.; dos SANTOS, A.O. Temperature-dependent Raman scattering of KDP:Mn (0.9% weight of Mn) crystal. **J. Raman Spectrosc**, 41, 2010, pp: 1318–1322.

SALA, O. **Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho**. Unesp. São Paulo, 1996.