

**Estudo das Transições de Fases Estruturais dos  
Cristais Mistos  $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$**

Ariete Righi

# TESE

apresentada à Universidade Federal de Minas Gerais e  
à Universidade de Metz para obtenção do título de doutora em Física  
em regime de co-tutela

por

*Ariete Righi*

---

## **Estudo das Transições de Fases Estruturais de Cristais Mistos $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$**

---

defendida à 24 de agosto de 1998 em frente ao júri constituído por:

**Roberto Luiz Moreira** – Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) – Brasil – *Presidente e orientador*

**Marc D. Fontana** - Universidade de Metz – França

**Alaor Silvério Chaves** - Universidade Nacional de Brasília (UNB) – Brasil

**José Francisco Sampaio** - Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) – Brasil

**Nivaldo Lúcio Speziali** - Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) – Brasil

**Patrice Bourson** - Universidade de Metz – França

**João Antônio Plascak** - Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) – Brasil

À minha mãe Lúcia e  
a meu pai adotivo Moisés

## Agradecimentos

Primeiramente, eu gostaria de agradecer ao Prof. Roberto Luiz MOREIRA (o Bob), pela excelente orientação prestada durante todo tempo, me transmitindo um grande conhecimento e experiência profissional, e também por SEMPRE estar prestes a ensinar e a ajudar mostrando-se um professor e pesquisador exemplar. Não posso também deixar de esquecer a imensa e eterna amizade cultivada neste período e a paciência nos períodos difíceis.

Agradeço à toda minha família, minha mãe, meu pai adotivo Moizés, minhas irmãs Ariene e Ariadna, meus cunhados João Batista e Júlio e minha querida afilhada Carolina pelo carinho, compreensão, torcida e força transmitidos durante estes anos de estudo.

Eu gostaria agradecer ao Prof. Marc D. FONTANA, pela sua dedicada orientação e principalmente pela sua simpatia, prestabilidade e amizade.

Agradeço a meu querido irmão por escolha, Patrice BOURSON (Patch), pelo seu carinho, interesse e dedicação para comigo durante toda minha estadia na França.

Eu gostaria de agradecer ao Jean-Paul SALVESTRINI por me iniciar na técnica de medidas das propriedades eletro-ópticas, e principalmente pelo grande carinho durante este período.

Agradeço, imensamente, ao Alejandro P. AYALA pela ajuda no tratamento dos resultados de difração de nêutrons e na realização deste trabalho, e pelo sentimento de amizade surgido durante pequeno período de convivência.

A todos os meus amigos brasileiros, fortemente agradeço pelos anos de convivência juntos.

Agradeço a meus GRANDES amigos Laurent GILBERT (Enzo), Houssein HASSAN (Youss) e Jean-Paul SALVESTRINI (Petite tete), Karima CHAH e Assia, pela gostosa convivência juntos, sincera amizade e por tornar a minha estadia em Metz super agradável.

Agradeço ao Luiz Orlando Ladeira (UFMG) e ao Jean-Yves Gesland (Le Mans-França) pelas grandes informações sobre crescimento de cristais.

Agradeço a todos os professores do Departamento de Física/UFMG pela formação profissional, e por tornar estes anos de convivência juntos divertidos, em particular, Marquinhos, Ulisses, Elmo, e Nivaldo e Bismark.

A todo pessoal do Laboratório MOPS, agradeço pela calorosa acolhida.

Não posso deixar de esquecer, a minha mãe adotiva Marie BOURSON, por me acolher com muito carinho, a quem sou eternamente grata.

Agradeço ao pessoal das secretarias e da biblioteca do Depto de Física, em especial, à Idalina e à Cristina, meu muito obrigado pela ajuda nos problemas burocráticos.

Agradeço ao pessoal das oficinas mecânica, eletrônica e da criogênia do Depto de Física pela apoio na infra-estrutura, em especial, ao Clóvis, Alexandre, Walter e ao João.

Agradeço à Tia Maria pela força e amizade.

Enfim, agradeço às agências CNPq, FAPEMIG e FINEP pelo apoio financeiro.

## Resumo

As transições de fases estruturais dos compostos mistos  $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$  na região rica em potássio ( $x \leq 0,50$ ) são investigadas por diferentes técnicas experimentais. Estes estudos nos permitem auxiliar na compreensão dos mecanismos das diversas transições de fase apresentadas pelo cristal puro  $\text{LiKSO}_4$  e por seus cristais mistos. Os efeitos principais da substituição aleatória de íons rubídio nos sítios do potássio são observados nas variações dos intervalos de existência das fases cristalinas e na difusividade das transições de fase de primeira ordem, principalmente aquelas de caráter reconstutivo. As propriedades eletro-ópticas destes compostos são afetadas pela desordem composicional introduzida na estrutura. Nós observamos que os coeficientes eletro-ópticos, obtidos pelo método baseado na montagem Sénarmont, sofrem uma forte redução em relação ao cristal puro  $\text{LiKSO}_4$ . Por outro lado, a condutividade iônica deste sistema não apresenta fortes variações de seus valores, antes e depois da transição hexagonal-ortorrômbica, na região de alta temperatura. Medidas de análises térmicas (DSC) nestes compostos nos permitiram determinar o calor latente envolvido nesta transição, mostrando também que o seu caráter difuso se deve à distribuição não-homogênea dos íons rubídio nas amostras.

Difracção por neutrons foi realizada no intuito de confirmar as simetrias das fases estruturais apresentadas por estes cristais mistos. Um diagrama de fases é proposto por análise destes resultados no intervalo de temperatura entre 50 e 800K, para a região de concentração de rubídio de 0 a 50%. Nós observamos uma estabilização da fase trigonal em um maior intervalo de temperatura e um estreitamento da região da fase hexagonal com o aumento da concentração de íons rubídio. Nós também realizamos um estudo mais detalhado do cristal com 50% de rubídio pelas técnicas de espectroscopia Raman e difração de neutrons, por este sofrer maiores variações pela alta concentração de íons rubídio. Uma análise qualitativa global das modificações estruturais é apresentada, baseada nas variações dos parâmetros de rede e da repulsão estérica provocadas pela introdução aleatória dos íons rubídio, modificando o diagrama de fases do sistema puro. A evolução térmica da razão  $c/a$  mostra um comportamento característico para cada fase com uma fraca dependência com a concentração de rubídio.

## **Abstract**

The phase transition sequence of the  $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$  mixed crystals ( $x \leq 0,50$ ) has been investigated by various experimental techniques. The purpose of these studies is to contribute to the understanding of the mechanisms of the different structural phase transitions presented by the pure and mixed  $\text{LiKSO}_4$  crystals. The main effects of the random substitution of rubidium ions in the potassium sites are seen by the changes in the intervals of existence of the crystalline phases and by the increasing of the diffuse character of the first order transitions, mainly those of reconstructive type. The electro-optic properties of these compounds are affected by the compositional disorder created in their structures. We observed that the electro-optic coefficients, obtained by a modulation method based upon the Sénarmont set-up, shows an important decrease when compared with those obtained for the pure  $\text{LiKSO}_4$  crystal. By the other hand, the ionic conductivity of the system did not show important changes, before and after the hexagonal – orthorhombic transition, in the high temperature region. The thermal analysis of our compounds allowed us to determine the entropy changes at this transition, and revealed that its diffuse character is related to the non-uniform distribution of the rubidium ions into the samples.

Neutron powder diffractometry has been used in order to confirm the symmetries of the structural phases presented by these crystals. The results allowed us to propose the phase diagram of our mixed system, in the temperature interval from 50 to 800K, for the rubidium concentration  $x = 0$  to 0.50. We observed the trigonal phase stabilization in a larger temperature interval and the progressive reduction of the region of hexagonal symmetry, with increasing rubidium concentration. We realized a more detailed study of the crystal  $x = 0.50$ , by means of Raman spectroscopy and neutron diffraction techniques, since this crystal presents the more important changes due to the highest rubidium concentration. We present a global analysis of the structural modifications of the system, based upon the variations of the lattice parameters and steric repulsion caused by the random introduction of rubidium ions, changing the phase diagram in comparison with the pure compound. The temperature evolution of the  $c/a$  ratio shows characteristic behavior for each phase, being almost independent of the rubidium concentration.

## Índice

<b>Capítulo 1 – INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>Capítulo 2 – COMPOSTOS <math>\text{LiASO}_4</math> .....</b>	<b>3</b>
2.1 – O Sulfato de Lítio e Potássio .....	3
2.2 – O Sulfato de Lítio e Rubídio.....	15
2.3 – Outros compostos desta família.....	18
2.4 – Cristais mistos $\text{LiA}_{1-x}\text{A}'_x\text{SO}_4$ .....	19
Referências	
<b>Capítulo 3 – TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....</b>	<b>25</b>
3.1 – Crescimento de cristais .....	25
3.2 – Propriedades Eletro-ópticas pelo Método de Sénarmont .....	28
3.3 – Condutividade Elétrica AC.....	31
3.4 – Análise Térmica por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) .....	32
3.5 – Difractometria de Nêutrons .....	33
3.6 – Análise Vibracional por espectroscopia Raman .....	34
Referências	
<b>Capítulo 4 – CRISTAIS MISTOS <math>\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4</math>.....</b>	<b>37</b>
4.1 – “Electro-optic Properties of $\text{LiKSO}_4$ and $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$ Crystals” .....	38
4.2 – “The Smearing of the Reconstructive Phase Transition in Pure and Mixed $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$ crystals” .....	49
4.3 – “Phase Diagram of Mixed $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$ Crystals” .....	58
4.4 – “The structural Phase Transitions of $\text{LiK}_{0.50}\text{Rb}_{0.50}\text{SO}_4$ Mixed Crystals” .....	66
4.5 – “High Temperature Neutron Diffraction Study of $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$ Crystals” .....	81
<b>Capítulo 5 – CONCLUSÃO .....</b>	<b>92</b>
<b>Apêndice A – Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS) .....</b>	<b>94</b>

# Capítulo 1

## Introdução

Nos últimos vinte anos, um grande número de trabalhos têm sido dedicado ao estudo de cristais da família  $\text{LiASO}_4$ , onde  $A$  representa geralmente um cátion alcalino, motivados sobretudo pela riqueza de suas diferentes sequências de transições de fases estruturais. Estes compostos apresentam interessantes propriedades físicas, tais como, ferroeletricidade, ferroelasticidade, alta mobilidade iônica, ou mesmo, incomensurabilidade em certos intervalos de temperatura. As diferentes fases observadas, apesar da similaridade química dos materiais, decorrem das possíveis orientações e dinâmicas rotacionais dos tetraedros sulfato. Alguns destes compostos, tais como  $\text{LiAgSO}_4$  e  $\text{LiNaSO}_4$ , apresentam uma forte condutividade iônica na região de alta temperatura, devido à alta mobilidade dos cátions associada a mecanismos de rotação dos sulfatos. As fases da região de baixa temperatura estão, geralmente, associadas à inclinações e librações dos tetraedros sulfato. O sulfato de lítio e potássio é o cristal mais interessante desta família por apresentar uma rica e complexa sequência de nove transições de fase entre 10K e a temperatura de fusão ( $\sim 1000\text{K}$ ), que, em parte, nos incentivou a estudar este sistema.

No presente trabalho, nós realizamos um estudo sistemático dos compostos mistos  $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$ , na região rica em potássio ( $x \leq 0,50$ ), por meio de diferentes técnicas experimentais. Nós temos como principal objetivo auxiliar na compreensão dos mecanismos de transição apresentados pelos compostos puros, além de estudar os efeitos devidos à desordem posicional dos cátions alcalinos. Com a substituição aleatória de íons rubídio nos sítios dos átomos dos íons potássio, nós acreditamos que podemos analisar a competição entre os arranjos estruturais apresentados por estes dois cristais puros,  $\text{LiKSO}_4$  e  $\text{LiRbSO}_4$ , em especial.

Primeiramente, nós apresentamos no capítulo 2 uma breve revisão bibliográfica enfocando os principais trabalhos realizados sobre os cristais desta família. As estruturas e as propriedades físicas apresentadas pelos cristais  $\text{LiKSO}_4$  e  $\text{LiRbSO}_4$  são mostradas, em maiores detalhes, nas duas primeiras seções deste capítulo. Algumas informações acerca de outros compostos interessantes desta família são também apresentados, além de um breve resumo dos trabalhos realizados acerca de alguns compostos mistos  $\text{LiA}'_{1-x}\text{A}''_x\text{SO}_4$ .

No capítulo 3 nós descrevemos as técnicas experimentais utilizadas em nosso trabalho. Inicialmente nós apresentamos o método de obtenção de nossas amostras. A seguir, um breve relato é feito acerca das técnicas de investigação, com o intuito de fornecer detalhes sobre os métodos e aparelhos utilizados nas medidas, bem como de guiar o leitor no capítulo seguinte.

No capítulo 4, nossos resultados experimentais são apresentados na forma de artigos científicos, divididos em cinco seções. Primeiramente, investigamos as propriedades eletro-ópticas destes cristais mistos, determinadas por uma técnica de modulação baseada no método Sénarmont. Esta parte do trabalho teve por objetivo investigar o efeito da presença de rubídio nas características ópticas do sistema misto. Na segunda seção do capítulo 4, nós apresentamos os resultados da variação da condutividade elétrica com a temperatura, complementados por dados de análise térmica diferencial de varredura de nossos cristais. Nestes estudos, nosso intuito foi de determinar como o mecanismo de condução iônica do cristal puro  $\text{LiKSO}_4$  e a mudança estrutural sofrida em alta temperatura são afetados pela presença dos íons de rubídio.

Nós realizamos também medidas de difração de nêutrons na região de temperaturas de 50 a 800K, para algumas concentrações de rubídio, que são apresentados nas seções seguintes do capítulo 4. Estes estudos nos permitiram estudar as transições de fase, e determinar as simetrias das fases estruturais apresentadas por estes compostos. Na seção 4.3, nós mostramos o diagrama de fases deste sistema no intervalo de temperatura de 50 a 800K, para a região de concentração de rubídio entre 0 a 0,50.

As transições de fase estruturais do cristal misto  $x = 0,50$  foram investigadas em maiores detalhes pelas técnicas de espectroscopia Raman e difração de neutrons, na região de alta temperatura. Este cristal teve uma atenção especial por sofrer maior influência da presença de rubídio, uma vez que possui uma posição intermediária em nosso diagrama. Estes resultados são apresentados na quarta seção do capítulo 4.

Na seção 4.5, nós apresentamos a evolução térmica dos parâmetros de rede deste sistema para as concentrações de rubídio 0,10; 0,20 e 0,50. Nesta seção, uma análise quantitativa dos efeitos introduzidos nos comportamentos térmicos e nas propriedades físicas destes sistemas pela substituição de rubídio é apresentada.

Finalmente, nossas conclusões e perspectivas para trabalhos futuros são apresentados no capítulo 5.

---

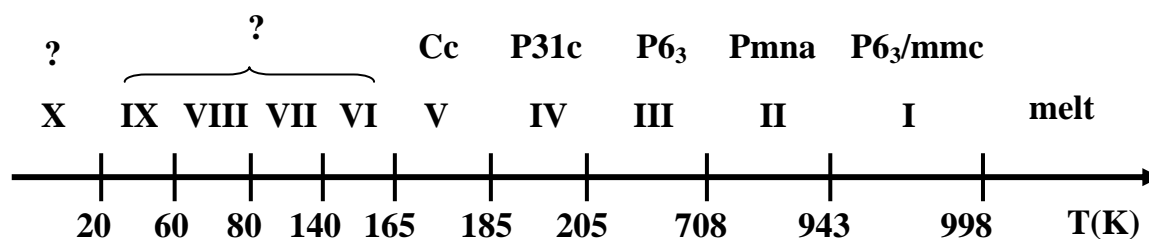
## Capítulo 2

### Compostos $\text{LiASO}_4$

As diferentes estruturas e as várias sequências de transições de fase apresentadas pelos compostos da família  $\text{LiASO}_4$ , onde  $A$  é geralmente um cátion alcalino (Li, K, Na, Rb, Cs,  $\text{NH}_4$ ), têm sido objeto de estudos tanto por pesquisadores experimentais quanto por teóricos. A variedade de transições estruturais está fortemente relacionada com a dinâmica rotacional e a reorientação parcial e total dos grupos sulfato, acompanhados por deslocamentos dos cátions. Estes compostos podem ser descritos por uma rede formada por camadas de seis tetraedros em alternância: três  $\text{LiO}_4$  e três  $\text{SO}_4$ . Estes tetraedros podem se arranjar numa forma tipo *tridymite* com simetria hexagonal, ou tipo *Icmm*, com simetria ortorrômbica. No primeiro tipo, os tetraedros  $\text{LiO}_4$  e  $\text{SO}_4$  adjacentes apontam alternativamente para cima e para baixo na direção do eixo  $c$ . No tipo *Icmm*, três tetraedros adjacentes apontam para cima e os outros três para baixo na direção do eixo  $c$  [1].

#### 2.1 – O Sulfato de Lítio e Potássio

O Sulfato de Lítio e Potássio (LKS) é um dos cristais mais investigados desta família, sendo estudado desde 1925. Apesar da simplicidade de sua fórmula química, ele apresenta uma sequência complicada de fases estruturais, entre elas, fases piroelétricas, ferroelásticas, e possivelmente, incomensuráveis. De seu ponto de fusão até 10K, LKS apresenta talvez nove transições de fases, segundo o diagrama mostrado abaixo. As temperaturas de transição no esquema correspondem a uma média dos valores encontrados na literatura, durante o ciclo de resfriamento. As simetrias, as temperaturas de transição, e mesmo, a existência de algumas fases são pontos de controvérsia na literatura. Estas divergências se relacionam sobretudo ao diferente comportamento observado entre cristais obtidos sob diferentes condições de crescimento, à dependência com a história térmica, à presença de defeitos e *twins* nas amostras.

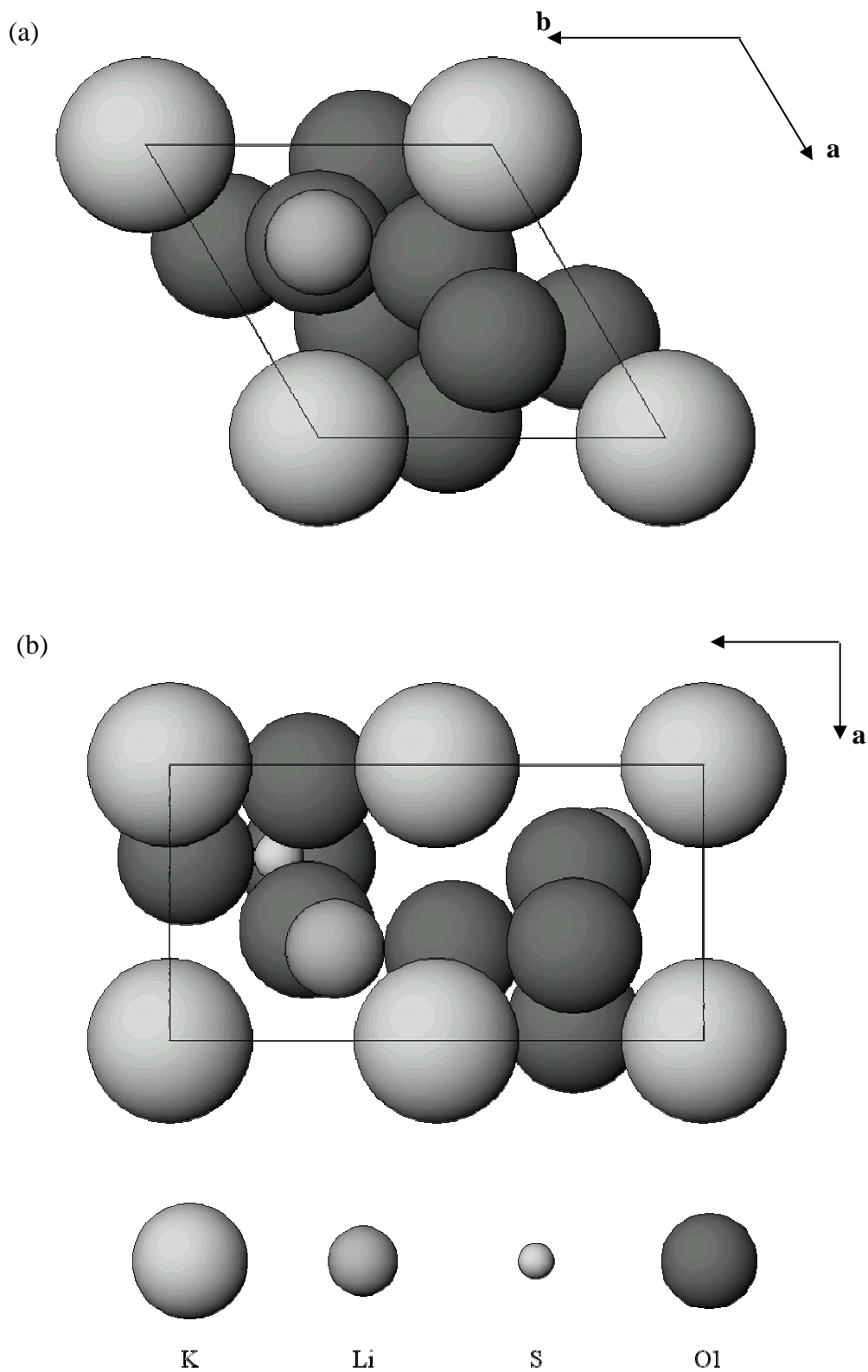


À temperatura ambiente, a estrutura do LKS tem uma simetria hexagonal do tipo *tridymite* pertencente ao grupo de espaço  $P6_3$  ( $C_6^6$ ). A célula unitária possui duas fórmulas químicas com os parâmetros de rede  $a = 5,147\text{\AA}$  e  $c = 8,633\text{\AA}$  [2, 3]. Os átomos de potássio estão localizados ao longo do eixo hexagonal  $c$  a cada meio parâmetro de rede. Os átomos de enxofre se encontram ligados a quatro oxigênios na forma de um tetraedro, sendo que cada oxigênio pertence a um “tetraedro”  $\text{LiO}_4$  diferente e vice-versa. Três dos oxigênios, denotados por O(2), formam um plano perpendicular ao eixo hexagonal, e mostram um forte movimento térmico anarmônico paralelo a este eixo. O quarto oxigênio O(1), localizado no ápice do tetraedro  $\text{SO}_4$ , vibra perpendicularmente ao eixo  $c$  com pronunciada simetria ternária. A agitação térmica dos oxigênios perturba o comportamento dos lítios, que mostram também um movimento térmico com simetria ternária [4 - 6]. Os tetraedros  $\text{LiO}_4$  e  $\text{SO}_4$  estão arranjados de maneira que seus ápices apontam em direções opostas. Os tetraedros estão relacionados por um eixo parafuso  $6_3$  ao longo do eixo  $c$ . Na figura 1, nós mostramos a projeção da estrutura do LKS nos planos  $ab$  e  $ac$ .

Devido ao caráter polar de sua simetria, o LKS apresenta duas propriedades físicas interessantes à temperatura ambiente: a piroeletricidade e a atividade óptica. O arranjo linear dos íons  $\text{S} - \text{O}(1) - \text{Li}$  gera uma polarização espontânea ao longo do eixo  $c$ , que não pode ser revertida pela aplicação de um campo elétrico, isto é, esta fase não é ferroelétrica [7]. Reverter a polarização significaria inverter simultaneamente o sentido de todos os tetraedros  $\text{SO}_4$  e  $\text{LiO}_4$ , o que causaria uma ruptura da estrutura. A atividade óptica ao longo do eixo  $c$  apresenta valores entre  $3 - 6^\circ/\text{mm}$  à  $4416\text{\AA}$ , com uma forte dependência nas imperfeições das amostras [8, 9]. Como cada uma das propriedades pode se apresentar sob duas formas (atividade óptica levógira e destrógira, e polarização para cima e para baixo), quatro tipos de *twins* podem ser encontrados neste cristal. Estes *twins* estão relacionados entre si pelas três operações de simetria:  $m // (001)$ ,  $m \perp (001)$  e  $2 // (001)$ , que não pertencem ao grupo de simetria  $P6_3$  [10]. As proporções dos *twins* nas amostras apresentam uma forte relação com as condições de crescimento.

Além das propriedades acima citadas, a fase de temperatura ambiente apresenta um coeficiente eletro-óptico significativo, com valor três vezes maior que do quartzo ( $r_c = 1,60 \pm$

0.16 pm/V) [11]. Fujimoto *et al.* [12] investigaram a dependência térmica deste coeficiente eletro-óptico na região de baixa temperatura, mostrando, entre outras, a presença de anomalias, confirmando algumas transições.



**Figura 1:** Projeção da estrutura do LKS à temperatura ambiente nos planos (a)  $ab$  e (b)  $ac$ .

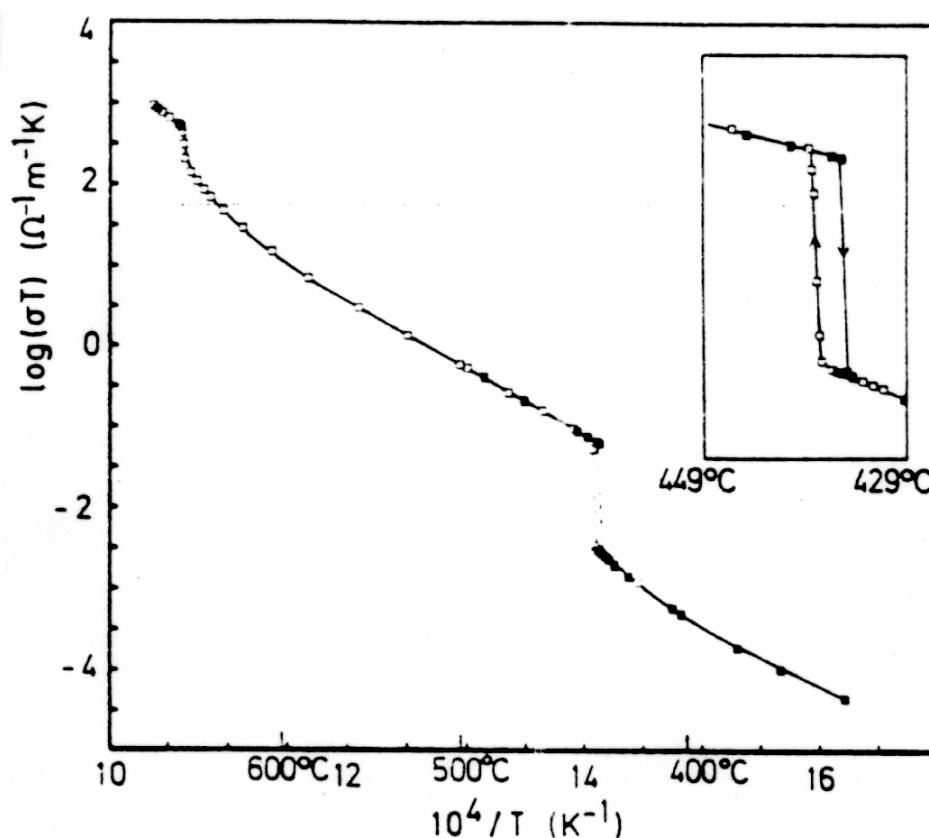
## Transições de fase à alta temperatura

LKS apresenta duas transições estruturais na região de alta temperatura em torno de 708K e 943K, durante o aquecimento. A fase de mais alta temperatura possui uma simetria hexagonal com o grupo de espaço  $P6_3/mmc$  ( $D_{6h}^4$ );  $Z = 2$ , similar à estrutura do  $\alpha$ -K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [13]. Os parâmetros de rede obtidos a 950K são  $\mathbf{a} = \mathbf{b} = 5,295\text{\AA}$  e  $\mathbf{c} = 8,706\text{\AA}$ . Esta fase apresenta uma alta condutividade iônica ( $10^{-2} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ), principalmente na direção  $\mathbf{c}$ , devido à desordem orientacional completa dos tetraedros SO<sub>4</sub> e aos dois sítios equivalentes de cada átomo de lítio. Ela é considerada como uma fase quase-superiônica por apresentar um valor de condutividade elétrica comparável àquela do estado líquido, mesmo que apresenta um valor da condutividade uma ordem de grandeza menor ( $0.1 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ).

A fase intermediária (708 a 943K) é também caracterizada por valores elevados de condutividade iônica. De fato, durante a transição entre a fase da temperatura ambiente e a fase intermediária existe um aumento súbito de um fator 20 na condutividade elétrica do cristal na temperatura de transição (708K). Este salto ocorre devido à grande variação da mobilidade dos íons de lítio que passam de um sítio a outro, associada às rotações dos tetraedros SO<sub>4</sub> por um mecanismo do tipo engrenagem. Pimenta [14] propõe que o LKS se torna condutor por etapas, onde os tetraedros apresentam uma desordem parcial na fase intermediária, se tornando completamente desordenados na fase de mais alta temperatura. Na figura 2, nós mostramos a dependência térmica da condutividade elétrica perpendicular ao eixo  $\mathbf{c}$  abrangendo as duas transições, segundo Pimenta [14]. Como podemos observar, a condutividade elétrica apresenta saltos nas temperaturas de transição, além de mostrar um comportamento do tipo Arrhenius nas regiões afastadas das transições. Uma forte anisotropia na condução é observada da temperatura ambiente até a primeira transição (708K), com duas ordens de grandeza superiores na direção paralela ao eixo  $\mathbf{c}$  que perpendicular a este eixo. As energias de ativação obtidas em cada fase, nas direções perpendicular e paralela ao eixo  $\mathbf{c}$ , são apresentadas na tabela I.

A estrutura da fase entre 708 e 943K não foi ainda bem determinada. Alguns autores propõem uma simetria ortorrômbica pertencente ao grupo de espaço  $Pnma$  ( $D_{2h}^{16}$ );  $Z=4$ , com os parâmetros de rede  $\mathbf{a}_0 = 8,665(14)\text{\AA}$ ,  $\mathbf{b}_0 = 5,229(8)\text{\AA}$  e  $\mathbf{c}_0 = 9,081(14)\text{\AA}$  à 713K [6, 15]. Outros autores defendem a existência de uma estrutura incomensurável entre 743 e 943K, com uma modulação 3-q no plano de base ( $\frac{q}{c^*} = 0,496 \pm 0,002$ ). Abaixo de 743K, a estrutura seria comensurável, com duplicação do parâmetro de rede  $\mathbf{c}$  da fase hexagonal de mais alta temperatura [16]. As dificuldades e divergências na determinação da simetria desta fase estão

certamente associadas à presença de três domínios ferroelásticos orientados à 120° um do outro [17, 18]. Uma tentativa de conciliar os resultados foi proposta por Pimenta *et al.* que defendem a existência de uma estrutura incomensurável com simetria média ortorrômbica em cada um domínios ferroelásticos, pertencente ao grupo de espaço Pnma [19].

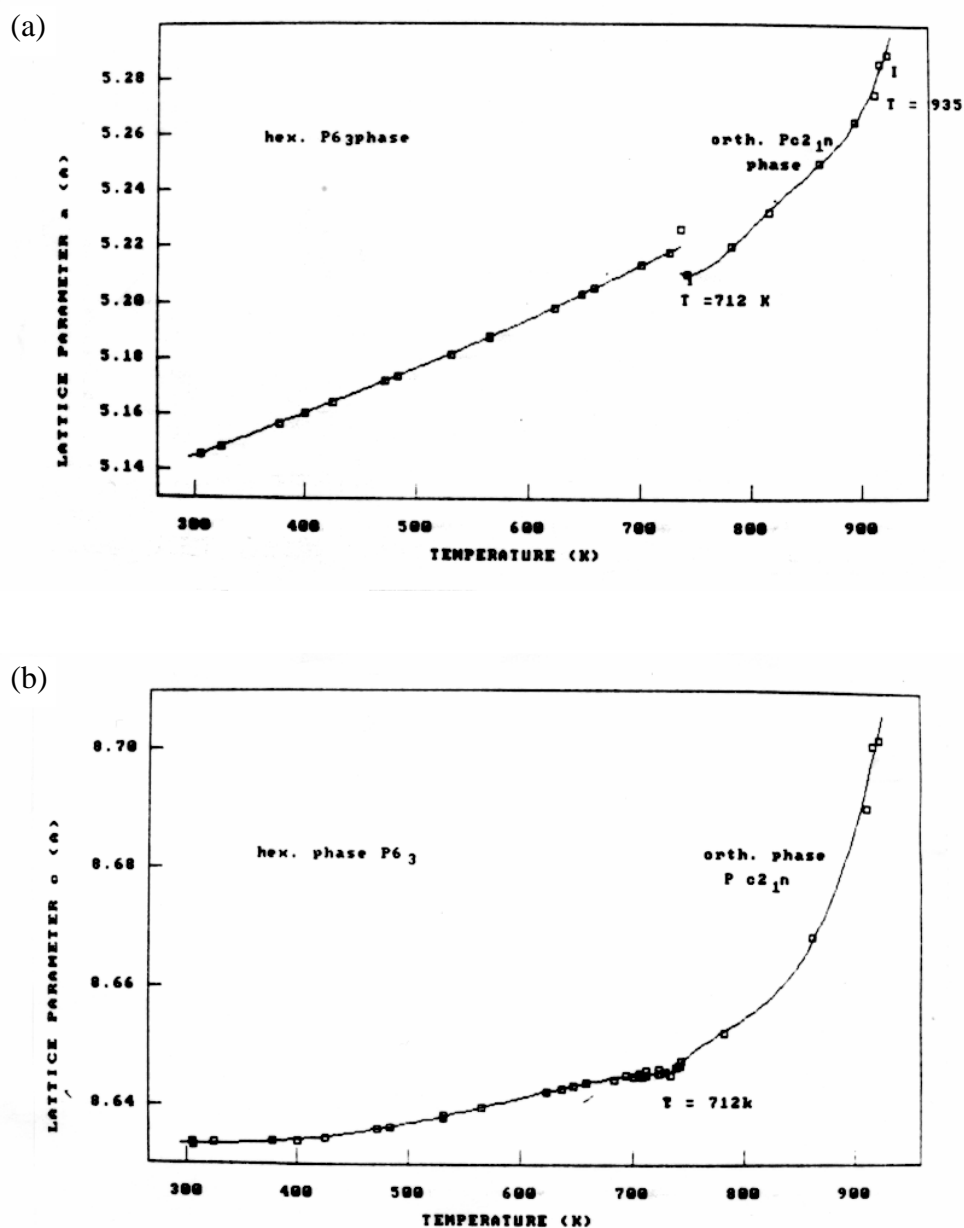


**Figura 2:** Dependência térmica da condutividade elétrica do LKS na direção perpendicular ao eixo **c** no aquecimento (quadrados vazios) e no resfriamento (quadrados cheios). A histerese da transição é mostrada em detalhe no quadro inserido na figura (segundo Pimenta [14]).

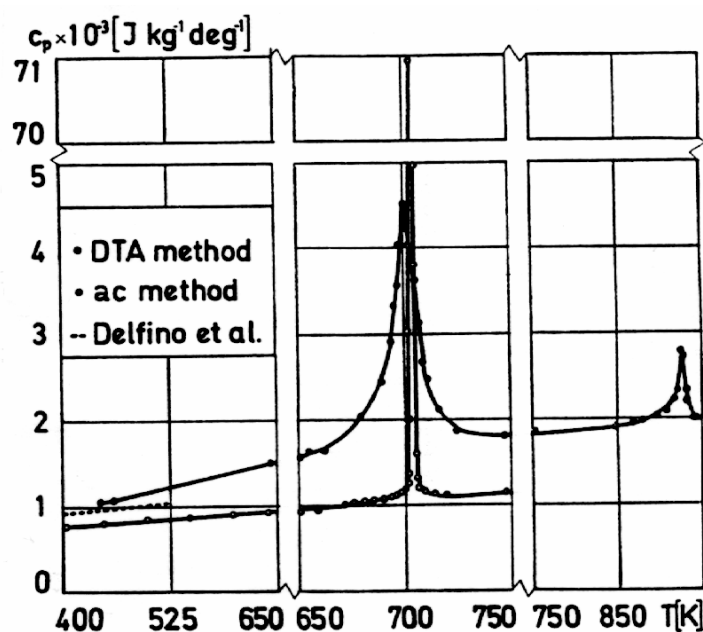
**Tabela I:** Energias de ativação dos processos de condução iônica a alta temperatura, segundo Pimenta [14].

direção	E <sub>a</sub> (eV)		
	T < 708K	708K < T < 943K	T > 943K
⊥ <b>c</b>	1,35	1,65	1,82
// <b>c</b>	1,80	1,65	–

A evolução térmica dos parâmetros de rede  $a$  e  $c$  na região de alta temperatura é mostrada na figura 3 [13]. As duas transições estruturais nesta região são de primeira ordem, com histereses térmicas de aproximadamente 10K para a primeira e 30K para a segunda transição à 943K. Dados calorimétricos apresentados na figura 4, mostram que as variações de entalpia envolvidas nestas transições são  $\Delta H = 53 \text{ J/g}$  ( $\Delta S/R = 1,28$ ) e  $\Delta H = 5,2 \text{ J/g}$  ( $\Delta S/R = 0,094$ ), respectivamente [20].



**Figura 3:** Evolução dos parâmetros de rede  $a$  (a) e  $c$  (b) em função da temperatura. (segundo Pietraszko [13]).



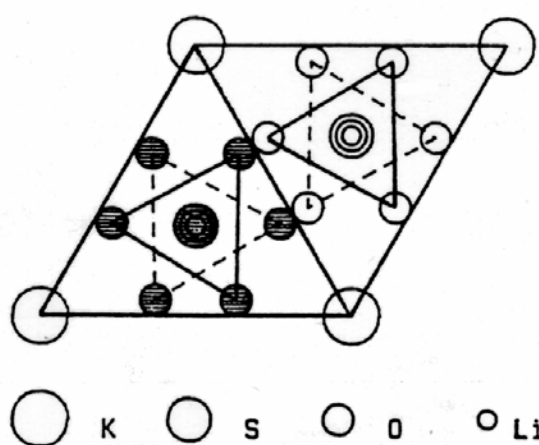
**Figura 4:** Dependência térmica do calor específico do LKS na região de alta temperatura (segundo Brezowski *et al.* [20]).

### Transições de fase à baixa temperatura

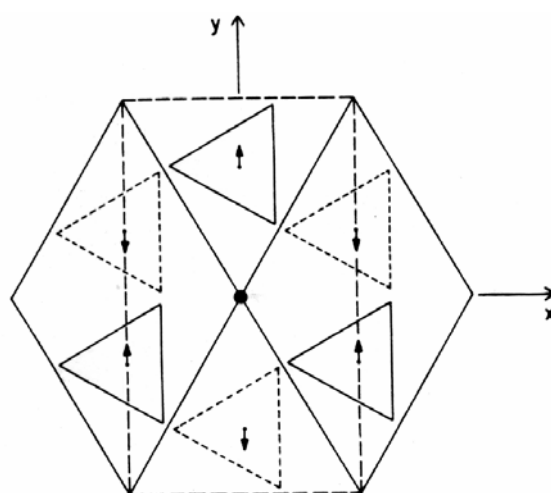
Apesar da maior parte dos trabalhos a respeito do LKS terem sido dedicados ao estudo de suas transições de baixa temperatura, existem muitas divergências quanto a existência e à simetria de algumas destas fases. As três principais transições observadas são aproximadamente a 205, 185 e 20K, no resfriamento (245, 190 e 30K, no aquecimento). A primeira transição ocorre devido à reorientação de um dos tetraedros da célula unitária de um ângulo de  $60^\circ$  em torno do eixo  $c$ , levando ao desaparecimento da atividade óptica ao longo deste eixo [8]. A estrutura desta fase apresenta uma simetria trigonal pertencente ao grupo de espaço  $P31c$  ( $C_{3v}^4$ ), com os parâmetros de rede  $a = 5,129\text{Å}$  e  $c = 8,639\text{Å}$  (210K) [21]. Os tetraedros, que se relacionavam por um eixo de ordem  $6_3$  na fase hexagonal, passam a se relacionar por planos de deslizamento na vertical, mostrados na figura 5. Estudos teóricos de dinâmica de rede constataram que as fases hexagonal e trigonal apresentam praticamente a mesma energia livre. Neste caso, somente a orientação relativa dos tetraedros sulfatos diferencia as duas fases [22].

LKS apresenta uma transição de primeira ordem a mais baixa temperatura, para uma simetria monoclinica (pseudo-ortorrômbica) com o grupo de espaço  $Cc$  ( $C_s^4$ ). A célula unitária possui os parâmetros de rede em relação a base hexagonal iguais a  $a = b = 5,154\text{Å}$ ,  $c = 8,628\text{Å}$  e

$\gamma = 119,3^\circ$  a 179K [23]. A transição ocorre por um congelamento do oxigênio O(1) em uma das três posições equivalentes, resultando numa inclinação dos tetraedros  $\text{SO}_4$  de aproximadamente  $10^\circ$  do eixo  $c$ . Esta fase é polar e ferroelástica, sendo que a inclinação dos tetraedros produz três domínios ferroelásticos relacionados entre si por um eixo de simetria ternária. A figura 6 mostra um desenho de como os domínios podem estar orientados uns em relação aos outros. Perpétuo *et al.* [24] propõem um modelo para a estrutura desta fase, mostrada nesta figura. As setas indicam os deslocamentos dos oxigênios O(1) causado pela inclinação dos tetraedros, os triângulos sólidos e tracejados representam os tetraedros  $\text{SO}_4$  distanciados de  $c/2$ .

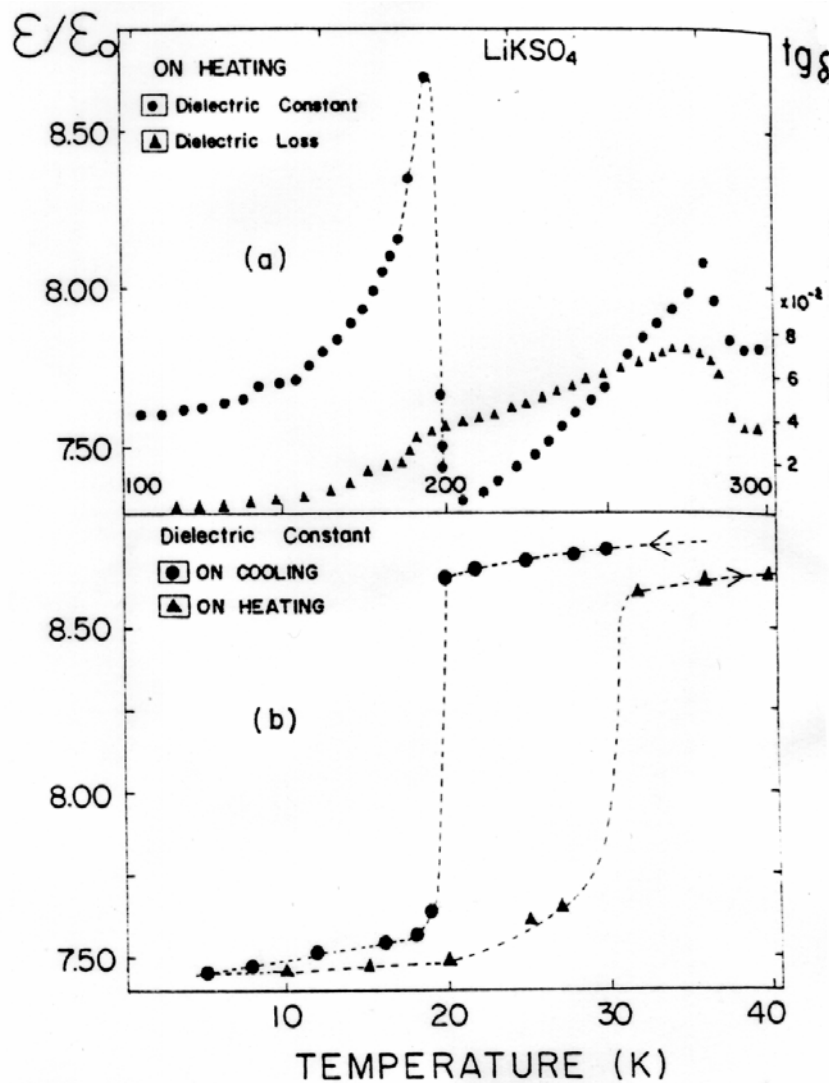


**Figura 5:** Projeção no plano  $ab$  da estrutura trigonal  $P31c$  do LKS. Os triângulos cheios e vazios representam as orientações dos tetraedros  $\text{SO}_4$ , separados  $c/2$  (segundo Zhang *et al.* [21]).

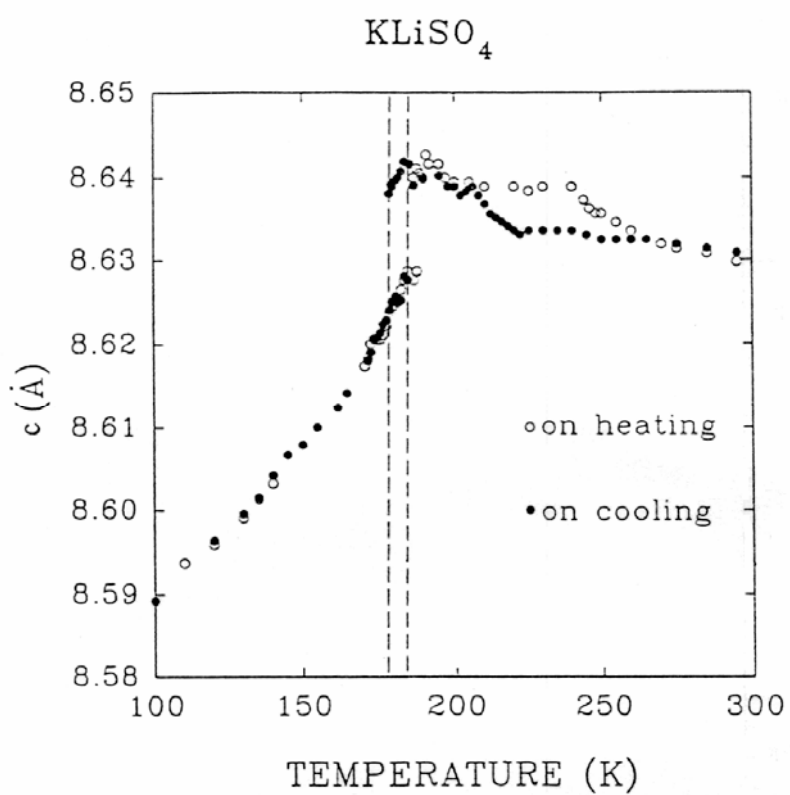
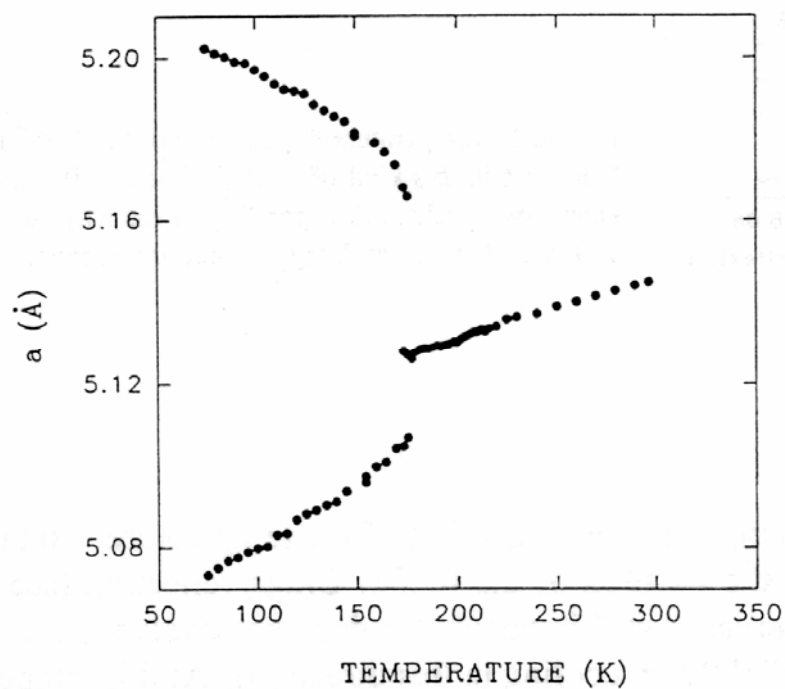


**Figura 6:** Projeção da estrutura ferroelástica de baixa temperatura do LKS no plano  $ab$ , proposta por Perpétuo *et al.* [24]. Os triângulos sólidos e tracejados representam os tetraedros  $\text{SO}_4$  distanciados de  $c/2$ . As setas indicam os deslocamentos dos oxigênios O(1) causados pela inclinação dos  $\text{SO}_4$ .

A transição de mais baixa temperatura a 20K foi observada por medidas dielétricas e espectroscopia Raman, mas pouco se sabe sobre a estrutura desta fase. A evolução térmica da constante dielétrica ao longo do eixo  $c$ , abrangendo as três principais transições de baixa temperatura, é apresentada na figura 7 [25]. Mostramos também a evolução dos parâmetros de rede  $a$  e  $c$  em função da temperatura entre 100K e 300K na figura 8 [26]. Alguns autores propõem a existência de outras transições de fase na região de baixa temperatura a aproximadamente 160, 140, 74 e 60K, durante o resfriamento [27-29]. Estas transições foram observadas por algumas técnicas experimentais, tais como medidas de constante dielétrica e EPR, mas não existe um consenso na literatura quanto as suas existências. Análises estruturais destas fases permanecem em aberto.



**Figura 7:** Evolução térmica da constante dielétrica do LKS ao longo do eixo  $c$ , abaixo da temperatura ambiente (segundo Mendes Filho *et al.* [25]).



**Figura 8:** Evolução térmica dos parâmetros de rede do LKS na região de baixa temperatura (segundo Désert *et al.* [26]).

## Espectroscopia Raman

Muitos trabalhos, utilizando espectroscopias Raman e Infra-vermelho, foram realizados para a determinação dos modos de vibração da rede e auxiliar na compreensão dos mecanismos de transições de fase do LKS. Como já dissemos, a fase hexagonal da temperatura ambiente pertence ao grupo de ponto 6, com duas fórmulas por célula unitária ( $Z = 2$ ). Por teoria de grupos, os 42 graus de liberdade podem ser divididos nas seguintes representações irreduzíveis:

$$\Gamma_{\text{hex}} = 7A + 7B + 7E_1 + 7E_2 \quad , \quad (1)$$

onde a parte associada às translações da célula unitária, que correspondem aos modos acústicos é dada por  $(A + E_1)$ . Os modos restantes são todos ópticos.

Os modos das representações  $A$  e  $E_1$  são ativos no infra-vermelho, uma vez que se transformam como vetores. Em outras palavras, estes modos são polares, sendo os modos  $A$  polarizados na direção do eixo  $z$  e, os modos duplamente degenerados  $E_1$  no plano  $xy$ . As representações  $A$ ,  $E_1$  e  $E_2$  são ativas no Raman e os modos  $B$  são inativos. Além da fase hexagonal, estaremos interessados neste trabalho no comportamento dos espectros Raman do LKS nas fases trigonal (baixa temperatura) e ortorrômbica (alta temperatura). Da teoria de grupos, considerando  $Z = 2$  e  $4$ , respectivamente, temos:

$$\Gamma_{\text{tri}} = 7A_1 + 7A_2 + 14E \quad e \quad (2)$$

$$\Gamma_{\text{ort}} = 13A_g + 8B_{1g} + 8B_{2g} + 13B_{3g} + 13A_u + 8B_{1u} + 8B_{2u} + 13B_{3u} \quad . \quad (3)$$

Novamente, os modos  $A_2$  (trigonal) e todos os modos  $u$  (ortorrômbica) são inativos em Raman. Na fase trigonal, os modos acústicos são  $A_1 + E$ , deixando os modos ópticos  $6A_1 + 13E$  todos ativos em Raman (e polares). Na fase ortorrômbica, os modos acústicos são  $u$ , de modo que todos os modos  $g$  são ativos em Raman e apolares.

Na tabela II, nós mostramos a classificação dos modos ativos Raman nos modos translacionais, libracionais e internos (ao ânion  $\text{SO}_4$ ) do LKS para as fases hexagonal (6), trigonal (3m) e ortorrômbica (mmm). O número total de modos e os elementos não-nulos do tensor Raman são também apresentados. Os modos internos  $\nu_3$ ,  $\nu_1$ ,  $\nu_4$  e  $\nu_2$  denotam, respectivamente, os modos de elongação assimétricos, o modo respiratório simétrico, os modos de deformação assimétricos e os modos de deformação simétricos dos tetraedros  $\text{SO}_4$ .

**Tabela II:** Modos ativos Raman para as fases trigonal, hexagonal e ortorrômbica.

Atribuição	→	v <sub>1</sub>	v <sub>2</sub>	v <sub>3</sub>	v <sub>4</sub>	Ext	Lib	Número de modos Raman	Elementos não - nulos do tensor Raman
Trigonal 3m (C <sub>3v</sub> )	A <sub>1</sub>	1	0	1	1	2	1	6	xx, yy, zz
	E	0	2	2	2	5	2	13	xx, yy, xy, xz, yz
Hexagonal 6 (C <sub>6</sub> )	A	1	0	1	1	2	1	6	xx, yy, zz
	E <sub>1</sub>	0	1	1	1	2	1	6	xz, yz
	E <sub>2</sub>	0	1	1	1	3	1	7	xx, yy, xy
Ortorrômbica mmm (D <sub>2h</sub> )	A <sub>g</sub>	1	1	2	2	6	1	13	xx, yy, zz
	B <sub>1g</sub>	0	1	1	1	3	2	8	xy
	B <sub>2g</sub>	0	1	1	1	3	2	8	xz
	B <sub>3g</sub>	1	1	2	2	6	1	13	yz

A atribuição dos modos de vibração do LKS à temperatura ambiente foi primeiramente realizada por Hiraishi *et al.* [30], sendo resumida na Tabela III. Teeters e French [31] compararam os espectros Raman dos cristais <sup>6</sup>LiKSO<sub>4</sub> e <sup>7</sup>LiKSO<sub>4</sub>, e observaram uma diferença nas frequências dos modos externos, principalmente na região de 400cm<sup>-1</sup>. A substituição do isótopo lhes permitiu identificar os modos associados às vibrações dos átomos de lítio, denotados por (a) na Tabela III, além de mostrar um forte acoplamento com os modos v<sub>2</sub> dos sulfatos. Os modos associados à libração dos sulfatos em torno do eixo c são assinalados por (b) na tabela III.

**Tabela III:** Frequências dos modos de vibração do LKS observados à temperatura ambiente (segundo referências 30 e 31).

	A		E <sub>1</sub>		E <sub>2</sub>
	LO	TO	LO	TO	
v <sub>3</sub>	1204	1120	1200	1119	1119
v <sub>1</sub>	1012	1012	—	—	—
v <sub>4</sub>	630	623	647	635	636
v <sub>2</sub>	—	—	—	467	464
v <sub>tr</sub>	—	370 <sup>(a)</sup>	447 <sup>(a)</sup>	411 <sup>(a)</sup>	405 <sup>(a)</sup>
v <sub>r</sub>	204 <sup>(b)</sup>	202 <sup>(b)</sup>	—	—	131
v <sub>tr</sub>	—	128	—	—	103
v <sub>ex</sub>					52

(a) denota os modos de translação dos lítios

(b) denota os modos de libração dos sulfatos SO<sub>4</sub>

A transição hexagonal-trigonal de baixa temperatura é assinalada pela redistribuição das intensidades dos modos Raman degenerados entre as diferentes configurações, não ocorrendo o surgimento de novas bandas, conforme demonstrado por Bansal *et al.* [32]. É importante lembrar que apesar desta transição ser reconstitutiva, ou seja, as simetrias das duas fases não apresentarem uma relação de grupo-subgrupo, nós aplicamos a teoria de grupos. Os modos vibracionais da fase monoclínica abaixo de 190K são ativos no Raman e são todos polares. A dificuldade na atribuição destes modos se deve a existência de três domínios ferroelásticos apresentados nesta fase, por isso não existe um estudo detalhado utilizando teoria de grupos.

Alguns trabalhos foram realizados no estudo das transições de alta temperatura. [14, 31, 33]. Estes estudos mostraram um alargamento e uma diminuição das intensidades relativas de algumas bandas com o aumento de temperatura, principalmente os modos relacionados com o movimento dos lítios. A transição para a fase ortorrômbica (708K) é vista por mudanças abruptas nas intensidades e frequências dos modos externos e internos.

## 2.2 – O Sulfato de Lítio e Rubídio

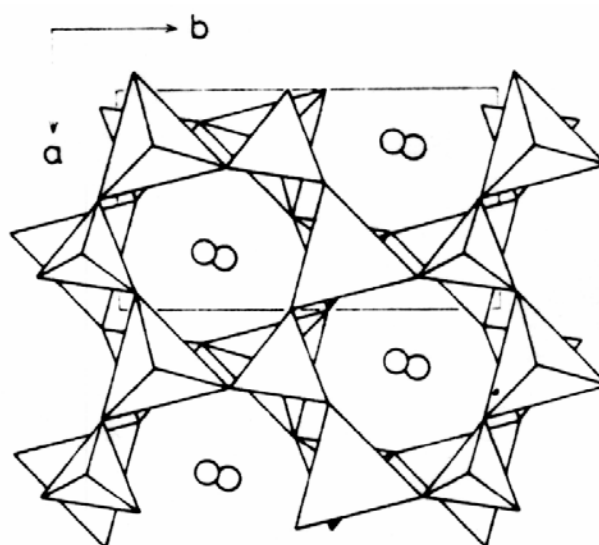
Outro cristal desta família bastante interessante é LiRbSO<sub>4</sub> (LRS) que apresenta uma sequência de quatro transições de fase a aproximadamente 439, 458, 475 e 477K, no aquecimento [34, 35]. As fases estruturais correspondentes são denotadas por V, IV, III, II e I com o sentido crescente da temperatura. A fase de mais alta temperatura I é paraelétrica, com uma simetria ortorrômbica pertencente ao grupo de espaço Pmcn ( $D_{2h}^{16}$ ); Z = 4 [36]. A fase II é incomensurável com um vetor de modulação  $\frac{q}{c^*} = \frac{2}{5} - \delta$ , onde  $c^*$  é o parâmetro de rede recíproco da fase I. As fases III e IV apresentam estrutura modulada com simetria monoclínica, pertencente aos grupos de espaço P2<sub>1</sub>/c11 ( $C_{2h}^5$ ); Z = 8 e P11n ( $C_s^2$ ); Z = 20, respectivamente. O vetor de modulação destas fases assume valores comensuráveis  $\frac{q}{c^*} = \frac{1}{2}$  e  $\frac{2}{5}$ , respectivamente [36]. As três fases (II, III e IV) são ferroelétricas com uma polarização espontânea ao longo do eixo **a**, que pode ser revertida pela aplicação de um campo elétrico. Na tabela IV, nós mostramos os parâmetros de rede das fases do LRS, a campo elétrico nulo.

À temperatura ambiente, LRS apresenta uma simetria monoclínica do grupo de espaço P112<sub>1</sub>/n ( $C_{2h}^5$ ); Z = 4, onde os tetraedros estão ordenados na forma do tipo *Icmm* [37 - 39]. Os átomos de lítio e enxofre estão ligados aos átomos de oxigênio na forma de tetraedros, como no

LKS. A estrutura vista no plano **ab** pode ser descrita por camadas de três tetraedros adjacentes apontando para cima ao longo do eixo **c** e outros três apontando para baixo. Os átomos de rubídio assumem posições nos centros das vacâncias entre as camadas. Os átomos de oxigênio O(1) no vértice dos tetraedros exibem um forte movimento térmico no plano perpendicular à direção da ligação S-O(1)-Li. Os átomos de rubídio também apresentam uma vibração térmica de grande amplitude, provavelmente devido à presença de grandes espaços entre as camadas.

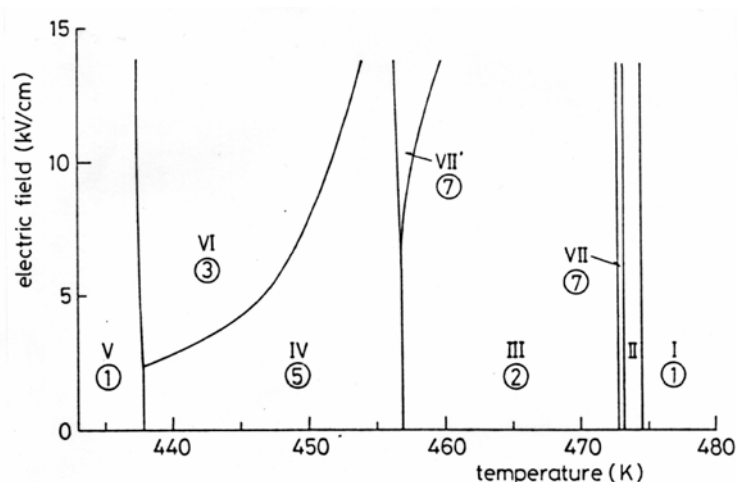
**Tabela IV:** Parâmetros de rede das fases do LRS a campo elétrico nulo (segundo referências [34-36]).

V	IV	III	II	I
a = 5,320	a = 5,323	a = 5,328	c ~ 5c <sub>0</sub>	a = 5,335
b = 9,183	b = 9,204	b = 9,217		b = 9,223
c = 8,751	c = 8,740 x 5	c = 8,741 x 2		c = 8,742
γ = 89,91	γ = 89,99	γ = 90,00		(483K)
(433K)	(448K)	(468K)		



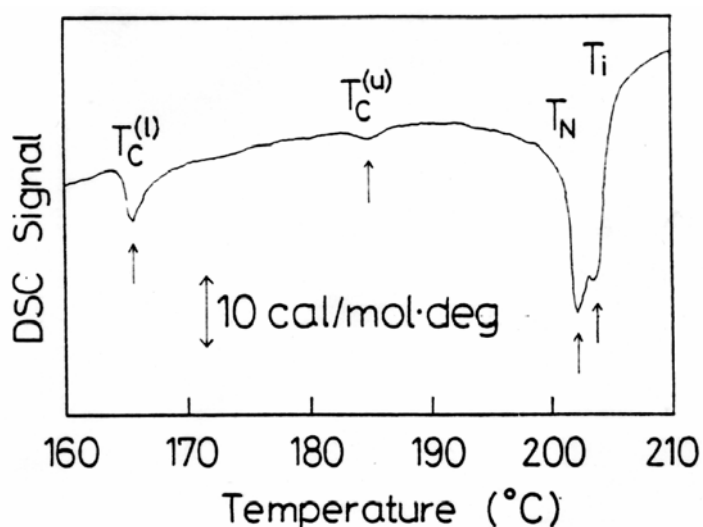
**Figura 9:** Estrutura do LRS à temperatura ambiente (segundo Tanisaki *et al.* [39]).

Com a aplicação de um campo elétrico, o LRS apresenta duas novas transições de fase ferroelétricas. A primeira fase surge no intervalo de temperatura entre 445 e 458K, apresentando um parâmetro de rede **c** três vezes maior que o da fase I. Esta fase tem uma simetria monoclinica do grupo de espaço P2<sub>1</sub>cn (C<sub>2v</sub><sup>9</sup>) [40]. A outra fase ferroelétrica é caracterizada por um vetor de modulação  $\frac{q}{c^*} = \frac{3}{7}$  [41]. O diagrama de fases determinado por Mashiyama e Unruh, considerando o campo elétrico em função, é apresentado na figura 10.

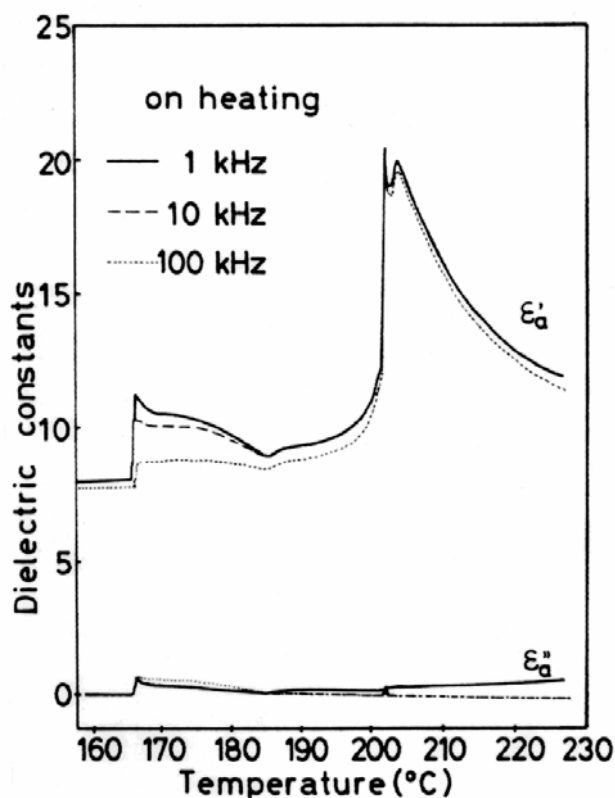


**Figura 10:** Diagrama de fase do LRS: campo elétrico vs. temperatura (segundo Mashiyama e Unruh [41]).

Dados calorimétricos [42] revelaram que as variações de entalpia envolvidas nas transições são em torno de 20, 3, 13 e 80 cal/mol, respectivamente, no sentido crescente de temperaturas. Por medidas de constante dielétricas, Shiroishi e Sawada [43] observaram que as histereses térmicas nas transições são 1,5; 3,3; 0,4 e 0,05 K, respectivamente. Eles consideraram que as três primeiras transições ( $T_c = 439, 458, 475\text{K}$ ) são de primeira ordem e a última (477K) de segunda ordem, apesar de existir um calor latente envolvido. Nas figuras 11 e 12, nós mostramos uma medida de análise térmica diferencial de varredura (DSC) e a dependência térmica da constante dielétrica (ao longo dos eixos **a**, **b** e **c**) do LRS, respectivamente.



**Figura 11:** Medida de calorimetria diferencial de varredura (DSC) do LRS (segundo Kurihama *et al.* [42]).



**Figura 12:** Dependência térmica da constante dielétrica ao longo dos eixos **a**, **b** e **c** (DSC) do LRS (segundo Shiroishi e Sawada [43]).

### 2.3 – Outros compostos desta família

Outros compostos desta família são também bastante estudados, mostrando fases ferroelásticas e ferroelétricas, entre outras. Após os cristais acima citados, o Sulfato de Lítio e Amônia (LiNH<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>) é o cristal que apresenta o maior número de transições de fase, localizadas a 460, 284 e 28K no sentido decrescente de temperatura. À temperatura ambiente, ele possui uma estrutura ortorrômbica tipo *Icmm*, pertencente ao grupo de espaço Pna2<sub>1</sub> (C<sub>2v</sub><sup>9</sup>); Z = 4 [44]. Esta fase é ferroelétrica imprópria com uma polarização espontânea ao longo da direção **a** [45]. Abaixo da temperatura ambiente, LiNH<sub>4</sub>SO<sub>4</sub> transita primeiramente para uma fase monoclínica P2<sub>1</sub>/b (C<sub>2h</sub><sup>5</sup>); Z = 8, onde a polarização espontânea desaparece bruscamente, e depois para outra fase monoclínica de grupo de espaço Cc (C<sub>s</sub><sup>4</sup>); Z = 16 [46]. A fase paraelétrica de alta temperatura apresenta uma simetria ortorrômbica pertencente ao grupo de espaço Pmna (D<sub>2h</sub><sup>16</sup>); Z = 4, existindo no intervalo de temperatura entre 460K e o ponto de fusão (573K) [45].

Os cristais Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e LiNaSO<sub>4</sub> apresentam somente uma transição de fase de primeira ordem à alta temperatura para uma fase superiônica [47]. Esta transição é caracterizada por um aumento súbito da condutividade elétrica de um fator 1000, acompanhada por uma mudança estrutural para a simetria cúbica de face centrada, em ambos os compostos. A fase superiônica possui uma desordem orientacional completa dos ânions sulfatos associado ao movimento dos cátions, típica de cristais plásticos [48, 49]. A variação de entropia envolvida nesta transição é superior às variações na temperatura de fusão dos materiais. À temperatura ambiente, Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pertence à simetria monoclinica de grupo de espaço P2<sub>1</sub>/a [50], enquanto o LiNaSO<sub>4</sub> possui uma simetria trigonal com o grupo de espaço P31c [51].

O Sulfato de Lítio e Césio (LiCsSO<sub>4</sub>) é também um cristal bem conhecido na literatura. À temperatura ambiente, ele possui uma simetria ortorrômbica pertencente ao grupo de espaço Pmcn (C<sub>2h</sub><sup>5</sup>) [52]. A célula unitária tem quatro fórmulas, onde os átomos de césio ocupam posições especiais. Ele apresenta uma transição de fase de segunda ordem para uma fase ferroelástica a 202K com uma simetria monoclinica do grupo de espaço P112<sub>1</sub>/n (D<sub>2h</sub><sup>16</sup>), também com quatro fórmulas por célula unitária [53, 54]. Esta fase ferroelástica ocorre por uma rotação dos tetraedros em torno do eixo **c** de aproximadamente 14°, gerando uma distorção no plano **ab**. Todos os átomos nesta fase ocupam posições gerais.

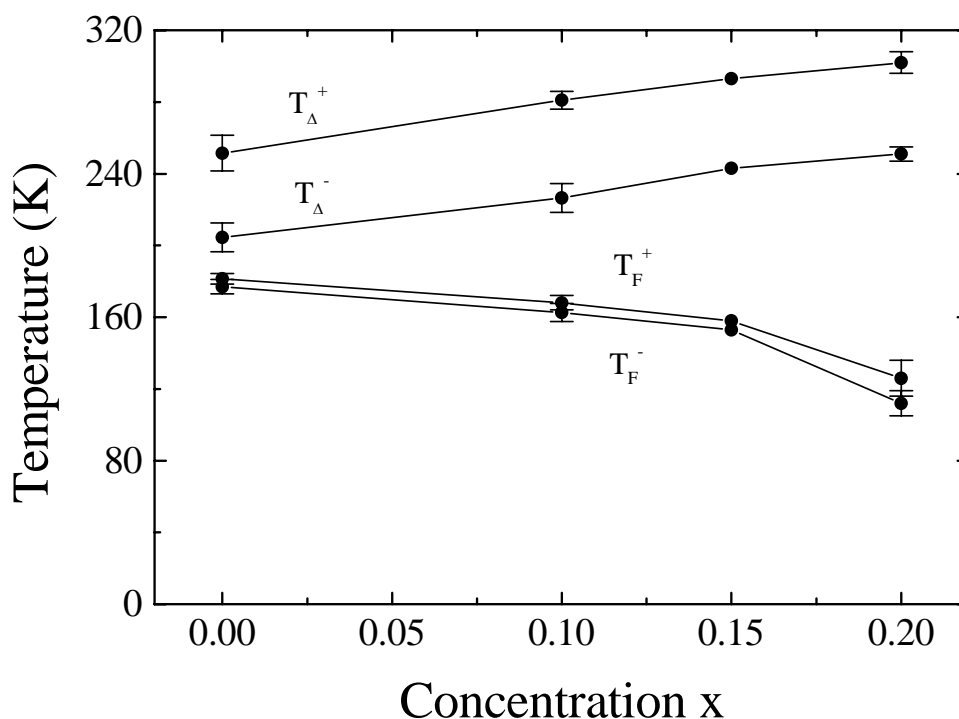
## 2.4 - Cristais mistos LiA'<sub>1-x</sub>A''<sub>x</sub>SO<sub>4</sub>

Nos últimos anos, alguns trabalhos foram realizados acerca de compostos mistos Li(A'A'')SO<sub>4</sub>, onde A' e A'' são cátions alcalinos. Estes estudos têm despertado a atenção dos pesquisadores pelo fato dos compostos da família LiASO<sub>4</sub> apresentarem diferentes sequências de transições estruturais. A substituição aleatória de cátions com raios iônicos diferentes na estrutura pode auxiliar na compreensão das diversas propriedades físicas apresentadas por estes sistemas, como a mobilidade iônica, a polarizabilidade, a incomensurabilidade, entre outras.

A maior parte destes trabalhos foi dedicado ao estudo dos cristais LiRb<sub>x</sub>Cs<sub>1-x</sub>SO<sub>4</sub> [55 - 58]. Mel'nikova *et al.* [58] obtiveram o diagrama de fase deste sistema, baseados em medidas de birrefringência e de análise térmicas. Eles observaram uma não-uniformidade óptica nas amostras além da difusividade das transições de fase, ambas ocasionadas pela desordem composicional introduzida pela substituição dos átomos de Rb no lugar do Cs. Outros cristais mistos, como LiK<sub>1-x</sub>Na<sub>x</sub>SO<sub>4</sub>, LiK<sub>1-x</sub>Cs<sub>x</sub>SO<sub>4</sub> e LiRb<sub>1-x</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>x</sub>SO<sub>4</sub>, foram também investigados,

sendo que, para este último sistema, o diagrama de fase foi determinado por meio de várias técnicas experimentais [59 - 61].

Recentemente, nós realizamos um estudo pioneiro de cristais mistos  $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$  na região de baixa temperatura, por meio de espectroscopia Raman e birrefringência óptica. [62, 63] Nós restringimos este estudo aos cristais da região rica em potássio, ou seja, com concentração máxima de 50% de rubídio. Estas investigações mostraram que a presença aleatória de átomos de rubídio introduz uma desordem local na estrutura, sem perder a ordem de longo alcance do arranjo cristalino. Os compostos mistos com baixa concentração de rubídio ( $x \leq 0,20$ ) apresentaram uma sequência de transições de fase similar a do composto puro LKS, ou seja, a transição da fase hexagonal para a trigonal, e para a fase ferroelástica à temperatura mais baixa.



**Figura 13:** Diagrama de fases na região de baixa temperatura dos cristais mistos  $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$ . As temperaturas críticas das transições hexagonal-trigonal e ferroelásticas são representadas por  $T_{\Delta}$  e  $T_F$ , respectivamente, para os processos de resfriamento (-) e aquecimento (+) (segundo Moreira *et al.* [62]).

Nós observamos que a transição hexagonal-trigonal é deslocada para maiores valores de temperatura, enquanto a transição ferroelástica ocorre a menores valores, com o aumento da concentração de rubídio. No caso do cristal  $x = 0,50$ , não observamos a existência de transições no intervalo da temperatura ambiente à 80K. Nós propusemos um diagrama de fases para este sistema,  $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$ , para  $x$  variando de 0 a 0,20 na região de baixa temperatura, mostrado na

figura 13. As temperaturas críticas variaram linearmente com a concentração de rubídio, com inclinação inicial  $2,65\text{K}/\%\text{Rb}$  para a transição hexagonal-trigonal e  $(-1,55\text{K}/\%\text{Rb})$  para a ferroelástica, na região de concentração  $x \leq 0,15$ .

---

## Referências

- 1 - S. Vilminot, L. Cot and M. Maurin, *Revue de Chimie Minérale* **13**, 157 (1976)
- 2 - A. J. Bradley, *Phil. Mag.* **49**, 1225-37 (1988)
- 3 - M. Karppinen, J. O. Lundgren and R. Liminga, *Acta Cryst. C* **39**, 34 (1983)
- 4 - P. A. Sandomirskii, S. S. Meshalkin and I. V. Rozhdestvenskaya, *Sov. Phys. Crystallogr.* **28**, 33-25 (1983)
- 5 - S. Bhakay-Tamhane, A. Sequeira and R. Chidambaram, *Acta Cryst. C* **40**, 1648-51 (1984)
- 6 - H. Schulz, U. Zucker and R. Frech, *Acta Cryst. B* **41**, 21-26 (1985)
- 7 - R. Ando, *J. Phys. Soc. Japan* **17**, 937 (1962)
- 8 - M. L. Bansal and A. P. Roy, *Phys. Rev. B* **30**, 7307 (1984)
- 9 - W. Kleemann, F. J. Schafer and A. S. Chaves, *Solid State Commun.* **64**, 1001 (1987)
- 10 - H. Klapper, Th. Hahn and S. J. Chung, *Act. Cryst. B* **43**, 147 (1987)
- 11 - T. R. Sliker, *J. Opt. Soc. Am.* **54**, 1348 (1964)
- 12 - S. Fujimoto, N. Yasuda and H. Hibino, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **18**, L135 (1985)
- 13 - A. Pietraszko, *Ferroelectrics* **79**, 121 (1988)
- 14 - M. A. Pimenta, "Transitions de phase à haute temperature et conduction ionique dans LiKSO<sub>4</sub> et composés apparentés", Université d'Orleans (1988)
- 15 - H. Sankaran, S. M. Sharma and S. K. Sikka, *Solid State Commun.* **66**, 7 (1988)
- 16 - Y. Y. Li, *Solid State Commun.* **51**, 355 (1984)
- 17 - G. Sorge and H. Hempel, *Phys. Status Sol. (a)* **97**, 97 (1986)
- 18 - T. Krajewski, P. Piskunowicz and C. Jaronia-Weiland, , **66**, 555 (1984)
- 19 - D. R. Ventura, N. L. Speziali and M. A. Pimenta, *Phys. Rev. B* **54**, 11869 (1996)
- 20 - T. Brezewski, T. Krajewski and B. Mróz, *Ferroelectrics* **33**, 75 (1981)
- 21 - P. L. Zhang, Q. L. Yan and J. X. Boucherle, *Acta Cryst. C* **44**, 592 (1988)
- 22 - N. Choudhury, S. L. Chaplot and K. R. Rao, *Phys. Rev. B* **33**, 8607 (1986)
- 23 - S. Bhakay-Tamhane, A. Siqueira and R. Chidambaram, *Phase Transitions* **35**, 75 (1991)
- 24 - G. J. Perpétuo, M. S. S. Dantas, R. Gazzinelli and M. A. Pimenta, *Phys. Rev. B* **45**, 5163 (1992)
- 25 - J. Mendes Filho, J. E. Moreira, F. E. A. Melo, F. A. Germano and A. S. B. Sombra, *Solid State Commun.* **60**, 1889 (1986)
- 26 - A. Désert, A. Gibaut, A. Righi, U. A. Leitão, and R. L. Moreira, *J. Phys. Condens. Matter* **7**, 8448 (1995)

- 
- 27 - R. Cach, P. Tomaszewski and J. Bornarel, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **18**, 915 (1985)
- 28 - H. Bill, Y. Ravi Sekhar and D. Lovy, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **21**, 2795 (1988)
- 29 - L. Abello, K. Chhor and C. Pommier, *J. Chem. Thermodyn.* **17**, 1023 (1985)
- 30 - J. Hiraishi, N. Taniguchi and H. Takahashi, *J. Chem. Phys.* **65**, 3821 (1976)
- 31 - D. Teeters and R. French, *Phys. Rev. B* **26**, 5897 (1982)
- 32 - M. L. Bansal, S. K. Deb, A. P. Roy and V. C. Sahni, *Solid State Commun.* **36**, 1047 (1980)
- 33 - M. L. Bansal, S. K. Deb, A. P. Roy and V. C. Sahni, *Pramana* **20**, 183 (1983)
- 34 - Y. Shiroishi, A. Nakata and S. Sawada, *J. Phys. Soc. Japan* **40**, 911 (1976)
- 35 - F. Frey, H. Jagodzinski, A. Pietraszko and C. Zeyen, *Solid State Commun.* **46**, 557 (1983)
- 36 - H. Mashiyama, K. Hasebe, S. Tanisaki, Y. Shiroishi and S. Sawada, *J. Phys. Soc. Japan* **47**, 1198 (1979)
- 37 - Th. Hahn, G. Lohreand and S. J. Chung, *Naturwissenschaften* **56**, 459 (1969)
- 38 - A. I. Kruglik, S. V. Misyul and M. A. Simonov, *Sov. Phys. Cryst.* **24**, 333 (1979)
- 39 - S. Tanisaki, H. Mashiyama, K. Hasebe, Y. Shiroishi and S. Sawada, *Acta Cryst. B* **36**, 3084 (1980)
- 40 - H. Mashiyama, K. Hasebe, S. Tanasaki, Y. Shiroishi and S. Sawada, *J. Phys. Soc. Japan* **46**, 1959 (1979)
- 41 - H. Mashiyama and H.-G. Unruh, *J. Phys. Soc. Japan* **54**, 822 (1985)
- 42 - T. Kurikama, T. Izumi and S. Sawada, *J. Phys. Soc. Japan* **55**, 2469 (1986)
- 43 - Y. Shiroishi and S. Sawada, *J. Phys. Soc. Japan* **46**, 148 (1979)
- 44 - W. A. Dollase, *Acta Cryst. B* **25**, 2298 (1985)
- 45 - T. Mitsui, T. Oka, Y. Shiroishi, M. Takashige, K. Lio and S. Sawada, *J. Phys. Soc. Japan* **39**, 845 (1975)
- 46 - A. I. Kruglik, M. A. Simonov and K. S. Aleksandrov, *Sov. Phys. Cryst.* **23**, 274 (1978)
- 47 - B. Heed, A. Lunden and K. Schoeder, *Electrochim. Acta* **22**, 705 (1977)
- 48 - L. Nilsson, J. O. Thomas and B. C. Tofield, *J. Phys. C* **13**, 6441 (1980)
- 49 - T. Förland, *Acta Cryst.* **11**, 224 (1958)
- 50 - A. G. Nord, *Acta Cryst. B* **32**, 982 (1976)
- 51 - B. Morosin and D. L. Smith, *Acta Cryst.* **22**, 906 (1967)
- 52 - A. Kruglik, M. A. Simonov, E. P. Zhelezin and N. V. Belov, *Dokl. AN SSSR* **247**, 1384 (1979)
- 53 - A. Pietraskro, P. E. Tomaszewski and K. Lukaszewski, *Phase Transitions* **2**, 141 (1981)
-

- 54 - K. S. Aleksandrov, L. I. Zherebstova, I. M. Iskrnev, A. I. Kruglik, O. V. Rozanov and I. N. Flerov, *Sov. Phys. Solid State* **22**, 2150 (1980)
- 55 - K. Hasebe and T. Asahi, *Ferroelectrics* **96**, 63 (1989)
- 56 - A. Pietrszko, *Acta Cryst. (Suppl.) A* **37**, 109 (1981)
- 57 - S. V. Mel'nikova, V. A. Grankina and V. N. Voronov, *Phys. Solid State* **36**, 612 (1994)
- 58 - S. V. Mel'nikova, A. D. Vasil'ev, V. N. Voronov and A. F. Bovina, *Phys. Solid State* **37**, 1387 (1995)
- 59 - M. A. Pimenta, S. L. A. Vieira, F. O. V. Letelier, N. L. Speziali and M. S. Dantas, *Solid State Commun.* **82**, 755 (1992)
- 60 - K. Kawamura, A. Kuramashi, H. Kasano, H. Mashiyama, S. Nakahishi and H. Itoh, *Ferroelectrics* **105**, 279 (1990)
- 61 - A. E. Hamed, Y. M. Abd. El-Aziz, N. K. Madi and M. E. Kassem, *Physica B* **216**, 116 (1995)
- 62 - R. L. Moreira, P. Bourson, U. A. Leitão, A. Righi, L. C. M. Belo and M. A. Pimenta, *Phys. Rev. B* **52**, 12591 (1995)
- 63 - R. L. Moreira, A. Righi, P. Bourson, U. A. Leitão and M. A. Pimenta, *Ferroelectric* **184** 289 (1996)

# Capítulo 3

## Técnicas Experimentais

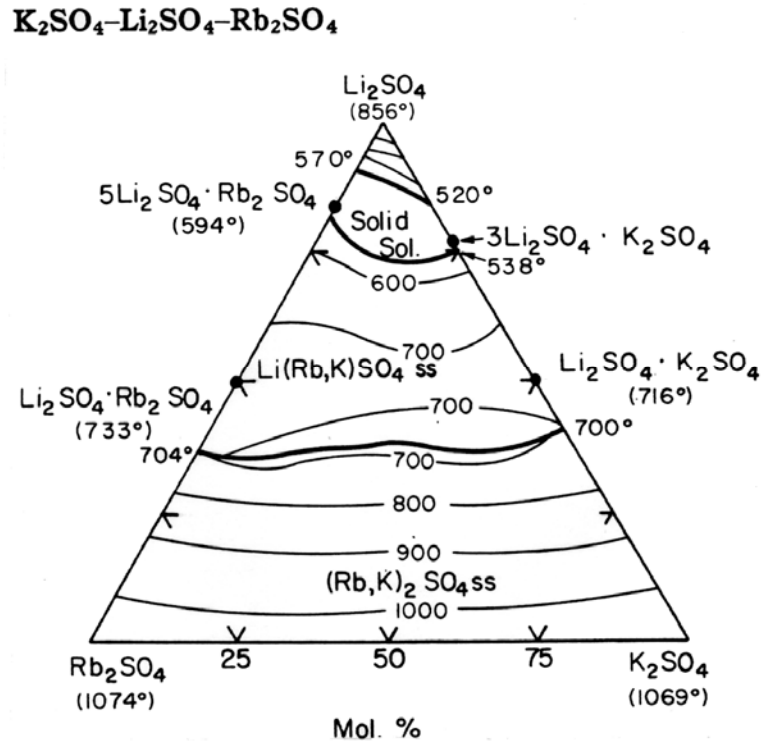
### 3.1 – Crescimento de cristais

Cristais de  $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$  foram obtidos pelo método de cristalização por evaporação lenta de solução aquosa à temperatura constante [1]. Nós utilizamos este método, em particular, pela maior facilidade na obtenção dos cristais e pelo fato da solubilidade dos produtos variar muito pouco com a temperatura. Neste processo, a solução está inicialmente sub-saturada, e com a evaporação controlada do solvente, ela se satura e começa a formar os cristais. De acordo com o diagrama de fases [2] mostrado na figura 1, esta família de cristais pode formar soluções sólidas em praticamente toda a região de concentração de rubídio.

Na preparação das soluções, nós misturamos a seco os produtos  $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  e  $\text{Rb}_2\text{SO}_4$ , em proporções molares para diferentes concentrações de  $\text{Rb}_2\text{SO}_4$ :  $x = 0; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20, 0,35$  e  $0,50$ . Dissolvemos os produtos em água deionizada sob agitação constante até obtermos uma mistura final transparente e depois filtramos com um filtro de papel qualitativo. Uma estufa modelo KAMP foi adaptada para ser usada no processo de crescimento, comandada por um controlador de temperatura modelo COEL-LM 100 e um regulador de potência PIAL-MOD 1129. Utilizamos a temperatura de  $40^\circ\text{C}$  para o crescimento, com uma estabilidade térmica melhor que  $0,1^\circ\text{C}$ . O controle da taxa de evaporação foi estabelecido pelo número de furos feitos no plástico utilizado para cobrir os *beckers* que contêm a solução.

Uma parte importante do processo de crescimento de cristais é a limpeza dos utensílios utilizados, como *beckers*, pipetas, provetas, agitadores e funis. Todos estes materiais, principalmente os *beckers*, devem estar bem limpos para evitar qualquer tipo de contaminação nas soluções. Sabendo disto, realizamos um processo cuidadoso de limpeza, lavando primeiramente os vidros com detergente e enxaguando abundantemente com água corrente. Em seguida, os colocamos em um recipiente contendo solução sulfocrômica e deixamos permanecer

no ultra-som durante cerca de meia hora. Depois, enxaguamos com água deionizada em abundância e colocamos para secar em uma estufa.

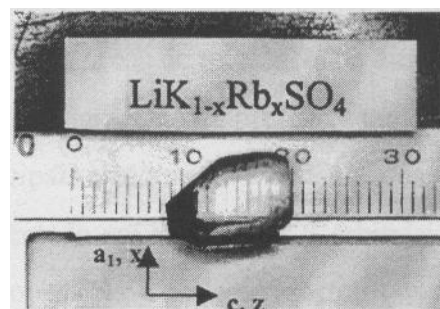


**Figura 1:** Diagrama de fase ternário do sistema  $Li_2SO_4$ – $K_2SO_4$ – $Rb_2SO_4$ . [2]

Após aproximadamente quatro semanas de crescimento, nós obtemos cristais com boa qualidade óptica, com dimensões típicas de  $15 \times 15 \times 10 \text{mm}^3$  para os de baixa concentração de rubídio ( $x \leq 0,20$ ) e dimensões menores para as outras concentrações. A maioria dos cristais apresenta a forma de plaquetas hexagonais, sendo que outros têm a forma de prismas hexagonais alongados na direção (001). Uma análise de fluorescência de raios-X confirmou que a concentração média de rubídio nos cristais é praticamente a mesma colocada nas soluções. Nós também realizamos medidas de EDS (Espectroscopia por Dispersão de Energia), na Escola de Engenharia Metalúrgica/UFMG no intuito de verificar a ocorrência de segregação durante o crescimento. Estes resultados são apresentados no Apêndice A, onde realizamos um estudo, em particular, no cristal de 20%Rb.

A morfologia hexagonal das amostras possibilita a direta identificação dos eixos cristalográficos dos cristais, sendo que o eixo  $c$  é definido como perpendicular à base hexagonal, e confirmado pela extinção total da luz quando visto entre polarizadores cruzados. O eixo  $a_1$  é definido como paralelo a uma das faces naturais do cristal e perpendicular ao eixo  $c$ , e o eixo  $a_2$  é denotado como perpendicular ao eixo  $c$  e orientado segundo o eixo  $a_1$  de um ângulo de  $120^\circ$ .

Neste trabalho, nós adotamos um sistema de referência ortogonal ( $x$ ,  $y$ ,  $z$ ) relativo às faces naturais dos cristais. Os eixos  $x$  e  $z$  são, respectivamente, os eixos cristalográficos acima referidos  $a_1$  e  $c$ , enquanto o eixo  $y$  é definido como perpendicular a uma das faces naturais do plano hexagonal do cristal. Na figura 2, mostramos uma foto de um cristal de 20% de rubídio, com a indicação dos eixos de referência adotados em relação às faces naturais do cristal.



**Figura 2:** Foto de um cristal de 20% Rb com o eixo de referência adotado ( $x$ ,  $y$ ,  $z$ ) em relação às faces naturais do cristal.

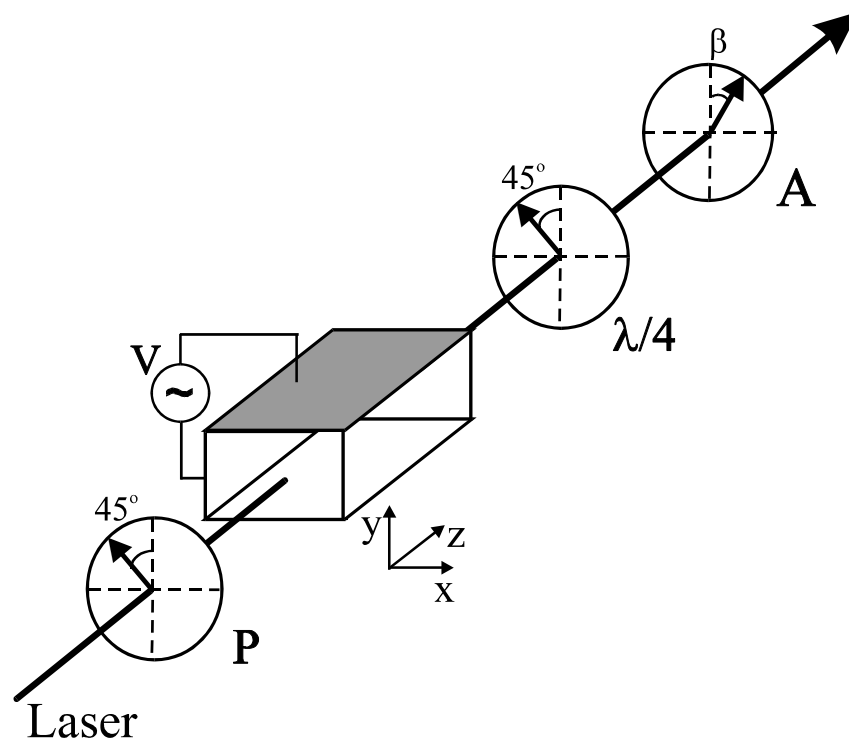
A qualidade óptica dos cristais foi verificada através de um microscópio com polarizadores cruzados, com luz incidindo ao longo do eixo  $z$ . Notamos a presença de *twins* em todas as amostras, semelhantes àqueles observados no cristal puro LiKSO<sub>4</sub> (ver referência 3). As amostras utilizadas nos experimentos foram cortadas através de uma serra de diamante (modelo ISOMET, Buehler). Para medidas ópticas, as amostras foram polidas com o auxílio de uma politriz Panambra (modelo DP9U) e um cilindro de alumínio construído especialmente para garantir o paralelismo e a planicidade das faces polidas. As amostras foram polidas primeiramente em várias lixas (marca 3M) com granulações 400, 600, 1200, 2400 e 4000, e depois em feltros contendo pasta de diamante STRUERS nas graduações 6 $\mu$ m, 1 $\mu$ m e 1/4 $\mu$ m, usando óleo mineral (Nujol) como lubrificante. Vários tipos de materiais foram testados para colarmos as amostras no cilindro, sendo que uma composição termoplástica (tipo godiva) foi a mais adequada, pelo fato de apresentar um ponto de fusão por volta de 55°C, evitando pré-aquecimento elevado das amostras. Durante a preparação tomamos todos os cuidados possíveis para não criar tensões (*stresses*) nos cristais e os mantivemos armazenados em dessecadores contendo sílica-gel, para evitar danos em suas superfícies devido ao seu caráter higroscópico.

### 3.2 – Propriedades Eletro-ópticas pelo Método de Sénarmont

Os diferentes métodos experimentais que permitem a determinação dos coeficientes eletro-ópticos são definidos por uma grandeza característica de medida (fase ou amplitude do feixe luminoso, ângulo de rotação de um dos elementos ópticos) e o tipo de montagem experimental. Nós utilizamos o método de modulação *ac* da intensidade da luz, baseado no arranjo de Sénarmont, mostrado na figura 3 [4]. Neste sistema óptico, a luz primeiramente atravessa um polarizador linear orientado à  $45^\circ$  dos eixos de referência da amostra, que introduz uma diferença de fase  $\Gamma$  entre as componentes da polarização da luz. Em seguida, ela atravessa uma placa de um quarto de onda, cujos eixos principais estão orientados à  $45^\circ$  dos eixos da amostra. Finalmente, a luz atravessa um analisador, orientado em um ângulo  $\beta$  arbitrário dos eixos de referência. Com base no método de matrizes de Jones [5, 6], pode-se mostrar que a intensidade da luz transmitida neste sistema é dada por:

$$T = (1/2)[1 - \sin(\Gamma - 2\beta)] \quad (1)$$

Esta equação nos mostra que, através de uma simples rotação do ângulo do analisador, a diferença de fase introduzida pela amostra pode ser diretamente compensada.



**Figura 3:** Esquema do arranjo de Sénarmont. **P:** polarizador;  $\lambda/4$ : placa de um quarto de onda; **A:** Analisador.

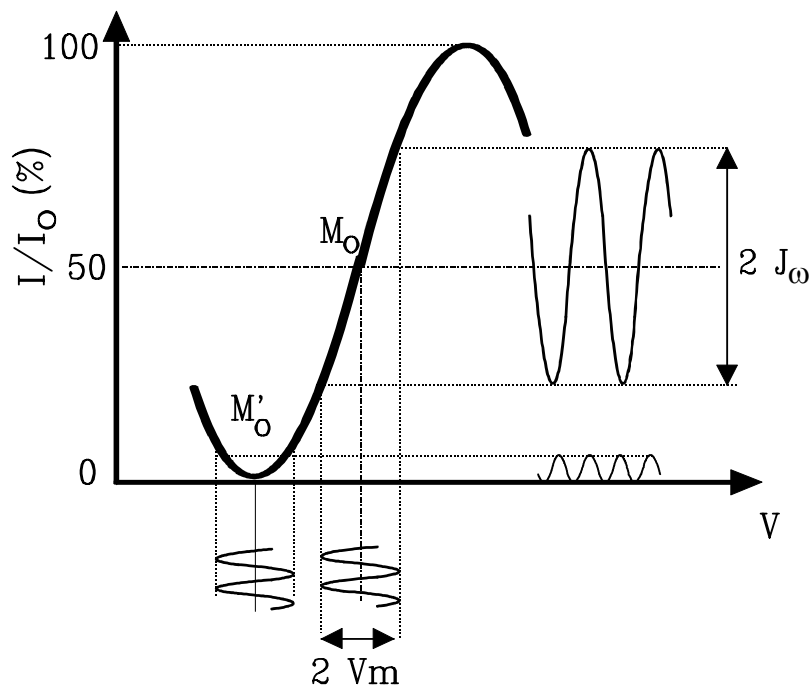
Se uma tensão  $V = V_m \text{sen} \omega_m t$  é aplicada sobre a amostra, a diferença de fase total apresentada se modificará, passando a ser dada por:

$$\Gamma = \Gamma(0) + \Gamma_m \text{sen} \omega_m t \quad , \quad (2)$$

onde  $\Gamma(0)$  é a diferença de fase espontânea introduzida pela amostra e  $\Gamma_m$  a diferença de fase induzida pela tensão nela aplicada.

Para a obtenção dos coeficientes eletro-ópticos, o ângulo azimutal do analisador é inicialmente ajustado em um ponto particular  $\beta = \Gamma(0)/2 + k\pi/2$  ( $k = 0, \pm 1, \pm 2 \dots$ ), de maneira que a diferença de fase oriunda da birrefringência natural da amostra é compensada. Este ponto de funcionamento corresponde ao ponto  $M'_0$  da função de transferência mostrada na figura 4. Em seguida, o ângulo do analisador é rodado de  $45^\circ$  para a posição de medida  $M_0$ , onde ocorre a modulação máxima da função de transferência na frequência de modulação  $\omega_m$ . Sob estas condições, e considerando que a defasagem induzida por efeito eletro-óptico é pequena, a equação (1) pode ser expandida em termos das funções de Bessel, limitada aos termos de 1ª ordem:

$$\begin{aligned} T &= \frac{1}{2} + \frac{\Gamma_m}{2} \sin \omega_m t \quad \text{para } k=0, \pm 2, \pm 4 \dots \\ T &= \frac{1}{2} - \frac{\Gamma_m}{2} \sin \omega_m t \quad \text{para } k=0, \pm 1, \pm 3 \dots \end{aligned} \quad (3)$$



**Figura 4:** Intensidade da luz transmitida em função do ângulo azimutal do analisador  $\beta$ .

A parte senoidal da equação (3) corresponde ao sinal modulado do feixe transmitido com um fator de modulação  $\Gamma_m$  dado por:

$$\Gamma_m = \frac{2J_\omega}{I_0} \quad , \quad (4)$$

onde  $J_\omega$  é a amplitude do sinal modulado de saída e  $I_0$  a intensidade do feixe incidente.

O coeficiente eletro-óptico está relacionado com a birrefringência  $\delta n_i$ , o campo elétrico aplicado  $E_k$  e o índice de refração do meio  $n_i$  pela equação:

$$\delta n_i = -\frac{n_i^3}{2} r_{ijk} E_k \quad , \quad (5)$$

sendo a birrefringência relacionada à diferença de fase entre as componentes da polarização da luz pela equação:

$$\Gamma_m = \frac{2\pi L}{\lambda} \delta n_i \quad , \quad (6)$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da luz no vácuo e  $L$  a dimensão da amostra na direção de propagação da luz.

Finalmente, utilizando as equações (5) e (6), o valor do coeficiente eletro-óptico é calculado pela equação:

$$r_i = \frac{\lambda d \Gamma_m}{\pi L n_i^3 V_m} \quad , \quad (7)$$

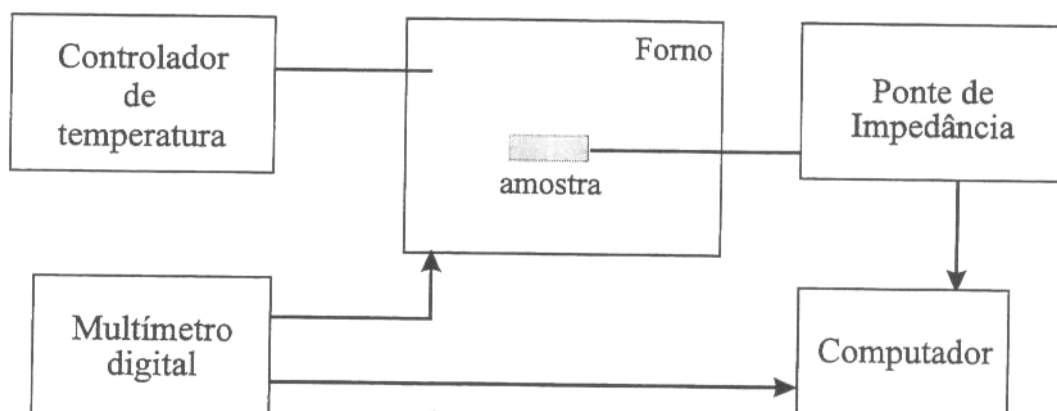
onde  $d$  é a dimensão ao longo da direção de aplicação do campo elétrico. O valor de um coeficiente eletro-óptico particular é determinado pela configuração experimental utilizada, como a escolha da direção de propagação da luz e da direção de aplicação do campo elétrico. Os cristais que possuem simetria hexagonal 6 ( $C_6$ ), no qual estamos interessados, são descritos por quatro coeficientes eletro-ópticos  $r_{13}$ ,  $r_{33}$ ,  $r_{41}$  e  $r_{51}$ , segundo a notação de Voigt. Nós determinamos os valores do coeficiente eletro-óptico  $r_c = r_{33} - (n_o^3/n_e^3)r_{13}$  para os cristais mistos  $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$ , à temperatura ambiente, na frequência de modulação 1kHz. Além do coeficiente eletro-óptico  $r_c$ , nós obtivemos para o cristal puro  $\text{LiKSO}_4$  ( $x = 0$ ) os valores dos coeficientes  $r_{41}$  e  $r_{51}$ , na mesma frequência de modulação. As configurações das amostras utilizadas para a obtenção destes coeficientes, assim como os resultados obtidos, estão apresentados na seção 4.1 do capítulo 4.

### 3.3 – Condutividade Elétrica AC

Medidas de condutividade elétrica AC foram realizadas utilizando um analisador de impedância (HP 4192A) controlado por um microcomputador, através de um programa de aquisição de dados desenvolvido pelo Prof. Elmo S. Alves. Este analisador de impedância nos fornece diretamente os valores das propriedades dielétricas dos materiais, a menos de um fator de normalização ligado às dimensões (e geometria) das amostras e à permissividade do vácuo. Este sistema é capaz de realizar medidas dielétricas com alta precisão e rapidez, além de possibilitar a realização simultânea de medidas em várias frequências, na faixa de 5Hz a 13MHz. Na figura 5, nós apresentamos um diagrama esquemático do sistema de medidas utilizado.

O sistema de leitura da temperatura é composto por um multímetro digital (DMM 196 - KEITHLEY) e um termopar Cromel-Alumel, colocado junto à amostra, com referência em gelo. Para aquecermos a amostra usamos um forno acoplado a um controlador de temperatura programável EUROTHERM (QPS 808), capaz de gerar rampas e patamares de temperatura.

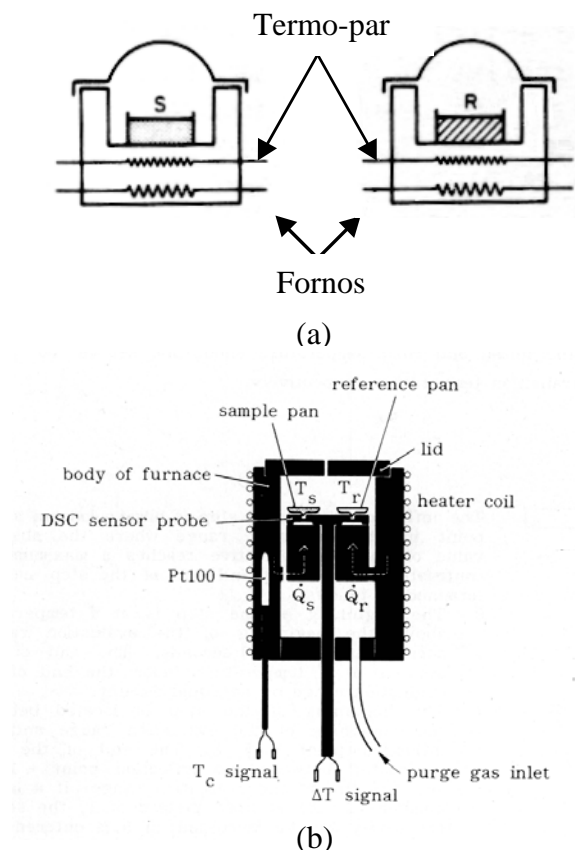
As medidas dielétricas foram realizadas ao longo do eixo  $c$ , com uma tensão senoidal aplicada de  $1V_{rms}$ , na frequência de 10kHz, em circuito paralelo (capacitância, condutância). Utilizamos uma taxa de aquecimento de 1,5K/min entre a temperatura ambiente e 500K, e de 1K/min acima desta temperatura. As amostras foram cortadas em forma de placas finas, com área típica de  $25mm^2$  e espessura de 1,5mm. O contato elétrico foi feito com eletrodos de tinta prata, aplicados às superfícies das amostras.



**Figura 5:** Diagrama esquemático do sistema de medidas dielétricas.

### 3.4 – Análise Térmica por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As técnicas de análises térmicas nos permitem determinar o calor envolvido, seja liberado ou absorvido, quando um material sofre uma mudança de estado físico, tal como a fusão ou uma transição de fase estrutural, ou quando ele reage quimicamente. A técnica de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), em particular, permite calcular as entalpias dos processos, medindo o fluxo de calor diferencial necessário para manter a amostra e a referência inerte à mesma temperatura. Esta técnica é geralmente composta por dois fornos controlados por sistemas de potências separados, onde a amostra e a referência inerte são aquecidas simultaneamente com uma taxa de temperatura pré-determinada. Uma vez que uma diferença de temperatura se produz entre a amostra e a referência inerte devido à um tipo de processo, seja endotérmico ou exotérmico, o fluxo de calor liberado para a amostra varia, a afim de reduzir esta diferença. Este método é conhecido como princípio de compensação de potência. Na figura 6a, nós mostramos um diagrama esquemático do princípio de funcionamento da DSC.



**Figura 6:** Diagrama esquemático do (a) princípio de funcionamento da DSC convencional e (b) da célula de DSC utilizada [7].

Nossas medidas térmicas foram realizadas em um vaso calorimétrico DSC30, do sistema Mettler TA3000 [7]. Este sistema foge um pouco do sistema convencional de calorimetria descrito acima, por ser composto por um só forno, esquematizado na figura 6b. Neste caso, o fluxo excedente de calor cedido à amostra ( $\dot{H}$ ), que corresponde à diferença entre  $\dot{Q}_s$  (potência fornecida à amostra) e  $\dot{Q}_r$  (potência fornecida à referência), é calculado pela diferença de temperatura entre a amostra e a referência ( $T_s - T_r$ ), relacionados pela lei de Ohm com analogia aos processos térmicos, pela equação:

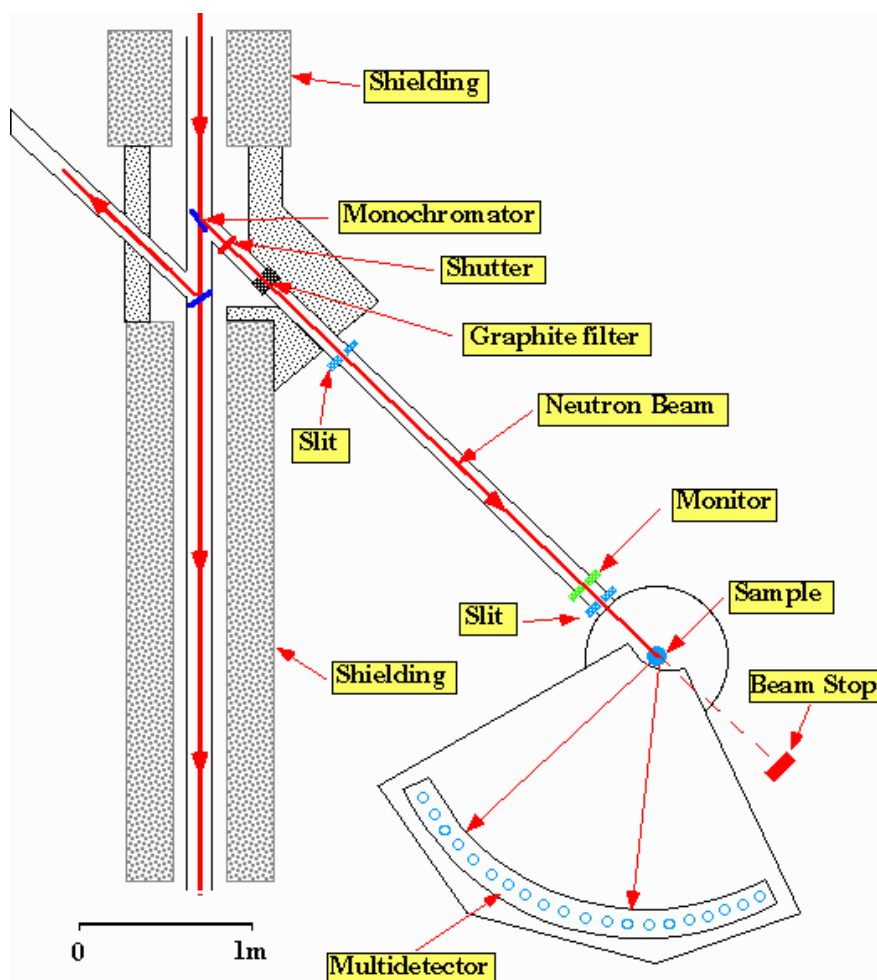
$$\dot{H} = \dot{Q}_s - \dot{Q}_r = -\frac{T_s - T_r}{R}, \quad (8)$$

onde  $R$  é a resistência térmica do forno (pré-conhecida). O calor total envolvido é obtido pela integração da sinal DSC, com o uso de um linha de base no intervalo de temperatura onde ocorre o processo.

As amostras (em forma de pó) foram colocadas em placas de alumínio, com massa típica de aproximadamente 30mg. A fim de eliminar processos irreversíveis observados em nossas amostras, nós realizamos dois ciclos de medidas aquecendo até 800K. Os ciclos de subida e descida foram realizados com aquecimento resistivo e resfriamento por fluxo de nitrogênio líquido, gerando taxas constantes de 10K/min, sob atmosfera controlada de  $N_2$ .

### 3.5 – Difractometria de Nêutrons

Diffractogramas de nêutrons do cristal  $LiKSO_4$  foram obtidos no difratorômetro D1B de dois-círculos do Instituto Laue Langevin (ILL), em Grenoble, mostrado na figura 7. Este aparelho é equipado com um detetor  $^3He/Xe$  composto por um sistema de multi-eletrodos com 400 células. Um computador  $\mu$ -FAX II controla o D1B, propiciando aquisição automática dos dados. Nós utilizamos três monocromadores de grafite pirolítico focalizados na posição da amostra, que fornecem um fluxo de  $6,5 \times 10^6$  n/s  $cm^2$  e um comprimento de onda  $\lambda = 2,52\text{\AA}$ . As amostras (em forma de pó) foram colocadas em um recipiente cilíndrico de vanádio com aproximadamente 10cm de comprimento. Um forno convencional foi utilizado para esquentar a amostra até 950K a uma taxa de aproximadamente 1,5K/min. Os padrões de difração foram determinados a intervalos de temperatura de 5K, entre 300 e 950K, no intervalo angular de  $2\theta = 5^\circ$  a  $85^\circ$ .



**Figura 7:** Diagrama do difratômetro D1B no ILL, em Grenoble.

Os padrões de difração dos cristais mistos  $x = 0,10$ ;  $0,20$  e  $0,50$  foram obtidos no difratômetro DN5 do reator Siloé, no Centre d'Etudes Nucléaires (CEN) também em Grenoble. Os dados foram coletados no comprimento de onda  $\lambda = 1,339\text{Å}$ , no intervalo angular de  $10^\circ$  a  $80^\circ$ . As amostras em pó foram primeiramente resfriadas até  $50\text{K}$ , com o uso de um criostato, à uma taxa de aproximadamente  $2\text{K}/\text{min}$ . Depois, com um forno convencional, foram aquecidas no intervalo de  $330\text{K}$  a  $800\text{K}$  à uma taxa de  $4\text{K}/\text{min}$ . Todos os resultados foram analisados utilizando o programa SIMPRO, assumindo forma de linha pseudo-Voigt, sendo o *background* ajustado por uma função exponencial [8].

### 3.6 – Análise Vibracional por espectroscopia Raman

Espectros de espalhamento Raman foram obtidos com um espectrômetro DILOR XY, equipado com um detector multicanal. Um laser de Argônio modelo INNOVA (Coherent

Radiation) foi utilizado, emitindo na linha verde de comprimento de onda  $\lambda = 514,5\text{nm}$ . Este espectrômetro é totalmente controlado por computador, que faz a aquisição automática dos dados. A luz do laser passa primeiramente através de um filtro de interferência para eliminar as frequências de plasma, e em seguida, por um conjunto formado por uma placa de meia onda e um polarizador, antes de ser focalizado na amostra. A luz espalhada em uma dada polarização é captada pelo espectrômetro, passa por um triplo monocromador (três redes de difração) e atinge o sistema de detecção multicanal, que transfere os dados ao microcomputador.

Nós obtivemos espectros Raman do cristal misto  $x = 0,50$ , utilizando uma geometria de espalhamento a  $90^\circ$ , com uma potência média de 200mW. Com o uso de um forno acoplado a um controlador de temperatura (EUROTHERM – QPS 808), aquecemos a amostra até 800K, adquirindo espectros em várias temperaturas, no intervalo de frequências de  $80 - 1200\text{ cm}^{-1}$ . A medida da temperatura foi feita por um termo-par Cromel-Alumel, juntamente com um multímetro digital (DMM 196 – KEITHLEY).

## Referências

- 
- 1 - T. G. Petrov, E. B. Treirus and A. P. Kasatkin, *Growing Crystals from Solution* (Consultants Bureau – New York, 1969)
  - 2 - Ernest M. Levin, Carl R. Robbins and Howard F. McMurdie, *Phase Diagram for Ceramists Supplement*, editado por The American Ceramics Society, (1969)
  - 3 - H. Klapper, Th. Hahn and S. J. Chung, *Acta Cryst. B* **43**, 147 (1987)
  - 4 - M. Ailleire, Tese de Doutorado, Université de Metz, 1991
  - 5 - R. C. Jones, *J. Opt. Soc. Am.* **31**, 448 (1941)
  - 6 - R. C. Jones, *J. Opt. Soc. Am.* **38**, 448 (1948)
  - 7 - Manual de Operações do Sistema TA3000 - Mettler
  - 8 - Programa SIMPRO desenvolvido por H. Ritter, Institut für Kristallographie der Universität Tübingen, Germany, 1996.

---

## Capítulo 4

### Cristais mistos $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$

Neste capítulo nós apresentaremos os resultados de nossas investigações experimentais dos cristais mistos  $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$  na forma de artigos científicos, divididos em cinco seções. Na primeira seção, nós estudamos as propriedades eletro-ópticas deste sistema à temperatura ambiente pelo método baseado na montagem Sénarmont. Em seguida, nós apresentamos os resultados da dependência da condutividade elétrica em função da temperatura, juntamente com dados de análise térmica destes compostos, na região de alta temperatura. Nestes estudos, nós pudemos determinar a influência dos íons rubídio no mecanismo de condução iônica e no comportamento transicional do cristal puro  $\text{LiKSO}_4$ .

Os resultados de difração de pó de nêutrons em função da temperatura são apresentados nas três seções seguintes deste capítulo. A seção 4.3 mostra o diagrama de fases do  $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$  no intervalo de temperatura entre 50 e 800K, para a região de concentração de rubídio de 0 a 0,50. Um estudo mais aprofundado do cristal de 50% de rubídio é apresentado na seção seguinte pelas técnicas de espectroscopia Raman e difração de nêutrons. Finalmente, a última seção mostra a evolução térmica dos parâmetros de rede para as concentrações 0,10, 0,20 e 0,50 na região de alta temperatura. Uma análise global das modificações estruturais do sistema é apresentada com base nas variações dos parâmetros de rede e na repulsão estérica provocadas pela introdução aleatória de íons rubídio.

## 4.1 - Electro-optic Properties of $\text{LiKSO}_4$ and $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$ Crystals (\*)

*A. Righi, J. P. Salvestrini, P. Bourson, R. L. Moreira<sup>#</sup> and M. D. Fontana*

Laboratoire Matériaux Optiques à Propriétés Spécifiques, C.L.O.E.S.,  
Université de Metz et SUPELEC, 2 rue E. Belin, 57078 Metz Cedex 3, France

<sup>#</sup> Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais,  
CP-702, 30123-970 Belo Horizonte MG, Brazil

### Abstract

The electro-optic properties of  $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$  for  $x$  varying between 0 and 0.50 were investigated by an *ac* modulation method based upon the Sénarmont arrangement. The electro-optic coefficient  $r_c$ , and for the first time the coefficients  $r_{41}$  and  $r_{51}$  were determined with good accuracy in pure  $\text{LiKSO}_4$  around room temperature at a wavelength of 633nm. The frequency dependence of the electro-optic coefficient  $r_c$  was measured in the frequency range from 1kHz up to 1MHz. The values of the factor of merit  $n_e^3 r_c$  of the mixed crystals  $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$  were obtained for the first time, for the concentrations  $x = 0.05, 0.10, 0.20$  and 0.50. The electro-optic properties are affected by the random presence of the rubidium ions in this disordered system.

**PACS numbers:** 78.20.Jq, 78.20.Nv, 61.43.-j

(\*) artigo aceito na *Applied Physics B* (1998)

### I - INTRODUCTION

In the last years, an increasing interest has been devoted to the research of new optical materials for opto-electronic devices, particularly for external modulation of laser beam. Lithium potassium sulfate ( $\text{LiKSO}_4$ ) has been pointed out as a promising material for these applications, since it presents good optical quality, suitable electro-optic (EO) effect and fairly low dielectric permittivity. [1] A great number of experimental works has been devoted to the study of the physical properties of this crystal. It has been shown that it presents a very rich sequence of

structural phase transitions, leading to different phases with pyroelectric and ferroelastic properties, EO effects and, possibly, incommensurate structures. [2-7] The EO properties of  $\text{LiKSO}_4$  were firstly studied by Sliker in 1964, who observed an effect three times higher than that of quartz. [1] Later, the temperature dependence of the EO coefficient  $r_c$  in the low temperature range has been reported in the literature. [6]

The room temperature structure of  $\text{LiKSO}_4$  has a hexagonal symmetry belonging to the space group  $P6_3 (C_6^6)$  with two formula units per unit cell. [8, 9] The lithium ions are surrounded by tetrahedrally coordinated oxygens, each one belonging to a different sulfate group; conversely each sulfate group is associated with four lithium ions. The potassium ions are localized along the  $c$  hexagonal axis. Owing to the polar character of its room temperature symmetry, this crystal is pyroelectric and presents optical activity along the  $c$  axis in this phase. [10]

Recently we started a systematic study of the physical properties of mixed crystals of  $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$  ( $x \leq 0.50$ ) by means of different experimental techniques: Raman scattering, birefringence and electrical conductivity measurements, differential scanning calorimetry and neutron powder diffraction. [11-13] These studies showed that this system presents a sequence of phase transitions similar to that of the pure crystal ( $x = 0$ ). The presence of rubidium ions in the potassium sites introduces a large change of the transition temperatures and leads to the smearing of the first order transitions. At room temperature, the crystals with  $x \leq 0.25$  present an average hexagonal symmetry with the point group  $6 (C_6)$ , analogous to the  $\text{LiKSO}_4$  crystal. [11] On the other hand, the crystals with  $x \geq 0.25$  are isomorphous with the trigonal low-temperature phase of the  $\text{LiKSO}_4$ , which belongs to the point group  $3m (C_{3v})$ . [13]

In this work, we present accurate measurements of the EO coefficients  $r_c$ ,  $r_{41}$  and  $r_{51}$  of  $\text{LiKSO}_4$  by using an accurate  $ac$  modulation method. We show the frequency dependence of the EO coefficient  $r_c$  in the frequency range 1kHz to 1MHz. We also investigate the EO properties of the mixed crystals  $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$  in order to study their optical characteristics in comparison with the pure system ( $x = 0$ ). The figure of merit  $n_e^3 r_c$  (the refractive indices of the mixed crystals are unknown) of these crystals was obtained, at room temperature, for the concentrations  $x = 0.05, 0.10, 0.20$  and  $0.50$  and for an electric field modulation frequency of 1 kHz.

## II - ELECTRO-OPTIC EFFECT

The linear EO properties of the crystals with the hexagonal symmetry 6 ( $C_6$ ) are described by four coefficients  $r_{13}$ ,  $r_{33}$ ,  $r_{41}$  and  $r_{51}$ . [14] For this symmetry, the corresponding indicatrix in the presence of an electrical field  $\vec{E} = (E_1, E_2, E_3)$  can be written as:

$$(1/n_o^2 + r_{13}E_3)(x^2 + y^2) + (1/n_e^2 + r_{33}E_3)z^2 + 2(r_{41}E_1 + r_{51}E_2)yz + 2(r_{51}E_1 - r_{41}E_2)xz = 1, \quad (1)$$

where  $n_o$  and  $n_e$  are the ordinary and extraordinary principal refractive indices, respectively.

If the light beam is propagating along the  $x$  axis and the electrical field is applied along the  $z$  axis, the field induced birefringence in the  $(y, z)$  plane is given by:

$$\Delta n_{yz}(E) = \frac{n_e^3 r_c E_3}{2}, \quad (2)$$

where the effective coefficient  $r_c$  is defined by:

$$r_c = r_{33} - (n_o^3/n_e^3)r_{13}. \quad (3)$$

The EO coefficient  $r_{41}$  can be determined when the electric field is applied along the  $x$  axis and the light beam is propagating along the  $y'$  axis. This new coordinate system  $(y', z')$  is obtained by a  $45^\circ$  rotation of the principal axes around  $x$ . Thus, the coefficient  $r_{41}$  is related to the field-induced birefringence by [15]:

$$\Delta n'_{xz'}(E) = \frac{n_{oe}^3 r_{41} E_1}{2}, \quad \text{with} \quad n_{oe} = \left( \frac{2n_o^2 n_e^2}{(n_o^2 + n_e^2)} \right)^{1/2}. \quad (4)$$

In the same way, the EO coefficient  $r_{51}$  (which is, owing to the symmetry, equal to  $r_{42}$ ) can be obtained when the electric field is applied along the  $y$  axis, and the light is propagating along the  $y''$  axis, which corresponds to the  $y$  axis rotated at  $45^\circ$  around  $x$  the axis:

$$\Delta n''_{xz''}(E) = \frac{n_{oe}^3 r_{51} E_2}{2} \quad (5)$$

where  $n_{oe}$  is determined by the equation (4) above. The sample configurations used for the measurement of the coefficients  $r_c$ ,  $r_{41}$  and  $r_{51}$  are shown in Figure 1a.

Finally, the field-induced phase shift for each component of the light polarization can be expressed by

$$\Gamma_i(E) = \frac{2\pi L_i}{\lambda} \Delta n_i(E) \quad , \quad (6)$$

where  $L_i$  is the crystal length along the light propagation direction,  $\lambda$  the wavelength of the light beam and  $\Delta n_i(E)$  the field induced birefringence in the light path.

### III - EXPERIMENTAL PROCEDURES

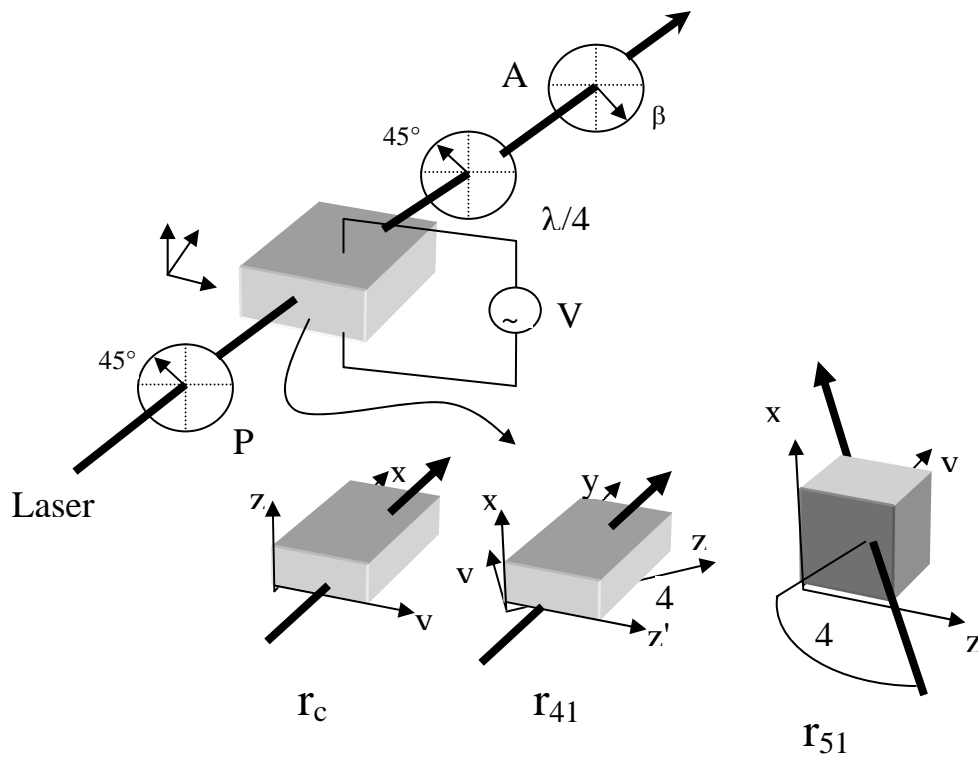
The ac modulation method used for the determination of the EO coefficient is based on the Sénarmont arrangement, as depicted in Figure 1a. [16] The sample is placed between a linear polarizer and a quarter wave plate, the latter being followed by a linear analyzer. Each optical component (including the sample) is oriented at  $45^\circ$  relative to its predecessor, except the analyzer, located at an azimuthal angle  $\beta$  with respect to the principal axes of the sample. Under these conditions, the optical transmission factor of the lossless system is:

$$T = I/I_o = (1/2)[1 - \sin(\Gamma - 2\beta)] \quad , \quad (7)$$

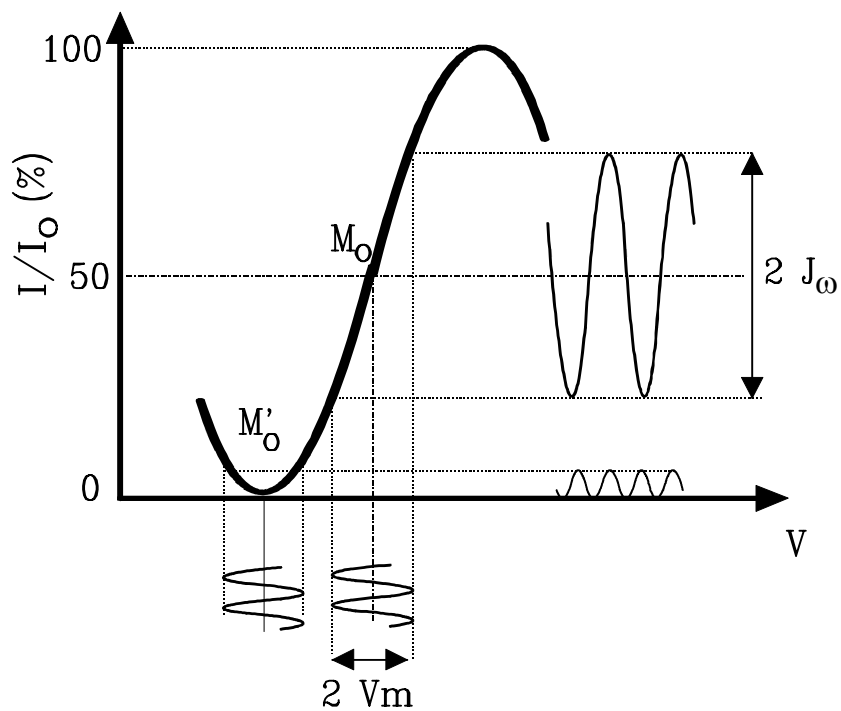
where  $I_o$  and  $I$  are respectively the input and output light intensities and  $\Gamma$  is the total phase shift introduced by the sample. If only an *ac* electric field is applied on the sample, the total phase shift  $\Gamma$  can be expressed as<sup>15</sup>:

$$\Gamma = \Gamma(0) + \Gamma_m \sin \omega_m t \quad , \quad (8)$$

where  $\Gamma(0)$  represents the spontaneous phase shift of the crystal and  $\Gamma_m$  the amplitude of the induced phase shift due to the *ac* field at the  $\omega_m=2\pi f$  angular frequency.



(a)



(b)

**Figure 1.** (a) Sénarmont arrangement and sample configurations for measuring the EO coefficients  $r_c$ ,  $r_{41}$  and  $r_{51}$ . The optical elements are indicated by P: linear polarizer;  $\lambda/4$ : quarter wave plate and A: analyser. (b) Optical transmission function of the Sénarmont setup with the two particular working points.

In order to obtain the EO coefficients, the azimuthal angle of the analyzer is adjusted to a particular point (see figure 1b), called  $M'_0$  ( $\beta = \Gamma(0)/2 + k\pi/2$ ) with  $k = 0, \pm 1, \pm 2 \dots$ , so that the phase shift owing to the spontaneous birefringence of the crystal is compensated. Under these conditions, when the induced phase shift  $\Gamma_m$  is very small, equation (7) can be expanded in Bessel functions, limited to the first order term:

$$\begin{aligned} T &= \frac{1}{2} + \frac{\Gamma_m}{2} \sin \omega_m t \quad \text{for } k=0, \pm 2, \pm 4 \dots \\ T &= \frac{1}{2} - \frac{\Gamma_m}{2} \sin \omega_m t \quad \text{for } k=0, \pm 1, \pm 3 \dots \end{aligned} \quad (9)$$

The sinusoidal term of the equation (9) corresponds to the output-modulated signal defined by the modulation coefficient  $m$  as:

$$\Gamma_m = \frac{2J_\omega}{I_0} = m, \quad (10)$$

where  $J_\omega$  is the amplitude of the output modulated signal. Finally, using the equations above, the EO coefficients can be obtained by:

$$r_c = \frac{\lambda d m}{\pi L n_e^3 V}, \quad r_{41} = \frac{\lambda d' m'}{\pi L' n_{oe}^3 V'}, \quad , \quad r_{51} = \frac{\lambda d'' m''}{\pi L'' n_{oe}^3 V''}, \quad (11)$$

where  $m, m'$  and  $m''$  are the modulation coefficients,  $d, d'$  and  $d''$  the inter-electrode spacings,  $V, V'$  and  $V''$  the amplitudes of the applied voltages.

The frequency dispersion of the  $r_c$  coefficient was measured for modulation frequencies varying between 1 kHz and 1 MHz and using the 633 nm wavelength of a HeNe laser. Owing to their very low values, and thus to a poorer accuracy, the EO coefficients  $r_{41}$  and  $r_{51}$  were measured only at one frequency (1 kHz). In both cases the amplitude of the ac voltage was 130 volts. In order to obtain the temperature dependence of the spontaneous birefringence, and thus the value of the thermo-optic coefficient, we used the compensation of the phase shift [16]  $\Gamma(T) = (2\pi L/\lambda) \Delta n(T)$  which is induced by a variation of the temperature  $T$ . In this case, the compensation is achieved step by step by appropriate rotations  $\delta\beta = \delta\Gamma/2$  of the analyser in order to track the extinction of the light or the double frequency point  $M_0$  (Figure 1b) of the optical modulation. For all measurements, silver paste electrodes were applied to the surfaces of the

samples. In the case of  $r_{51}$  coefficient, the sample was electroded with semi-transparent evaporated gold coating.

Single crystals of  $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$  were grown by slow evaporation of aqueous solutions containing the salts of  $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Rb}_2\text{SO}_4$  and  $\text{K}_2\text{SO}_4$  in molar ratios  $x = 0, 0.05, 0.10, 0.20$  and  $0.50$ . Transparent crystal of  $\text{LiKSO}_4$  ( $x = 0$ ) were obtained in the form of hexagonal bipyramids with direct identification of the  $z$  axis. The  $x$  axis was defined as perpendicular to  $z$ -axis and parallel to a natural face of the crystal. The morphology of the mixed crystals was the same presented by the pure crystal, except the crystal  $x = 0.50$ , which was hexagonal-rod type. The Rb concentrations in the crystals were confirmed by X-ray fluorescence analysis. The investigated samples were cut from untwined regions and polished for optical measurements. Typical sample dimensions were  $8 \times 6 \times 1 \text{ mm}^3$ .

## IV - RESULTS AND DISCUSSIONS

### IV.1 -Pure $\text{LiKSO}_4$ crystal

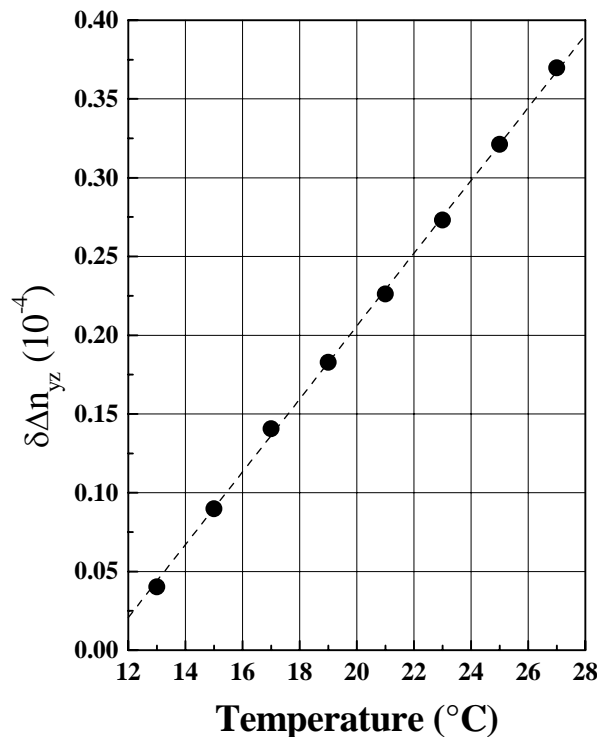
The EO coefficients of  $\text{LiKSO}_4$  were determined from equations (4), (10) and (11), using ordinary and extraordinary refractive indices of 1.4705 and 1.4703, respectively. [17]The measured values of the coefficients  $r_c$ ,  $r_{41}$  and  $r_{51}$  for a modulation frequency of 1kHz are reported and compared with those of literature in Table I. In the case of the  $r_c$  coefficient, our measured value is 30 and 40% smaller than the previously reported ones [1, 6] respectively. This difference could be related to the experimental method utilised by those authors, who used the compensation of the phase shift  $\Gamma(V_{dc}) = (2\pi L/\lambda) \Delta n(V_{dc})$  induced by  $dc$  electrical voltage [16]. Within this method and before applying the  $dc$  voltage the analyser angle is adjusted to compensate the natural phase shift  $\Gamma(0)$ . Consequently, only the  $dc$  voltage-induced phase shift is in principle measured. In fact,  $\Gamma(0)$  can vary with the temperature (thermo-optic effect) during the measurements and thus introduce an error in the value of  $\Gamma(V_{dc})$ .

In order to determine the thermo-optic effect and to estimate the additional errors in the EO coefficients due to the thermo-optical contributions, the temperature change of the spontaneous birefringence in the  $(y, z)$  plane was measured around room temperature. The results, plotted in figure 2, yield a linear temperature variation of the birefringence, with a slope equal to  $\delta\Delta n/\delta T = 2.32 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ , which can be considered as a rather weak thermo-optic

coefficient. Nevertheless, a simple calculation with the sample dimensions used in the case of reference 6, leads to a phase shift  $\Gamma(T)$  equal to  $0.6^\circ$ , which could be due to a variation of temperature of  $0.1^\circ\text{C}$ . This value has to be compared with the  $11.3^\circ$  of the phase shift  $\Gamma(V_{\text{dc}})$  induced by a voltage of 5 kV (reference 6). This indicates that even small fluctuations of temperature during measurements could give rise to a not negligible source of errors in the determination of the EO coefficients. Thus, this effect could explain the discrepancy between our value of the  $r_c$  coefficient and those of other authors listed in table 1.

**Table I:** Room temperature electro-optic coefficients  $r_c$ ,  $r_{41}$  and  $r_{51}$  of  $\text{LiKSO}_4$ , for a modulation frequency below piezoelectric resonances, and for a wavelength of 633 nm. ( $\lambda = 546$  nm in the case of Sliker results)

Authors	$r_c$ (pm/V)	$r_{41}$ (pm/V)	$r_{51}$ (pm/V)
Present results	$1.1 \pm 0.06$	$0.14 \pm 0.015$	$0.29 \pm 0.03$
Fujimoto [6]	$1.9 \pm 0.15$	-	-
Sliker [1]	$1.6 \pm 0.16$	-	-



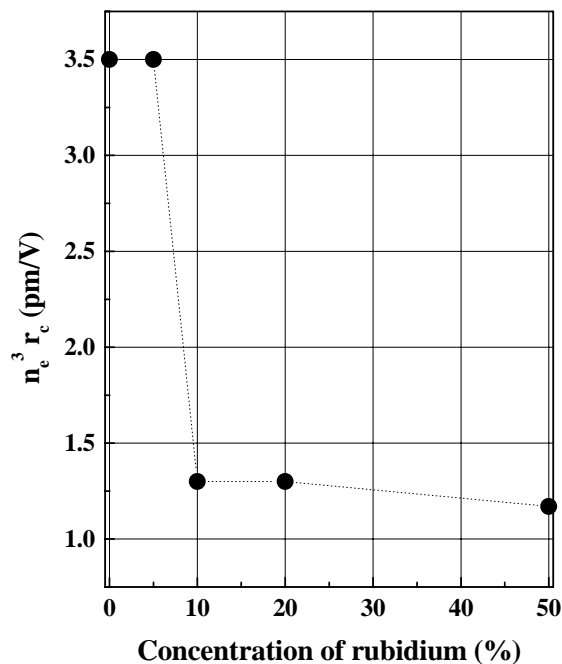
**Figure 2.** Temperature dependence of the variation of the spontaneous birefringence  $\delta\Delta n_{yz}$  in the (y, z) plane. The slope of the curve gives the value of the thermo-optic coefficient, which is equal to  $2.32 \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$ .

The dependence of the  $r_c$  coefficient of  $\text{LiKSO}_4$  on the modulation frequency was investigated for an applied voltage  $V = 100 V_{pp}$ . The EO coefficient presented a nearly constant value up to 200 kHz, beyond which two sharp peaks appeared at frequencies around 570 and 650 kHz. These peaks are originated from the piezo-electric resonances in the crystal.

Our results allow us to conclude that  $\text{LiKSO}_4$  could be an interesting material for specific modulation applications, since it presents a low dielectric permittivity and a weak thermo-optic effect around room temperature. Nevertheless, we observe that this crystal possesses relatively weak EO coefficients, which limits the range of possible technological applications.

## IV.2 - $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$ mixed crystals

Now we present a first study of the EO properties of the mixed crystals  $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$ . From measurements obtained at a frequency of 1 kHz the figure of merit  $n_e^3 r_c$  is plotted in figure 3 as a function of the concentration of rubidium. The value of  $n_e^3 r_c$  remains nearly constant for small amount of rubidium ( $x \leq 0.05$ ), and then strongly decreases with increasing the rubidium concentration. It is interesting to note that the value is the same for the crystals with  $x = 0.10$  and  $x = 0.20$ , which have the same hexagonal structure as pure  $\text{LiKSO}_4$ , and slightly smaller for the trigonal crystal  $x = 0.50$ .



**Figure 3.** Figure of merit  $n_e^3 r_c$  of  $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$  measured for a frequency of 1 kHz, a wavelength of 633nm and at room temperature as a function of the concentration of rubidium ( $x$ ).

The non-monotonous dependence of  $n_e^3 r_c$  on the rubidium amount merits attention. It cannot be explained by a modification of crystal symmetry, but rather by a smaller deformation of the lattice and by a change of ionic polarizabilities due to the introduction of rubidium ions in the lattice.

The EO properties in pure  $\text{LiKSO}_4$  are probably originated from the ionic polarizabilities of sulphate group, and partly from lithium ion. The substitution for potassium ions by larger rubidium ions causes both a smaller deformation of the lattice and of polarizable ions, and thus to a decrease of the EO properties at low frequencies (below piezoelectric resonances). This is proved by the value of  $n_e^3 r_c$  found for  $x \geq 10\%$ , which is close to the purely electronic contribution ( $\approx 1$  pm/V), as derived from the second harmonic generation coefficients [18, 19] in pure  $\text{LiKSO}_4$ .

## V – CONCLUSIONS

The EO coefficients  $r_c$ ,  $r_{41}$  and  $r_{51}$  have been determined for the hexagonal room temperature phase of  $\text{LiKSO}_4$ . Although the obtained values were not very large for technological interest, the low dielectric permittivity and thermo-optic effect around room temperature are in favour for applications in optical modulators. In addition, the EO response has been measured between 1 to  $10^3$  kHz. The results reveal that the EO response is frequency independent up to 500 kHz just below the piezoelectric resonances.

The factor of merit  $n_e^3 r_c$  of  $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$  mixed crystals has been determined for the first time thanks to a very sensitive method. The obtained values are nearly 30% of that of the pure crystal, with a small dependence on the rubidium amount. This suggests that the ionic contribution to the EO effect is nearly cancelled by the randomly distribution of the rubidium ions in the lattice.

## ACKNOWLEDGMENTS

This work was partially supported by the Brazilian agency Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

**REFERENCES**

1. T. R. Sliker, *J. Opt. Soc. Am.* 54, 1348 (1964)
2. R. Cach, P. E. Tomaszewski and J. Bornarel, *J. Phys. C*, 18, 915 (1985)
3. B. Mróz, J. A. Tuszynski, H. Kiefte and M. J. Clouter, *J. Phys. Condens. Matter*, 1, 5965 (1989)
4. M. A. Pimenta, P. Echegut, Y. Luspín, G. Hauret, F. Gervais, P. Abélard, *Phys. Rev. B*, 39, 3361 (1989)
5. A. Désert, A. Gibaud, A. Righi, U. A. Leitão and R. L. Moreira, *J. Phys.: Condens. Matter*, 7, 8445 (1995)
6. S. Fujimoto, N. Yasuda and H. Hibino, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 18, L135 (1985)
7. Y. Y. Li, *Solid State Commun.*, 51, 355 (1984)
8. A. J. Bradley, *Philos. Mag.*, 49, 1225 (1925)
9. S. J. Chung and T. Hahn, *Acta Cryst.*, A 28, 557 (1972)
10. H. Klapper, T. Hahn and S. J. Chung, *Acta Cryst.*, B 43, 147 (1987)
11. R. L. Moreira, P. Bourson, U. A. Leitão, A. Righi, L. C. M. Belo and M. A. Pimenta, *Phys. Rev. B*, 52, 12591 (1995)
12. A. Righi, P. Bourson, M. A. Pimenta and R. L. Moreira, *Phys. Rev. B*, 56, 10722 (1997)
13. A. Righi, A. P. Ayala, R. L. Moreira, P. Bourson, F. Galez, J. L. Soubeyrou, in preparation
14. J. F. Nye, *Physical Properties of Crystals* (Oxford University Press, London, 1960)
15. J. P. Salvestrini, M. D. Fontana, B. Wyncke and F. Brehat, *Nonlinear Optics*, 17, 271 (1997)
16. M. Aillerie, M. D. Fontana, F. Abdi, C. Carabatos-Nedelec and N. Theofanous, *SPIE Proceedings*, 1018, 94 (1989)
17. J. Ortega, J. Etxebarria and T. Brezewski, *J. Appl. Cryst.*, 26, 549 (1993)
18. D. H. McMahon and A. R. Franklin, *J. Appl. Phys.*, 36, 2807 (1965)
19. A. S. Sonin, A. A. Filimonov and V. S. Suvorov, *Sov. Phys. Solid State*, 10, 1481 (1968)

## 4.2 - The Smearing of the Reconstructive Phase Transition in Pure and Mixed

### $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$ Crystals (\*)

*A. Righi, P. Bourson<sup>†</sup>, M. A. Pimenta and R. L. Moreira*

Departamento de Física, ICEX, Universidade Federal de Minas Gerais,  
CP 702, 30161-970 Belo Horizonte MG, Brazil

<sup>†</sup>Laboratoire MOPS, CLOES - SUPELEC, Université de Metz  
2 rue E. Belin, 57078 Metz Cedex 3, France

#### Abstract

The smearing of the reconstructive phase transition in  $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$  crystals ( $x \leq 0.50$ ), due to the occurrence of different non-uniform local phase transitions, is demonstrated from the temperature dependence of the electrical conductivity data around the critical region. A model which determines the distribution of critical temperatures is presented and the results are compared with the calorimetric behavior of the system. For the pure compound  $\text{LiKSO}_4$ , the distribution of critical temperatures is fitted by a gaussian curve, showing that the smearing of the phase transition is uniquely due to its reconstructive character. The multimodal distribution observed for the mixed compounds suggests the appearance of clusters with different concentrations.

**PACS numbers:** 64.70.Kb - 66.30.Dn - 77.80.Bh - 77.80.Dj

**Key words:** reconstructive phase transitions, mixed crystals, superionic conductivity

(\*) artigo publicado na *Physical Review B* **56**, 10722 (1997)

## I - INTRODUCTION

The smearing of a structural phase transition around the critical temperature  $T_c$  is a phenomenon ultimately related to its first order character. The whole sample does not undergo a phase transition at  $T_c$  due to the occurrence of "local phase transitions" at different temperatures. [1] This effect is expected to be more pronounced when the first order phase transition has also a reconstructive character, that is, when the symmetries of the low and high temperature phase have no group-subgroup relationship, since, in this case, there is a rearrangement of the crystalline structure. In the case of mixed crystals, the smearing of the phase transition can be also ascribed to the existence of large pure and different concentrated clusters. Experimentally, the smearing of the phase transition manifests itself by the rounding and broadening of the anomalies associated to some physical properties, but in general, no attention is done in order to determine the distribution of the critical temperatures of the local phase transitions.

The crystal of Lithium Potassium Sulfate ( $\text{LiKSO}_4$ ) undergoes a reconstructive phase transition at about  $T_c = 708$  K. Below  $T_c$ , it presents a hexagonal structure, belonging to the  $P6_3$  space group ( $C_6^6$ ). The structure of the phase above  $T_c$  was not already determined. Some authors claim the existence of an incommensurate phase [2] with an orthorhombic average symmetry [3], while others support a normal orthorhombic structure [4, 5]. Anyway, it is well established that the average or normal orthorhombic structure belongs to the  $Pnma$  space group ( $D_{2h}^{16}$ ). The phase transition is of a reconstructive type, since there is no group-subgroup relationship between the low and high temperature space groups. Another interesting aspect of this phase transition is the occurrence of an important jump of the electrical conductivity. Above  $T_c$ , the lithium ions become mobile and their motion is associated to the rotations of the sulfate tetrahedra. The reconstructive character of the phase transition manifests itself in the temperature dependence of the electrical conductivity by a departure of the classical Arrhenius behavior below and above the phase transition.

The mixed crystals of the type  $\text{LiK}_{1-x}\text{A}_x\text{SO}_4$  ( $x \leq 0.5$ ), where **A** is an alkali ion, also exhibit a reconstructive phase transition at high temperature, accompanied by an important increase of the electrical conductivity. In a previous study [6], the behavior of the electrical conductivity temperature dependence for  $\text{LiK}_{1-x}\text{Na}_x\text{SO}_4$  ( $x = 0.10$ ) suggested the existence of clusters of the pure

compounds ( $x = 0$  and  $x = 1$ ) mixed with the solid solution, a phenomenon analogous to the Griffiths phase of magnetic diluted systems. [7]

The purpose of the present study is to investigate the smearing of the reconstructive phase transition in  $\text{LiKSO}_4$  and the effect of the random distribution of the Rb substitutional cation on the transitional behavior of  $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$  crystals for  $x \leq 0.50$ . For that, we will introduce a method to determine the distribution of the critical temperatures from the behavior of the electrical conductivity temperature dependence.

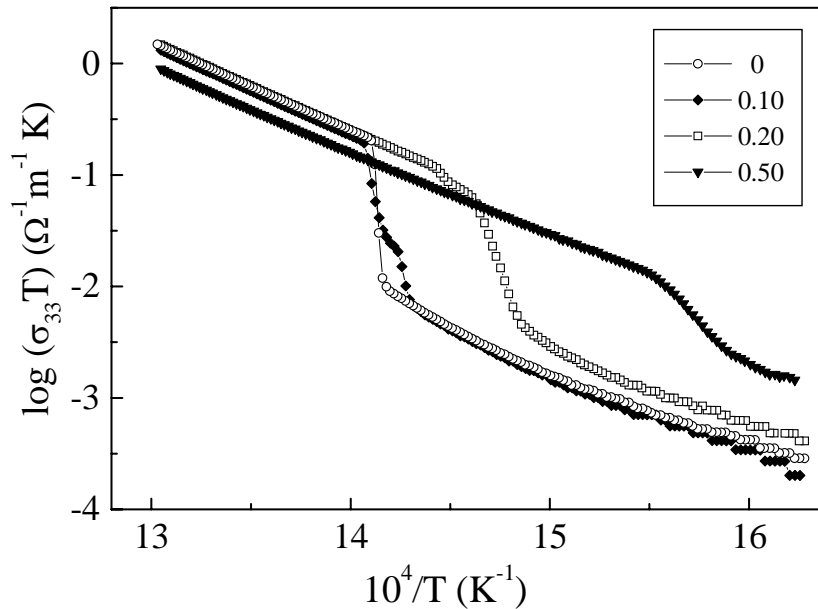
## II - EXPERIMENTAL PROCEDURES

$\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$  single crystals have been grown at 313K by slow evaporation of saturated aqueous solutions containing the salts  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  and  $\text{Rb}_2\text{SO}_4$ . X-ray fluorescence analysis confirmed that the average crystal concentration was the same used in the solutions. For  $x \leq 0.50$ , the sample morphology was the same as the pure  $\text{LiKSO}_4$  crystal (room temperature structure:  $\text{P6}_3$  [reference 8]), allowing similar indexing of the crystallographic axes:  $c$  is the hexagonal axis and  $a$  is perpendicular to  $c$  and parallel to a natural face of the crystal. All samples have a good optical quality, typical of a single crystal. These samples have been investigated by AC electrical conductivity (HP4192A) and calorimetric (Mettler T10A system with a DSC30 measuring cell) techniques. In the first case, the samples have been cut as platelets perpendicular to the  $c$  axis ( $8 \times 8 \times 1 \text{ mm}^3$ ) and the electrodes were painted with silver paste. The measurement frequency was 10kHz and the data were taken at constant heating/cooling rates of 1K/min, between room temperature and 800K. For the calorimetric measurements (DSC: differential scanning calorimetry), typical sample weights were 30mg and the heating/cooling rates used were 10K/min.

## III - RESULTS AND DISCUSSIONS

The sequence of structural phase transitions and the symmetries of the different phases of  $\text{LiKSO}_4$  are discussed in details in references [9-15]. In this work we will focus our attention to one of its reconstructive phase transition around 708 K.  $\text{LiKSO}_4$  presents a high anisotropic ionic conduction, the conductivity along the  $c$  axis being one order of magnitude higher than perpendicular to it. In general, the ionic conductivity of the mixed crystals  $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$  for  $x \leq 0.50$  is very close to that

of the pure crystal, as shown in Figure 1 for the easiest axis ( $\sigma_{33}$ ), in a temperature region around the phase transition. The data are presented for second heating runs, in order to avoid irreversibilities due to extrinsic charges and are displayed in a  $\log \sigma_{33}T$  versus  $1/T$  plot. Far away the transition region these samples show the classical Arrhenius behavior in both sides of the transition. The activation energies calculated for each case, besides the width of the thermal hystereses shown during subsequent cooling are presented in Table I. These results show a general tendency to decrease the activation energy (the thermal barrier) in the lower temperature phases and to enlarge the thermal hysteresis with increasing Rb concentration, while in the higher temperature phases the activation energy presents only a slight decrease. Near the critical region, the conductivity data show a deviation from the Arrhenius behavior. It is important to emphasize that this is an intrinsic property of the system, being independent of the heating/cooling rates used. Figure 1 presents also other interesting results. Firstly, its evident the decrease of the mean transition temperature with increasing Rb concentration. Besides, the most remarkable results are the enlarging of the transition region and the presence of multiple anomalies in the curves corresponding to the mixed crystals.



**Figure 1:** Temperature dependence of the electrical conductivity along the  $c$  axis during the second heating runs of the  $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$  crystals. The symbols with the corresponding  $x$  values are indicated in the legend.

**Table I:** Transition mean temperatures (on heating), thermal hystereses and activation energies for the mixed crystals, as functions of the Rb ion concentration ( $x$ ).

$x$	$T$ (K)	$\Delta T$ (K)	$E_a$ (eV)	
			$T \ll T_c$	$T \gg T_c$
0	708	4	1.82	1.60
0.10	706	9	1.32	1.60
0.20	679	7	1.17	1.58
0.50	638	10	1.16	1.56

The blurring of the anomaly at the phase transition is certainly ascribed to the coexistence of the low and high temperature phases in a temperature range, due to the existence of "local phase transitions" in the samples at different temperatures. Figure 1 shows that, far below and far above the phase transitions, the electrical conductivity is well described by a classical Arrhenius behavior, that is,  $\sigma_1 T = A_1 \exp(-E_{a1}/k_B T)$  and  $\sigma_2 T = A_2 \exp(-E_{a2}/k_B T)$ , where  $E_a$  is the activation energy, and the subscripts 1 and 2 denote the low and high temperature phases, respectively. For the bi-phase system, the electrical conductivity can be written as

$$\sigma^n = p \sigma_1^n + (1-p) \sigma_2^n \quad , \quad (1)$$

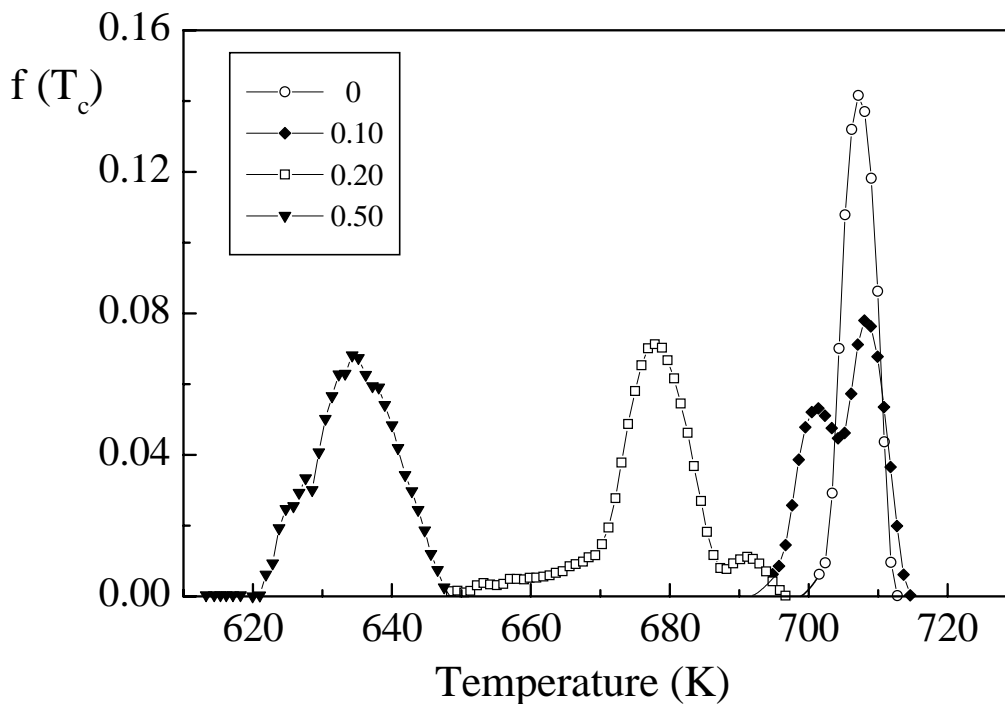
where  $p(T)$  gives the volume fraction of the low temperature phase in a given temperature  $T$ . The parameter  $n$  would be equal to 1 if the domains associated to the different phases were arranged in a parallel way with respect to the electrodes and  $n = -1$  if they were arranged in a series way. Since the domains are arranged in a random way, we can consider that  $n$  approaches to zero, and therefore,  $\sigma^n$  tends to  $1 + n \ln \sigma$ . Eq. (1) can be rewritten as

$$\ln \sigma = p \ln \sigma_1 + (1-p) \ln \sigma_2 \quad . \quad (2)$$

Eq. (2) is similar to the logarithmic mixture rule that is used to describe the dielectric behavior of polycrystalline and polyphase ceramics. [16] Now, we use this equation to obtain the volume fraction  $p(T)$  from the measured conductivity data  $\sigma(T)$ , by considering the extrapolation of the low and high Arrhenius relations for  $\sigma_1$  and  $\sigma_2$ , in the mixed regime. The critical temperature

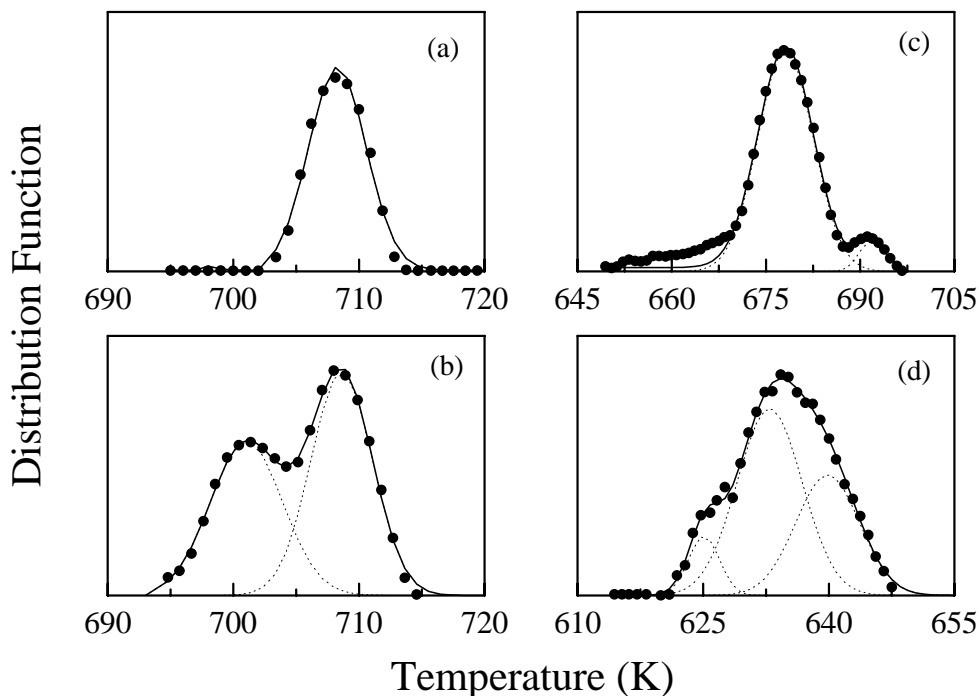
distribution function  $f(T_c)$ , which gives the fraction of the sample that undergoes the transition in a temperature interval, is simply given by the temperature derivative of  $p(T)$ . Eq. (2) also shows that we could consider an "effective" activation energy in the mixed regime, that would correspond to the weighted average of the activation energies  $E_{a1}$  and  $E_{a2}$  of the low and high temperature phases, respectively. Since  $E_{a1} > E_{a2}$ , the effective activation energy  $E_a$  decreases with increasing temperature. The decrease of  $E_a$  gives rise to the increase of the slope of the  $\ln \sigma T$  versus  $1/T$  curve, as discussed in details in references [6,17].

Figure 2 shows the functions  $f(T_c)$  obtained from the experimental conductivity data according to the above discussion for the pure and mixed compounds. Note that for the pure crystal it corresponds to a narrow peak centered at 708K. A very interesting result is shown in Fig. 3(a). This peak is perfectly fitted by a Gaussian curve, showing that the critical temperature of the "local phase transitions" follows a Gaussian distribution. The quality of the fit supports the validity of the method used to derive  $f(T_c)$  from the experimental conductivity data, and shows that, even in the case of the pure compound, the phase transition is smeared in a small temperature interval.



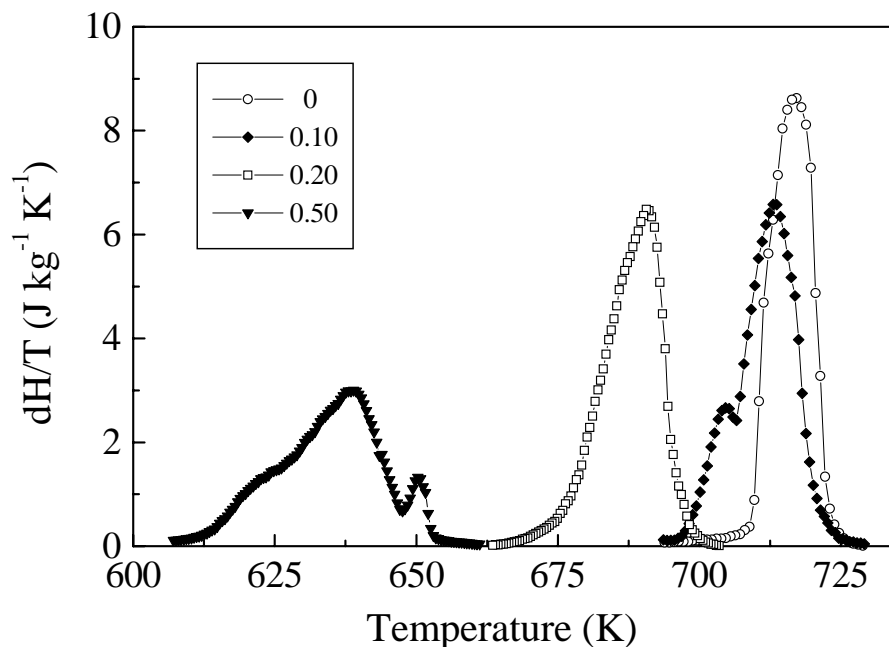
**Figure 2:** Critical temperature distribution functions derived from the conductivity data of figure 1 (see text).

In the case of the mixed compounds, the influence of the increasing Rb ion concentration is seen by (i) a decreasing of the mean transition temperature; (ii) the gradual enlarging of the phase transition interval; and (iii) the appearance of additional maxima in  $f(T_C)$ . The existence of the denoted additional anomalies in  $f(T_C)$  can be attributed to a non-uniform cluster distribution in the sample. Figure 3(b) shows that  $f(T_C)$  for the  $x = 0.10$  compound is fitted by the sum of two Gaussian curves, one of them with exactly the same parameters (temperature and width) used to fit the curve of the pure compound. This result shows that clusters of the pure compound coexist with the solid solution. The distribution function  $f(T_C)$  for the compounds with  $x = 0.20$  and  $0.50$  have also been fitted by means of a sum of Gaussian curves, but centered at lower temperatures. For all the mixed crystals, the distributions are not monomodal, which means that these systems tend to form regions with average stoichiometries around certain  $x$  values. We remark also that, since  $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$  crystals present other first order phase transitions (outside the temperature range studied here), the denoted clusters could also lead to the smearing of those transitions. [18]



**Figure 3:** Gaussian adjusts of the critical temperature distribution functions of the preceding figure (a), (b), (c) and (d) account for  $x = 0, 0.10, 0.20$  and  $0.50$ , respectively.

In order to confirm the validity of the method that allowed us to calculate the distribution of critical temperatures from the conductivity data, we present in Figure 4 the DSC endothermic data during the second heating of samples with the same compositions. The curves shown in this figure are entropic curves obtained from the enthalpic DSC measurements after baseline subtraction and division by absolute temperature and sample masses. Assuming that the entropy jump (for unit mass) during the phase transition to the high temperature phase does not change substantially for regions with different local critical temperatures (since it depends rather on the differences between the number of configurations of the two phases), the data displayed in Fig.4 have also the physical meaning of critical temperature distribution functions (after, of course, normalization to the area below each peak). The remarkable agreement between the two results displayed in Fig. 2 and Fig. 4, obtained from two substantially different experimental techniques, leads us to conclude that our method for determining the distribution of the critical temperatures from the behavior of the electrical conductivity data is consistent. The differences observed between the corresponding curves in figures 2 and 4 can be attributed to the tendency of the DSC technique to round and shift the data (higher heating rates, possible gradients and heat diffusion delay).



**Figure 4:** Entropic DSC runs, after division by the sample weights, during the second heating of the mixed crystals. The area under each curve gives the total entropy jump at the phase transition.

## V - CONCLUSIONS

The experiments carried out in  $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$  crystals ( $x \leq 0.50$ ) showed that the reconstructive phase transition is smeared in a temperature range around the mean  $T_C$ . The analysis of the conductivity data by considering the sample as formed by randomly arranged domains of the low and high temperature phases allowed us to calculate the critical temperature distribution function. In the case of the pure compound ( $x = 0$ ), it follows a Gaussian distribution, showing that the smearing of the phase transition is uniquely related to its reconstructive character. For the mixed compounds, the presence of large pure and different concentrated clusters enhances the tendency of different "local phase transitions" and, thus, leads to a larger smearing of the phase transitions. Moreover, the results obtained from the analysis of the conductivity data shows remarkable similarities with crude DSC endothermic data around the phase transitions.

## ACKNOWLEDGMENTS

Work supported by the Brazilian government agencies CNPq and FINEP. We thank A. M. Moreira for his help in the DSC measurements.

## REFERENCES

1. M. E. Lines and A. M. Glass, "Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials" (Clarendon Press, Oxford, 1977).
2. Y.Y. Li, *Solid State Comm.* **51**, 355 (1984)
3. D.R. Ventura, N.L. Speziali, and M.A. Pimenta, *Phys. Rev. B* **54**, 11869 (1996)
4. S.J. Chung and T. Hahn, *Acta Crystallogr. Sect. A* **28**, 557 (1972)
5. H. Sankaran, S.M. Sharma, and S.J. Sikka, *Solid State Commun.* **62**, 275 (1988)
6. M. A. Pimenta, S. L. A. Vieira, F. O. V. Letelier, N. L. Speziali, and M. S. S. Dantas, *Solid State Commun.* **82**, 755 (1992).
7. R. B. Griffiths, *Phys. Rev. Lett.* **23**, 17 (1969).
8. A. J. Bradley, *Phylos. Mag.* **49**, 1255 (1925).
9. N. Choudhury, S. L. Chaplot, and K. R. Rao, *Phys. Rev. B* **33**, 8607 (1986).
10. R. Cach, P. E. Tomaszewski, and J. Bornarel, *J. Phys. C* **18**, 915 (1985).
11. H. Bill, Y. Ravi Sekhar, and D. Lovy, *J. Phys. C* **21**, 2795 (1988).
12. A. J. Oliveira, F. A. Germano, J. Mendes-Filho, F. E. A. Melo, and J. E. Moreira, and *Phys. Rev. B* **38**, 12 633 (1988).
13. B. Mróz, J. A. Tuszynski, H. Kiefte, and M. J. Clouter, *J. Phys.: Condens. Matter* **1**, 5965 (1989).
14. M. A. Pimenta, P. Echegut, Y. Luspin, G. Hauret, F. Gervais, and P. Abélard, *Phys. Rev. B* **39**, 3361 (1989).
15. G. Perpétuo, M. S. S. Dantas, R. Gazzinelli, and M. A. Pimenta, *Phys. Rev. B* **45**, 5163 (1992).
16. W. D. Kingery, H. K. Bowen, and D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics* (John Wiley & Sons., Inc., N. Y., 1976), p. 720.
17. M. A. Pimenta, P. Echegut, F. Gervais, and P. Abélard, *Solid State Ionics* **28-30**, 224 (1988).
18. R. L. Moreira, P. Bourson, U. A. Leitão, A. Righi, L. C. M. Belo, and M. A. Pimenta, *Phys. Rev. B* **52**, 12 591 (1995).

### 4.3 - Phase diagram of mixed $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$ crystals

*A. Righi, A. P. Ayala and R. L. Moreira*

Departamento de Física, ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais,  
C.P. 702, 30123-970 Belo Horizonte, MG, Brazil

*P. Bourson*

Laboratoire Matériaux Optiques à Propriétés Spécifiques, C.L.O.E.S,  
Université de Metz and SUPELEC, 2 rue E. Belin, 57078 Metz, France

*P. Galez*

LAIMAN, Université de Savoie, 41 Av. de la Plaine  
BP 806 - 74016 Annecy Cedex, France

*J. L. Soubeyroux*

Laboratoire de Crystallographie, CNRS  
BP 166 - 38042 Grenoble Cedex, France

#### **Abstract**

Neutron powder thermodiffraction has been used to determine the phase diagram of  $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$  mixed crystals ( $x \leq 0.50$ ), between 50 and 800 K. We observed that, in this temperature range, these crystals undergo practically the same sequence of phase transitions as pure  $\text{LiKSO}_4$  crystal. The main effects of the presence of rubidium ions in the potassium sites are seen in the variations of the critical temperatures and in the smearing of the first order transitions. We observed the narrowing of the region of the room temperature hexagonal phase with increasing Rb concentration. Its upper limit temperature decreases, while the lower one increases, favoring the trigonal phase. The low-temperature ferroelastic phase is absent for crystals with Rb concentration higher than c.a. 0.30.

**PACS numbers:** 61.12.-q, 61.43.-j, 64.70.Kb

**Keywords:** A - disordered systems; D - phase transitions; E – neutron scattering

(\*) artigo publicado na *Solid State Communication* **107**, 193 (1998)

## I - INTRODUCTION

Pure  $\text{LiKSO}_4$  crystal undergoes at least five phase transitions from its melting point down to 10K. The highest temperature phase *I* has a hexagonal symmetry belonging to the space group  $\text{P6}_3/\text{mmc}$  ( $\text{D}_{6h}^4$ ), and is characterized by a complete orientational disorder of sulfate groups. [1] Below 708K, the crystal presents a structural phase *II*, with symmetry certainly lower than hexagonal. Some authors proposed an orthorhombic structure belonging to the space group  $\text{Pnma}$  ( $\text{D}_{2h}^{16}$ ). [2,3] Other authors suggested an incommensurate structure between 940 and 743K, and a modulated superstructure in the temperature range 743-711K. [1, 4]

The room-temperature phase *III* of  $\text{LiKSO}_4$  has also a hexagonal structure belonging to the space group  $\text{P6}_3$  ( $\text{C}_6^6$ ), with two molecular formulae per unit cell. [5,6] This phase is pyroelectric and presents optical activity along the *c* hexagonal axis.[7] At about 205K, it presents a first order transition to a phase *IV*, with a trigonal symmetry  $\text{P31c}$  ( $\text{C}_{3v}^4$ ). [7,8] Continuing the cooling process, the crystal undergoes another first order transition around 190K to a monoclinic symmetry *V*, of the space group  $\text{Cc}$  ( $\text{C}_s^4$ ). [9, 10] Raman spectroscopy and dielectric measurements showed undoubtedly the existence of another phase transition at about 20K to a phase *VI*, [11] whose symmetry has not yet been established.

In recent years we started a systematic study of mixed  $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$  crystals by different experimental techniques, in order to investigate the effect of the random distribution of the Rb substitutional cation on the sequence of phase transitions of the pure  $\text{LiKSO}_4$  compound. Low temperature Raman and birefringence investigations suggested that the presence of the Rb ion introduces a local distortion in the crystalline structure, without destroying the long-range order. [12,13] Moreover, these studies showed that, below the room temperature, the mixed crystals present phase transition sequences analogous to that of the pure compound. In our recent work, electrical-conductivity and calorimetric measurements at high temperatures, showed the smearing of the reconstructive hexagonal-orthorhombic phase transition of these crystals, due to the occurrence of different non-uniform local transitions. [14] This effect was attributed to the presence of the clusters with different Rb concentration. Such clusters could also lead to the smearing of other first order phase transitions presented by these crystals.

The mixed crystals  $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$  ( $x \leq 0.50$ ) are now investigated by neutron powder diffraction technique. The goal of the present work is to present the phase diagram of this system

in the temperature interval ranging from 50 to 800K. We analyze the possible symmetries of the observed phases and the hysteretic effects upon them.

## II - EXPERIMENTAL

The single crystals  $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$  were grown by the slow evaporation method from aqueous solutions containing the salts  $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  and  $\text{Rb}_2\text{SO}_4$  in appropriated molar ratios yielding to  $x = 0.10$ ,  $0.20$  and  $0.50$ . The mixed crystals with low Rb concentration ( $x \leq 0.20$ ) were obtained in form of hexagonal prisms with typical dimensions of about  $15 \times 10 \times 10 \text{ mm}^3$ . For  $x = 0.50$ , the sample morphology was of the hexagonal-rod type with relatively small dimensions. The optical quality of the samples was checked under microscope using polarized light. X-ray fluorescence analysis confirmed that the Rb concentration in the crystals was the same as in the solutions.

Neutron diffraction patterns were recorded on the DN5 diffractometer of the Siloé reactor at CEN - Grenoble. Data were collected at intervals of 5K for a wavelength  $\lambda=1.339\text{\AA}$ . The powders of the crystals  $x = 0.10$ ,  $0.20$  and  $0.50$  were enclosed in cylindrical vanadium containers with 10 mm in diameter. The samples were first cooled down to 50 K using a closed-cycle cryostat at a rate of 2K/min. The measurements were made between 50 and 290K. After, the samples were heated from 330K up to 800K, in a conventional furnace, at a rate of about 5K/min.

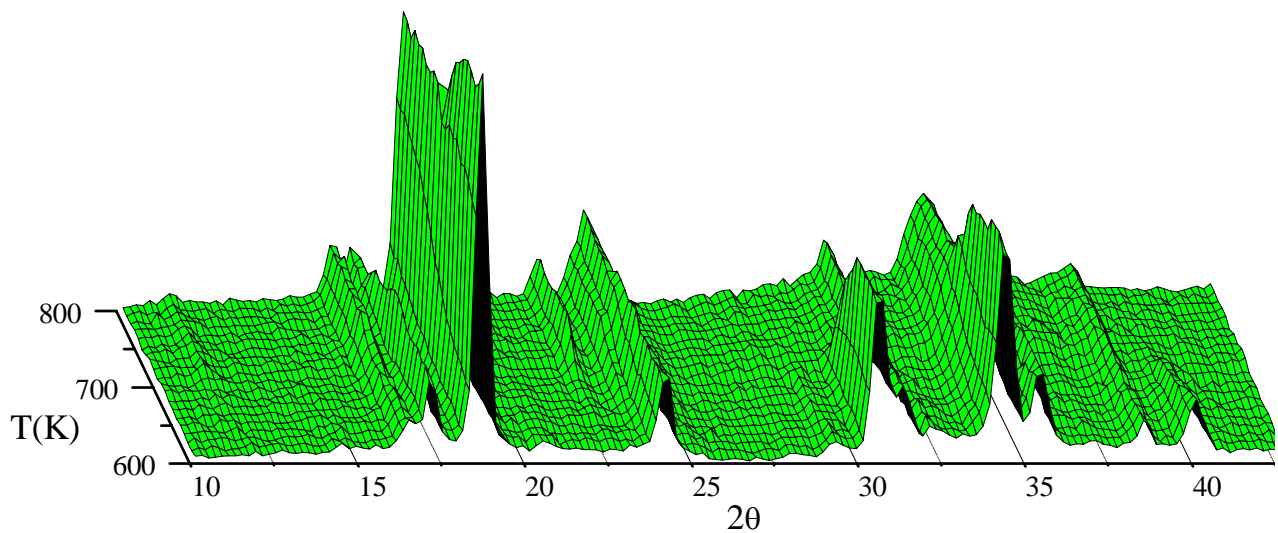
## III - RESULTS AND DISCUSSIONS

Neutron powder diffraction of the mixed  $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$  crystals has been performed between 50 and 800K, for  $x = 0.10$ ,  $0.20$  and  $0.50$ . A typical three-dimensional thermodiffractogram for the  $x = 0.10$  crystal in the temperature range 600 to 800K, on heating, is illustrated in Figure 1. This figure shows clearly the appearance and/or disappearance of Bragg peaks accompanying the *II-III* phase transition, which is analogous to that of pure  $\text{LiKSO}_4$  crystal.

In order to determine the evolution of the different phases with temperature we calculate the intensity of Bragg reflections, assuming pseudo-Voigt lineshapes. Some peaks exhibit important changes in the whole temperature interval. In our studies, we choose to use the  $(111)_H$

and  $(110)_\text{H}$  Bragg peaks, due to their high intensities and larger variations during the phase transitions. The symbol H is used to indicate that the indexation of the Bragg peaks follows that of the room temperature hexagonal phase *III* of  $\text{LiKSO}_4$ .

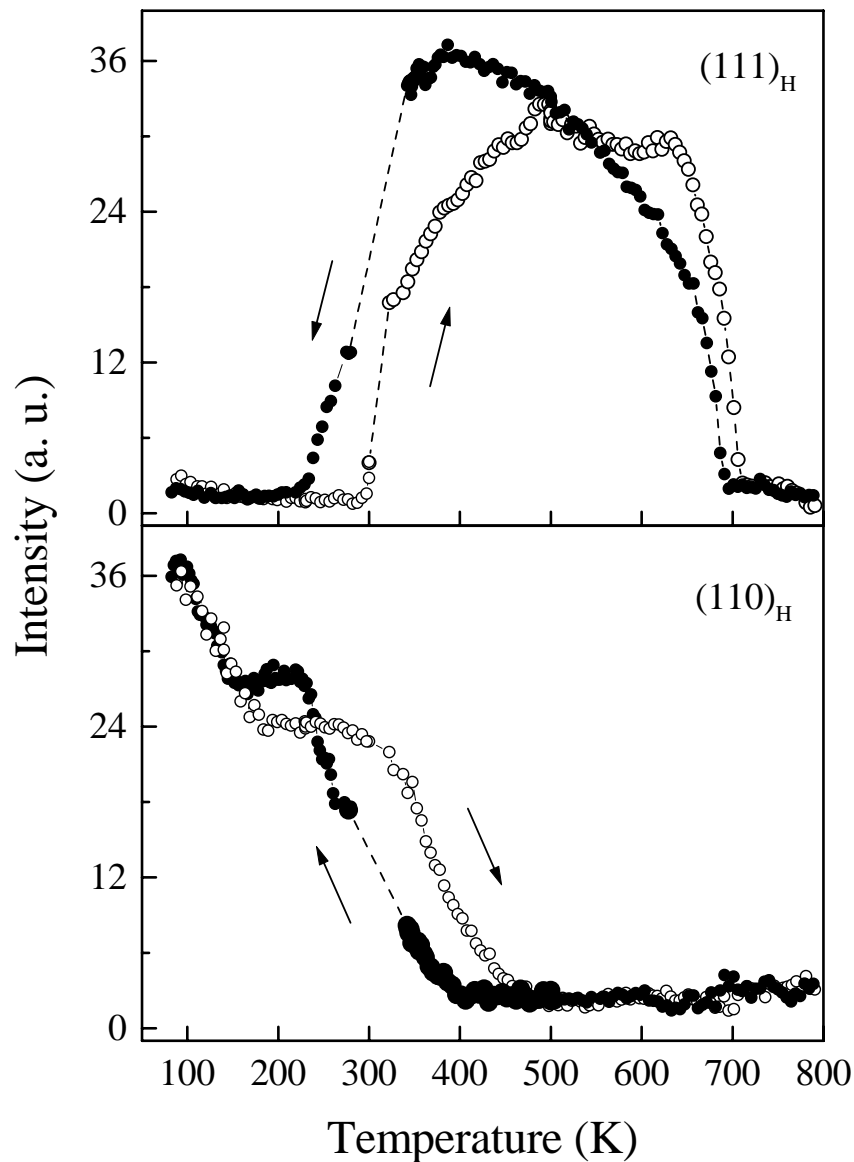
Figure 2 shows the temperature dependence of the intensity of the  $(111)_\text{H}$  and  $(110)_\text{H}$  reflections for the  $x=0.10$  crystal on heating (open circles) and on cooling (solid circles). We observe that the high-temperature phase transition *II-III* is denoted by an important increasing of the  $(111)_\text{H}$  peak intensity, just below 700K. Conversely, the intensity of  $(110)_\text{H}$  peak does not change at this transition. Continuing the cooling, the hexagonal-trigonal transition is seen around 250K by the decreasing of the intensity of the  $(111)_\text{H}$  peak and by the enhancing of the  $(110)_\text{H}$  peak. Below 145K, the  $(110)_\text{H}$  peak intensity increases again, as a consequence of the *IV-V* transition. The observed behaviors of these peaks follow those of the pure crystal  $\text{LiKSO}_4$  in the literature. In particular, our results are compatible with those of Bhakay-Tamhane *et al.*, [15] who studied the temperature dependence of the intensity of the  $(111)$  and  $(112)$  peaks for the pure crystal, below room temperature. Figure 2 allows also to estimate the thermal hystereses of the phase transitions.



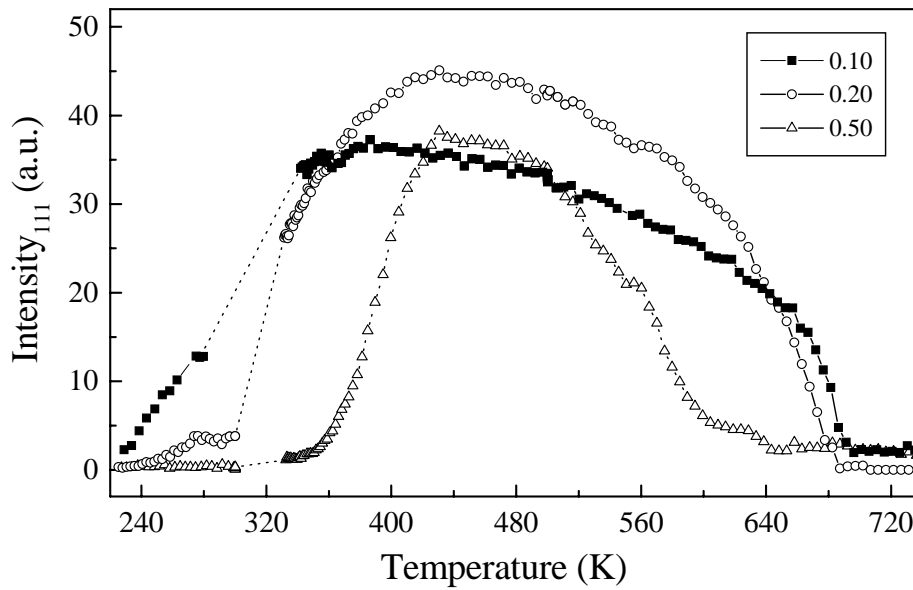
**Figure 1:** Neutron thermodiffractogram of the  $x = 0.10$  mixed crystal on heating.

Similar behavior of the Bragg peaks was observed for all the crystals with different Rb concentrations, although at different critical temperatures. The main differences were the absence of the signature of the *IV-V* transition for the crystal with  $x = 0.50$  and the enlargement of the phase coexistence intervals, around each transition. The above features around the *II-III* and *III-IV* transitions are illustrated in Figure 3, which shows the temperature dependence of the

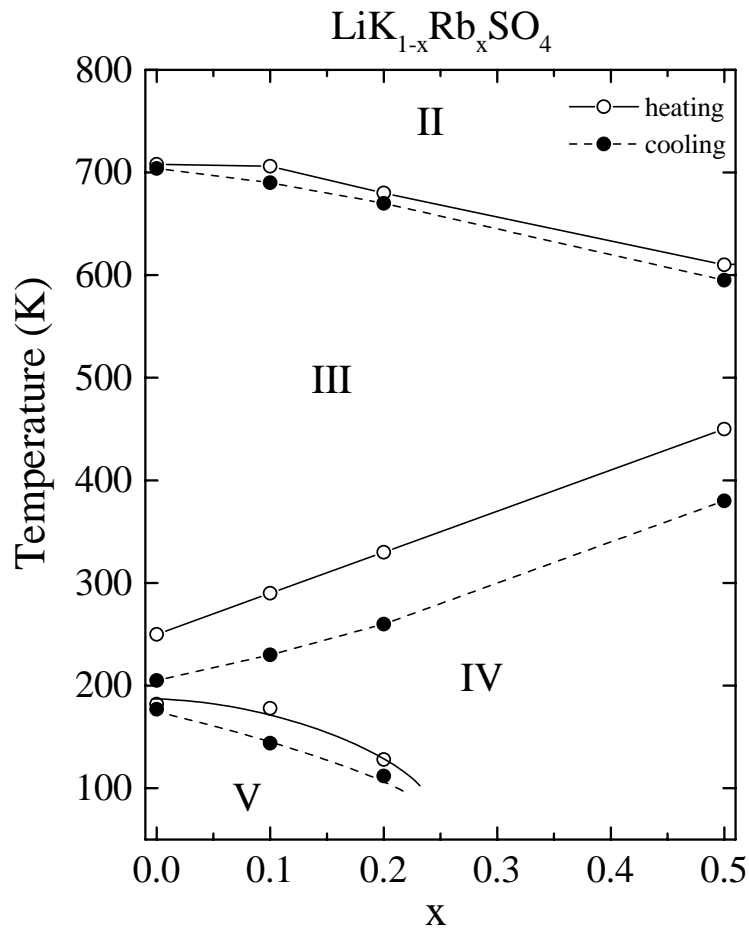
intensity of the  $(111)_H$  peak, for different Rb concentrations, on cooling. As we have already pointed out, this peak is very intense into the hexagonal phase *III*, showing with its variations both, the *II-III* and *III-IV* transitions. Note the relatively low slopes of the curves presented in Figure 3, which is directly linked to the smeared character of these transitions. Besides we observe the narrowing of the region of hexagonal symmetry and increasing trigonal phase stabilization for increasing Rb concentration.



**Figure 2:** Temperature dependence of the  $(111)_H$  and  $(110)_H$  Bragg peak intensities for the  $x = 0.10$  mixed crystal, on the heating and cooling. The dashed lines are guides for the eyes.



**Figure 3:** Temperature dependence of the  $(111)_H$  Bragg peak intensity, during the cooling, for the mixed crystals with  $x = 0.10, 0.20$  and  $0.50$ . The dashed lines are guides for the eyes.



**Figure 4:** Proposed phase diagram for the  $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$  mixed crystals, on the heating and cooling.

The analysis of the peak intensity variations for the different crystals allows us to propose the phase diagram for the  $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$  system ( $x \leq 0.50$ ), presented in Figure 4, on heating (open circles and solid lines) and on cooling (solid circles and dashed lines). The critical temperatures have been determined from the average over the temperatures where the strongest Bragg peaks change (at least 15 lines).\* As a whole, this phase diagram summarizes the results of our diffraction patterns. In particular, we show that the crystals with  $x$  lower than c.a. 0.15 present an average hexagonal symmetry at room temperature analogous to that of pure  $\text{LiKSO}_4$ , while the crystals with greater than c.a. 0.30 belongs to a trigonal symmetry at room temperature, corresponding to the low-temperature phase *IV* of  $\text{LiKSO}_4$ . These results are in agreement with our previous Raman studies. [12, 13] Owing to the high metastability interval of the *III-IV* transition, crystals with  $x$  ranging from 0.20 to 0.30 could present either phase *III* or phase *IV* (or a mixture of both), depending on the sample thermal history.

The proposed phase diagram shows that the *II-III* and *IV-V* transitions are shifted to lower temperatures with increasing of Rb ion concentration. The opposite is seen in the *III-IV* trigonal transition, whose critical temperature increases with Rb ion concentration. In the case of crystals with  $x$  greater than c.a. 0.30, we note the absence of the ferroelastic transition in the low temperature region. It is interesting to observe that the presence of Rb ion stabilizes the trigonal structure in a very large temperature interval, which could be a consequence of the trigonal lattice distortion introduced by the Rb ion. [12]

#### IV - CONCLUSIONS

Neutron powder thermodiffractometry performed in  $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$  allowed us to determine the phase diagram of this system between 50 and 800K, for  $x$  ranging from 0 to 0.50. The mixed crystals present the same sequence of phase transitions as pure  $\text{LiKSO}_4$  crystal. The critical temperatures are shifted and the more stressing effect is the stabilization of the trigonal phase with increasing Rb ion concentration. The low temperature ferroelastic phase is suppressed for high Rb concentrations ( $x \geq 0.30$ ). The results show also the smearing of the first order phase transitions, due to the existence of different local critical temperatures.

---

\* As temperaturas críticas foram obtidas sobre uma média das temperaturas, onde a derivada da dependência térmica das intensidades de vários picos de Bragg apresentam um valor máximo.

## Acknowledgments

We thank Dr. I. Luk'yanchuk for helpful discussions. This work has been partially supported by the Brazilian agencies CNPq and FAPEMIG.

## REFERENCES

1. Y. Y. Li, *Solid State Commun.* **51**, 355 (1984)
2. J. Chung and T. Hahn, *Acta Cryst. A* **28**, 557 (1972)
3. H. Sankaran, S. M. Sharma and S. K. Sikka, *Solid State Commun.* **66**, 7 (1988)
4. D. R. Ventura, N. L. Speziali and M. A. Pimenta, *Phys. Rev B* **54**, 11869 (1996)
5. A. J. Bradley, *Philos. Mag.* **49**, 1225 (1925)
6. H. Schulz, U. Zucker and R. Frech, *Acta Cryst. B* **41**, 21 (1985)
7. P. L. Zhang, Q. W. Yan and J. X. Boucherle, *Acta Cryst. B* **43**, 147 (1987)
8. M. L. Bansal, S. K. Deb, A. P. Roy, and V. C. Sahni, *Solid State Commun.* **36**, 1047 (1985)
9. W. Kleemann, F. G. Shafer and A. S. Chaves, *Solid State Commun.* **64**, 189 (1986)
10. S. Bhakay-Tamhane, A. Sequeira and R. Chidambaram, *Phase Transitions* **35**, 75 (1991)
11. J. Mendes Filho, J. E. Moreira, F. E. A. Melo, F. A. Germano and A. S. B. Sombra, *Solid State Commun.* **60**, 189 (1986)
12. R. L. Moreira, P. Bourson, U. A. Leitão, A. Righi, L. C. M. Belo and M. A. Pimenta, *Phys. Rev. B* **52**, 12591 (1995)
13. R. L. Moreira, A. Righi, P. Bourson, U. A. Leitão and M. A. Pimenta, *Ferroelectrics* **184**, 289 (1996)
14. A. Righi, P. Bourson, M. A. Pimenta and R. L. Moreira, *Phys. Rev. B* **56**, 10722 (1997)
15. S. Bhakay-Tamhane, A. Sequeira and R. Chidambaram, *Ferroelectrics* **69**, 241 (1986)

#### 4.4 - The structural Phase Transitions in $\text{LiK}_{0.50}\text{Rb}_{0.50}\text{SO}_4$ Mixed Crystal (\*)

*A. Righi, P. Bourson<sup>1</sup>, A. P. Ayala, M. A. Pimenta and R. L. Moreira*

Departamento de Física - ICEX - UFMG  
C.P. 702, 30123-970 - Belo Horizonte - MG - Brazil

<sup>1</sup> Laboratoire MOPS - SUPELEC et Université de Metz  
2, rue E. Belin, 57078 - Metz Cedex 3 - France

##### **Abstract**

The structural phase transitions of the  $\text{LiK}_{0.50}\text{Rb}_{0.50}\text{SO}_4$  mixed crystal were investigated by Raman spectroscopy and neutron powder diffraction up to 800K. The results show two first order structural transitions, quite analogous to the transitions in  $\text{LiKSO}_4$ . Raman spectra and diffraction profiles were compatible with average symmetries  $C_{3v}^4$ ,  $C_6^6$  and  $D_{2h}^{16}$  for the three observed phases, for increasing temperature. The transitions, both reconstructive, are smeared over large temperature intervals, leading to the coexistence of Raman bands and neutron peaks of the different phases and to anomalous behavior of the lattice parameters into these intervals. In the hexagonal phase, the cell volume presents a hysteretic behavior depending on the sample thermal history. Raman spectra of the orthorhombic phase shows the high rotational disorder of the  $\text{SO}_4$  ions, associated with the high Li positional disorder in this high conducting phase.

**KEYWORDS:** neutron diffraction, Raman scattering, solid-solid transitions, solid solution

(\*) artigo aceito para publicação no *Journal of the Physical Society of Japan* **67**, xxx (1998)

## 1. INTRODUCTION

Interest in compounds of the  $\text{LiASO}_4$  family, where **A** is an alkali cation (**A** = Li, Na, K, Rb or Cs), arises from their very different sequences of structural phase transitions (SPT). The variety of phase transitions is closely related with the possible reorientations and rotations of  $\text{SO}_4$  tetrahedra, accompanied by small cation displacements. Most of these compounds can be described into a framework consisting of six-membered rings of alternating  $\text{SO}_4$  and  $\text{LiO}_4$  tetrahedra. The tetrahedra generally form an ordered arrangement of the stuffed-tridymite type in which the apices of two adjacent tetrahedra point into opposite directions.

Lithium potassium sulfate ( $\text{LiKSO}_4$ ) is the compound of this family, which exhibits the largest number of phase transitions. The room-temperature phase has a hexagonal symmetry of the tridymite type belonging to the space group  $C_6^6$  ( $P6_3$ ;  $Z=2$ ). [1, 2] The highest temperature phase has also a hexagonal structure belonging to the space group  $D_{6h}^4$  ( $P6_3/mmc$ ;  $Z=2$ ). [3] There remains a controversy about the symmetry of the phase between 708 and 940K. Some authors suggest an orthorhombic structure belonging to the space group  $D_{2h}^{16}$  ( $Pnma$ ;  $Z=4$ ). [4, 5] Y. Y. Li [3] proposed a 3-q incommensurate phase between 940 and 743K, and a commensurate superstructure below 743K, where Ventura *et al.* [6] suggested a 1-q incommensurate structure with average symmetry belonging to the  $Pnma$  space group.

Below the room temperature,  $\text{LiKSO}_4$  undergoes still at least three phase transitions at about 205, 190 and 20K, on cooling. It firstly transforms into a trigonal structure of the space group  $C_{3v}^4$  ( $P31c$ ;  $Z=2$ ) [7] and after into a monoclinic structure of the space group  $C_s^4$  ( $Cc$ ;  $Z=4$ ). [8, 9] This phase presents three kinds of the ferroelastic domains oriented at  $120^\circ$  each other. At still lower temperatures, the existence of a different structural phase has been evidenced by Raman spectroscopy and dielectric studies, but its symmetry has not yet been established. [10]

Another very interesting crystal of the family is lithium rubidium sulfate ( $\text{LiRbSO}_4$ ), which shows a complicate sequence of phase transitions between 439 and 477K. It belongs to the monoclinic space group  $C_{2h}^5$  ( $P112_1/n$ ;  $Z=4$ ) at room temperature [11] and to the orthorhombic space group  $D_{2h}^{16}$  ( $Pmnc$ ;  $Z = 4$ ) above 477K. [12] Between these two phases,  $\text{LiRbSO}_4$  exhibits a sequence of modulated structures, in which the wave vector passes through different incommensurate ( $\frac{q}{c^*} = \frac{2}{5} - \delta$ ), followed by commensurate ( $\frac{q}{c^*} = \frac{1}{2}$  and  $\frac{2}{5}$ ) values, on cooling. [13]

This latest phase is ferroelectric. Under application of an electric field, another ferroelectric phase is induced with a modulation wave vector  $\frac{q}{c^*} = \frac{3}{7}$ . [14] At our knowledge, there is no report on the literature claiming for any low temperature phase transition for this crystal.

The other members of the family  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{LiNaSO}_4$ ,  $\text{LiCsSO}_4$  show relatively simplest phase transition sequences. In fact, each of them undergoes only one SPT. [15 – 17] It is noteworthy that  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  and  $\text{LiNaSO}_4$  are superionic conductors at high temperatures.

The richest phase transition sequences of  $\text{LiKSO}_4$  and  $\text{LiRbSO}_4$  and the proximity of the ionic radii of  $\text{K}^+$  (1.38Å) and  $\text{Rb}^+$  (1.52Å) lead us to search for mixed compounds of the type  $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$ . Our investigations show that these materials form solid solutions, at least for  $x \leq 0.50$ . Thus, we started systematic investigations of the mixed system by different experimental techniques. Raman spectroscopy and birefringence studies carried out at low temperatures showed that for  $x < 0.50$  this system undergoes similar sequences of SPT as those of the pure crystal. [18] The alleatory presence of rubidium ions in potassium sites changes the transition temperatures, i.e. the hexagonal-trigonal transition is shifted to higher temperature values and the ferroelastic transition to lower ones with increasing Rb concentration. The crystal  $x=0.50$  did not show any phase transition in the low-temperature region between 80 and 300K.

On the other hand, electrical conductivity and calorimetric studies around the high temperature reconstructive STP of  $\text{LiKSO}_4$  ( $C_6^6$  to  $D_{2h}^{16}$ ) showed the smearing of this transition in pure and mixed crystals ( $x \leq 0.50$ ) and indicate the existence of clusters with different Rb concentrations in the mixed crystals. [19] In a very recent communication, [20] the whole phase diagram of this system has been proposed from neutron powder thermodiffractometric data, for  $x$  ranging from 0 to 0.50, in the temperature interval 50 to 800K. Besides the absence of low-temperature SPT for  $x \geq 0.30$ , the results show also the stabilization of the trigonal phase over a larger temperature interval and the progressive narrowing of the region with  $C_6$  structure, with increasing Rb concentration.

In this paper, we present now a detailed study of the mixed crystal  $\text{LiK}_{0.50}\text{Rb}_{0.50}\text{SO}_4$  by means of Raman spectroscopic and neutron powder diffraction data at high temperatures. Our aim is to investigate the SPT presented by this crystal and to confirm the symmetries of the observed phases. This work completes our previous low-temperature Raman study of this crystal, which showed its average trigonal symmetry below room temperature. [18] The temperature variations of  $a$  and  $c$  lattice parameters are also presented and discussed.

## 2. EXPERIMENTAL

Single crystals of  $\text{LiK}_{0.50}\text{Rb}_{0.50}\text{SO}_4$  were grown by slow evaporation of saturated aqueous solutions containing the salts  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  and  $\text{Rb}_2\text{SO}_4$  in the molar ratios 1.0; 0.50; 0.50. Crystals presented hexagonal-rod type with dimensions of about  $2 \times 2 \times 5 \text{ mm}^3$ , allowing direct identification of the  $c$  axis. The  $a$  axis is perpendicular to the  $c$  axis and parallel to a natural face of the crystal. The Rb average concentration was determined by X-ray fluorescence technique (Phillips PW 2400) as  $0.492 \pm 0.013$ .

For the Raman experiments, samples were cut from regions of good optical quality and polished. The Raman spectra were obtained from 300 to 800K using a triple monochromator spectrometer (DILOR XY) equipped with a gold multi-array detector. The laser wavelength was 514.5nm with an exciting power of about 200mW. Neutron diffraction patterns were recorded on the DN5 diffractometer of the Siloe reactor at CEN-Grenoble. The sample powders were enclosed in a cylindrical vanadium container and mounted in a conventional furnace. Data were collected at intervals of 5K for a wavelength  $\lambda = 1.339\text{\AA}$ , in the angular range  $2\theta = 10^\circ$  to  $80^\circ$ . The measurements were made between 330 to 800K at a rate of about 5K/min. The diffraction patterns were analyzed using the SIMPRO [21] program, assuming pseudo-Voigt line shapes.

## 3. RESULTS AND DISCUSSIONS

### 3.1. Raman study

As mentioned above  $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$  mixed crystals have been previously investigated by Raman spectroscopy below room temperature, for  $x \leq 0.50$ . [18] It was observed that Raman spectra of these materials are very similar to those of the pure compound  $\text{LiKSO}_4$ , showing that the presence of rubidium ions at the potassium sites introduces local distortions in the structure without destroying the long-range order. Therefore, as we did in that work, we will apply the group theory predictions for the vibrational spectra of  $\text{LiKSO}_4$  in order to analyze the changes of the Raman spectra of the mixed compound  $x = 0.50$  in the present work.

In order to facilitate the analysis of the Raman results we show in Table I the number and attributions of the Raman-active modes belonging to each irreducible representation for three phases (trigonal, hexagonal and orthorhombic) of  $\text{LiKSO}_4$ . The choice of these symmetries will

turn clear after the presentation of our data. Table I shows also the non-zero Raman tensor elements associated to each irreducible representation. The internal modes  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$ ,  $\nu_4$  correspond respectively to the symmetrical stretching, symmetrical bending, asymmetrical stretching and asymmetrical bending of the  $\text{SO}_4^{2-}$  tetrahedra.

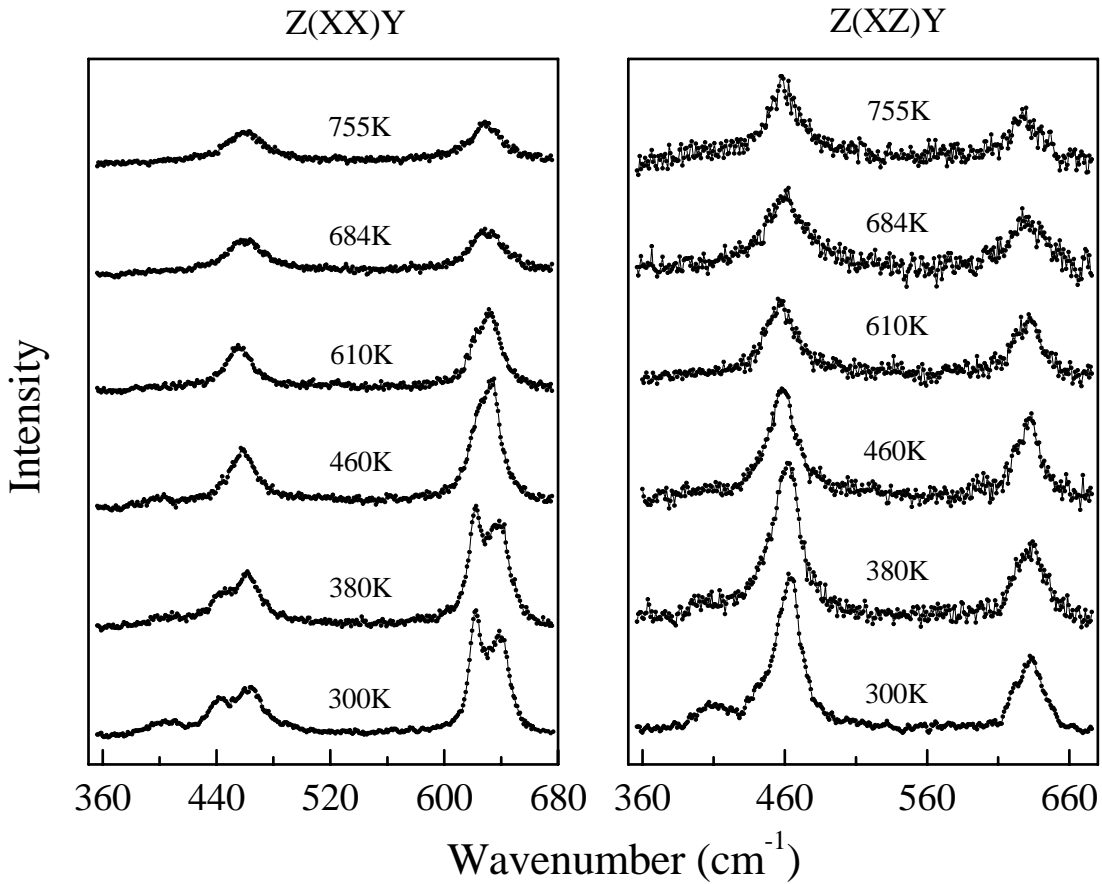
**Table I:** Raman-active modes for the trigonal, hexagonal and orthorhombic symmetries of  $\text{LiKSO}_4$  crystal.

Attribution	→							Number of Raman modes	Non-zero Raman tensor elements
		$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	$\nu_4$	Ext	Lib		
Trigonal $\text{C}_{3v}$ (3m)	$A_1$	1	0	1	1	2	1	6	xx, yy, zz
	E	0	2	2	2	5	2	13	xx, yy, xy, xz, yz
Hexagonal $\text{C}_6$ (6)	A	1	0	1	1	2	1	6	xx, yy, zz
	$E_1$	0	1	1	1	2	1	6	xz, yz
	$E_2$	0	1	1	1	3	1	7	xx, yy, xy
Orthorhombic $\text{D}_{2h}$ (mmm)	$A_g$	1	1	2	2	6	1	13	xx, yy, zz
	$B_{1g}$	0	1	1	1	3	2	8	xy
	$B_{2g}$	0	1	1	1	3	2	8	xz
	$B_{3g}$	1	1	2	2	6	1	13	yz

Let us now present our Raman results of the crystal  $x = 0.50$  in the high temperature region from 300 to 800K. All spectra were previously corrected by the Bose factor  $(n(\omega) + 1)$ . The temperature evolutions of the Raman spectra in the  $z(xx)y$  and  $z(xz)y$  configurations between 360 and 680  $\text{cm}^{-1}$  are shown in Figure 1. This spectral region corresponds to the external modes associated to the lithium ions and to the bending modes of  $\text{SO}_4^{2-}$  tetrahedra. These spectra show clearly the occurrence of a SPT between 380 and 480K and give some evidence for a second SPT between 610 and 684K, whose existence will be confirmed below.

The similarity of the spectra of this mixed compound with pure  $\text{LiKSO}_4$  allows us to make a direct proposition for the observed structural phases. We investigate first the low and intermediate phases. Figure 2 shows a comparison between the Raman spectra performed in the  $z(xx)y$  and  $y(zz)x$  configurations, for the low (300K) and intermediate (460K) phases. The low temperature spectra look like those of the trigonal  $\text{C}_{3v}$  phase of  $\text{LiKSO}_4$  (as already pointed out in reference 18). By its turn, the intermediate temperature ones look like those of the hexagonal  $\text{C}_6$  structure of the pure crystal. Thus, we use the mode assignment of Table I to index the modes

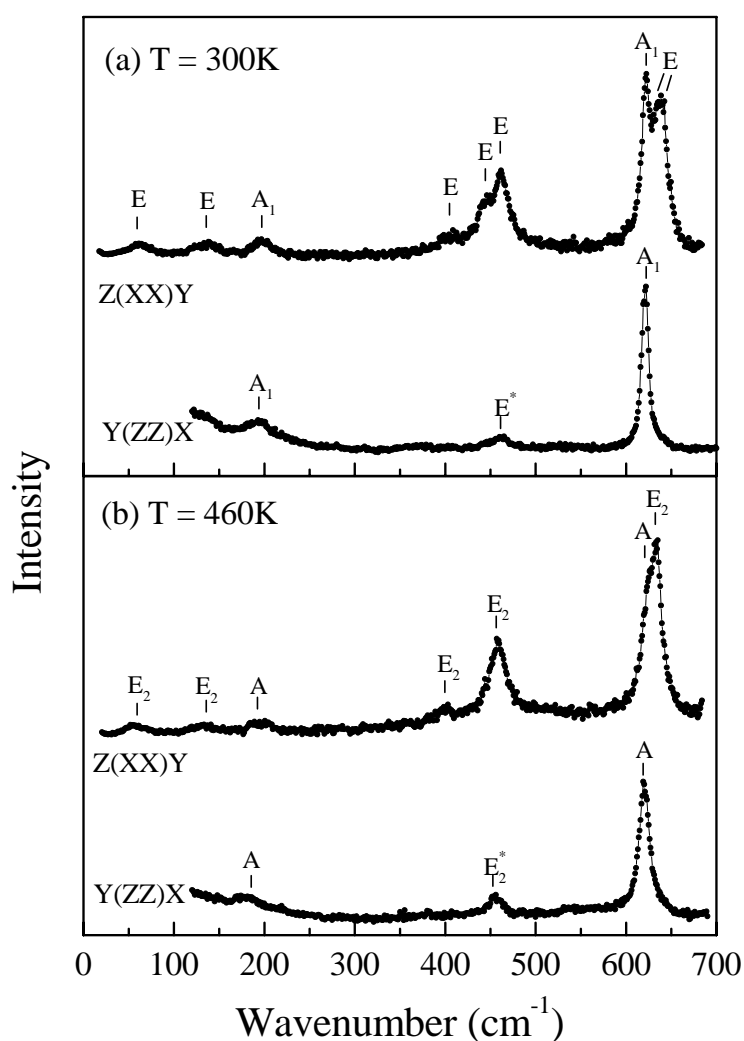
of Figure 2. Concerning the low temperature spectra, only the  $A_1$  modes should appear in the  $y(\text{zz})x$  geometry, while both  $A_1$  and  $E$  modes should be seen in the  $z(\text{xx})y$  geometry. In the case of hexagonal phase, the active modes belonging to the  $A$  and  $E_2$  irreducible representations are expected to appear in the  $z(\text{xx})y$  geometry and, only the  $A$  modes in the  $y(\text{zz})x$  geometry. In fact, the  $y(\text{zz})x$  configuration shows also some bands around  $460 \text{ cm}^{-1}$  for both phases (trigonal  $E$  or hexagonal  $E_2$ , after the case), which are likely due to polarization leaks. Reporting to the ample literature of Raman investigations of  $\text{LiKSO}_4$  [7, 10, 22-25], we note that the mixed crystal presents the same features as the pure one.



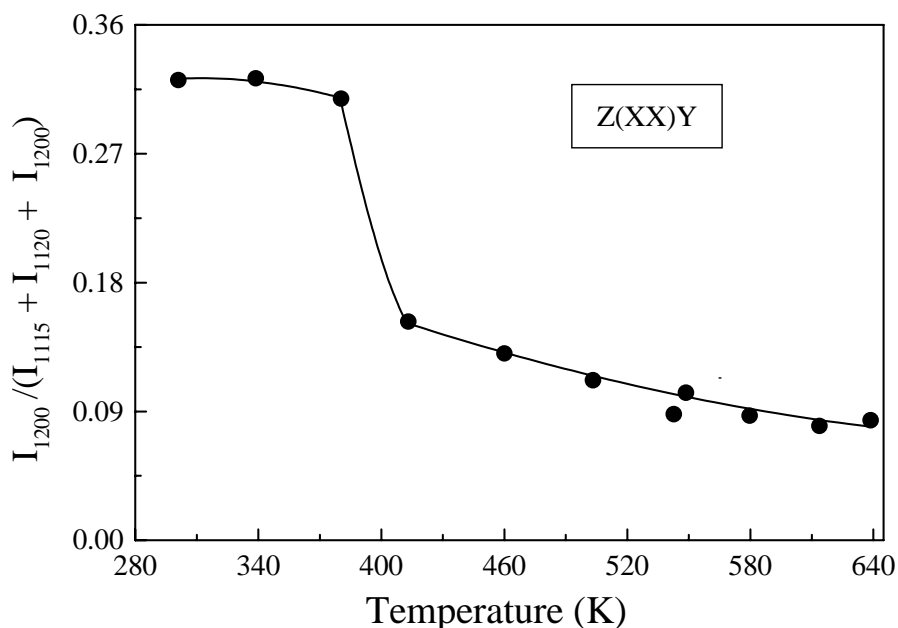
**Figure 1:** Temperature evolution of the Raman spectra between  $360$  and  $680 \text{ cm}^{-1}$  in  $z(\text{xx})y$  and  $z(\text{xz})y$  configurations. All spectra were divided by the Bose factor  $(n(\omega) + 1)$ .

The trigonal-hexagonal transition is assigned by changes in various bands. In the low frequency region, the external  $E$  modes located at  $52$  (TO) and  $61$  (LO)  $\text{cm}^{-1}$  merge in the non-polar  $E_2$  mode ( $61 \text{ cm}^{-1}$ ) of this hexagonal symmetry. The same behavior is observed in the regions of the external mode located at about  $450 \text{ cm}^{-1}$  and the  $\nu_4$  mode around  $640 \text{ cm}^{-1}$  (see Figure 2,  $z(\text{xx})y$  configuration); the disappearing of a mode at  $441 \text{ cm}^{-1}$  is clearly seen, while the

vanishing of the  $\nu_4$  mode at  $636\text{ cm}^{-1}$  is seen only after peak deconvolution. Another feature of this transition is the relative intensity changes of the  $\nu_3$  asymmetrical stretching modes of  $\text{SO}_4^{2-}$  tetrahedra. In Figure 3, we show the temperature dependence of the relative intensity of the longitudinal mode ( $1200\text{ cm}^{-1}$ ) taken into account the total intensity of the three asymmetrical stretching modes, in the  $z(xx)y$  configuration, on heating. In the hexagonal phase, the  $1200\text{ cm}^{-1}$  mode becomes much less intense than its counterparts ( $1115$  and  $1120\text{ cm}^{-1}$ ), similarly to what is observed for the pure crystal. [18] Thus, the relatively abrupt change in the curve of Figure 3 is a good mark for the trigonal-hexagonal transition.



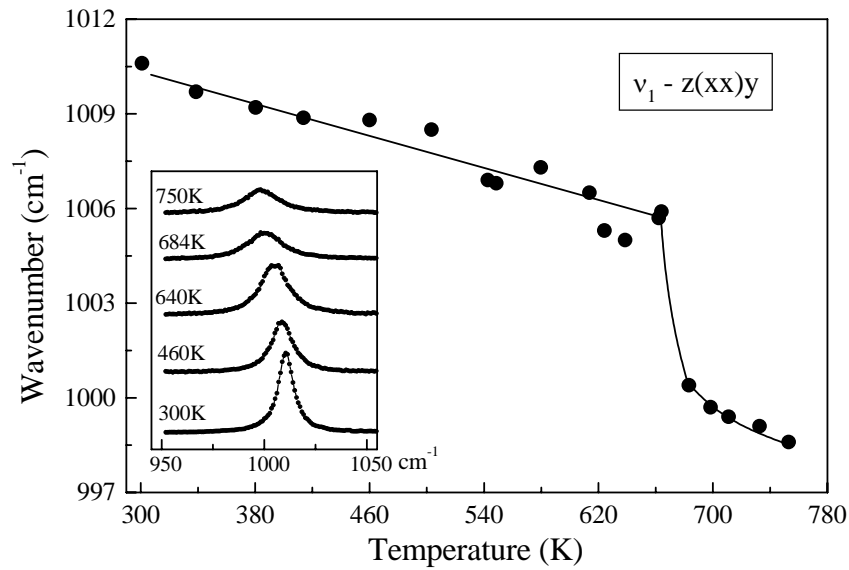
**Figure 2:** Raman spectra of (a) trigonal (300K) and (b) hexagonal (460K) phases in  $z(xx)y$  and  $z(xz)y$  configurations, allowing identification of the modes symmetries. \* denote modes appearing due to sample misorientation.



**Figure 3:** Temperature change of the relative intensity of the  $\nu_3$  asymmetrical stretching mode at  $1200 \text{ cm}^{-1}$  in the  $z(xx)y$  configuration. The intensity has been normalized by the total intensity of the three  $\nu_3$  modes.

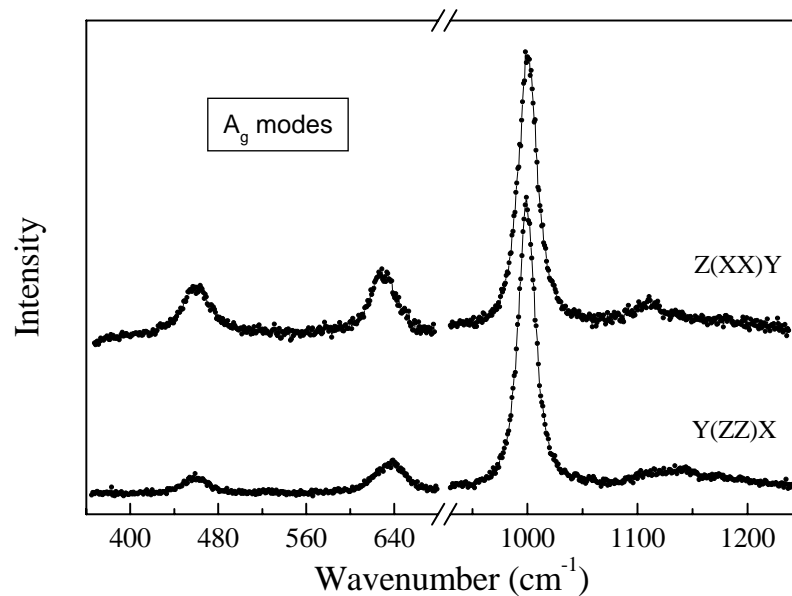
At higher temperatures, the second SPT is characterized by an important change in the frequency of the symmetrical stretching mode (around  $1000 \text{ cm}^{-1}$ ), shown in Figure 4. The Raman spectra in this region, for some chosen temperatures, are shown in the inset of this figure. The frequency of this mode decreases slightly with temperature until  $640 \text{ K}$ , decreasing abruptly at the transition. Above the phase transition, it decreases again. Note that this mode is well behaved around the trigonal-hexagonal SPT. It is important to comment the observed line width broadening of all modes, which is intimately related to the higher disorder of this phase (see Figure 1). In fact, as we showed in reference 18,  $\text{LiK}_{0.50}\text{Rb}_{0.50}\text{SO}_4$  presents also a higher electrical conductivity in this high temperature phase, owing to the  $\text{Li}^+$  conduction. The conductivity values are of the same order of those of  $\text{LiKSO}_4$  above its quasi-superionic SPT. Then, we assume naturally an average orthorhombic symmetry of  $D_{2h}$  type for the high-temperature phase of our mixed crystal. Figure 5 presents the Raman spectra in the configurations  $z(xx)y$  and  $y(zz)x$  in the high temperature phase ( $684 \text{ K}$ ). Comparing these spectra, we note the presence of the same number of the modes, belonging to the  $A_g$  irreducible representation of the  $D_{2h}$  group, confirming our group theory predictions. A detailed study of the bands into the orthorhombic phase is a difficult task, due to their relative weak intensities and large linewidths. A last remark about the Raman experiments concerns the scattering geometries

used. Since the trigonal and hexagonal phases are polar (the unique axes being parallel to  $z$ ), the use of geometry where the phonon propagation has simultaneously  $z$  and non- $z$  components can lead to a mixing polarization of the polar modes, and a consequent change in the phonon frequencies. In our case, we checked previously that the degree of mixing was negligible (the spectra for  $z(xx)y$  and  $z(xx)z$ ,  $z(xz)y$  and  $y(xz)y$ , or  $y(zz)x$  and  $y(zz)y$  were absolutely equals, by pairs).



**Figure 4:** Frequency variation of the  $\nu_1$  symmetrical stretching mode in the  $z(xx)y$  configuration.

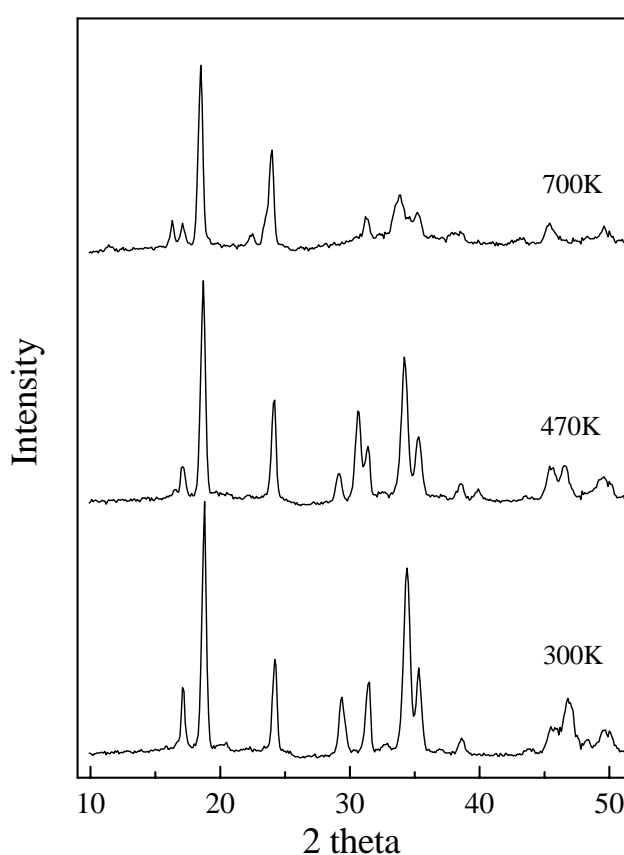
The inset shows the Raman spectra in the region of this mode for some temperatures.



**Figure 5:** Raman spectra in the regions  $(350-700)\text{ cm}^{-1}$  and  $(900-1250)\text{ cm}^{-1}$ , in  $z(xx)y$  and  $y(zz)x$  configurations for the high temperature orthorhombic phase ( $T = 684\text{K}$ ).

## ii) Neutron diffraction study

In order to confirm the symmetries of the observed phases of our crystal, we performed neutron powder diffraction measurements in the temperature range 330 to 800K. The results also show the two structural transitions at about 450 and 620K, on heating (located at about 380 and 600K, on cooling). Figure 6 illustrates three diffraction patterns corresponding to the trigonal (300K), hexagonal (470K) and orthorhombic (700K) phases, showing characteristic peak profiles for each phase. The diffractograms have been fitted assuming the proposed symmetries for these phases, though the SIMPRO program [21].

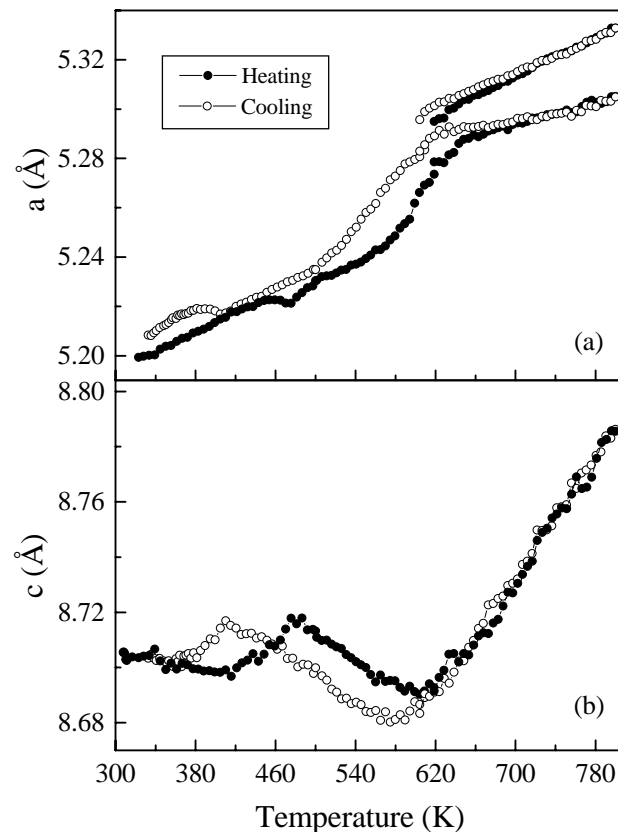


**Figure 6:** Neutron diffraction patterns into the trigonal (300K), hexagonal (470K), and orthorhombic (700K) phases, on heating.

The temperature evolutions of the  $a$  and  $c$  lattice parameters are shown in Figure 7, on the heating (closed circles) and cooling (open circles) processes. In order to compare the lattice thermal evolution of the different phases, the hexagonal axes are used to describe the structure. Concerning the orthorhombic phase, after the projection of its lattice parameters in the hexagonal basis,  $b_o$  and  $c_o / \sqrt{3}$  are both labeled as  $a$  in figure 7, while  $a_o$  is labeled as  $c$  (the  $o$  subscript indicate the orthorhombic phase). [4] Figure 7 shows that the  $a$  lattice parameter

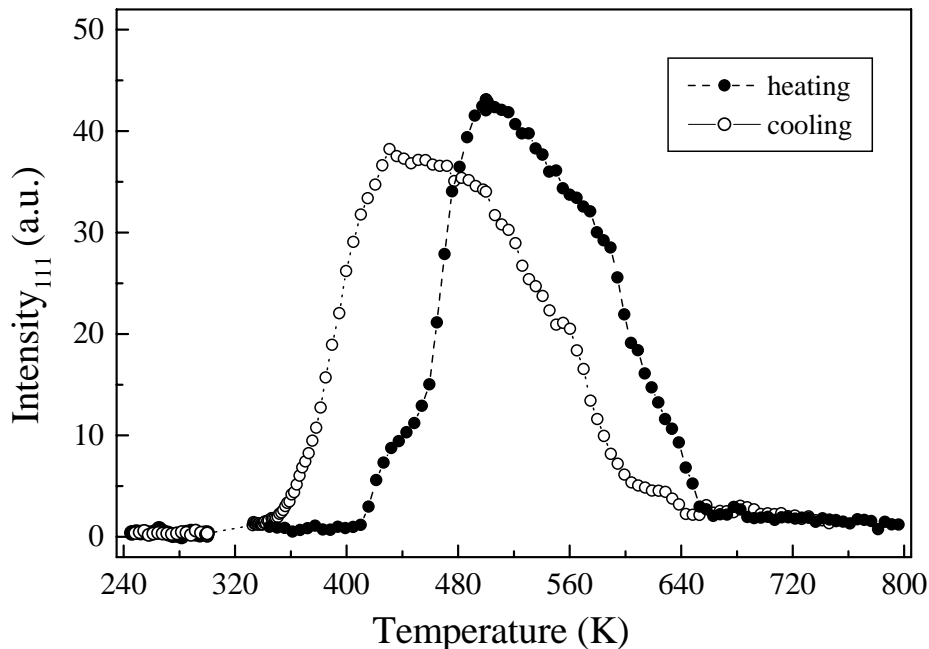
increases slightly with the increasing temperature until 420K, where a faint anomaly is observed during the transition to the hexagonal phase. On the other hand, the  $c$  lattice parameter decreases with the temperature, showing a contraction of the sample in this direction. During the transition, the  $c$  parameter expands linearly, which is an irregular behavior, decreasing after with the temperature increase, when the system transforms completely into the hexagonal phase. The anomaly thermal expansion of this parameter is a direct consequence of the smearing of this phase transition: the observed value is averaged over two values with different tendencies to contract with temperature increasing. At higher temperature, into the orthorhombic phase, the three lattice parameters expand linearly with the temperature.

It is interesting to observe a strong dependence of the lattice parameters with the sample thermal history in the region of the hexagonal phase. This behavior of the lattice parameters (note the hysteresis into the hexagonal phase) should be related to the presence of defects in the sample, which could influence the orientation of the tetrahedra in this phase. Nevertheless, a good understanding of this effect requires additional investigations.



**Figure 7:** Temperature dependence of the (a)  $a$  and (b)  $c$  lattice parameters in the hexagonal basis.

In order to confirm the smearing of the phase transitions by structural data, we show in figure 8 the temperature dependence of the intensity of the (111) Bragg peak of the hexagonal phase on heating (closed circles) and on cooling (open circles). The trigonal-hexagonal transition is denoted by an important increasing of this peak intensity, while the hexagonal-orthorhombic transition is seen by its decreasing, on heating. In comparison with the pure crystal, the trigonal-hexagonal SPT is shifted for higher temperature, while the hexagonal-orthorhombic SPT shifted in the opposite direction. Thus, the presence of Rb ion lead to a narrowing of the region of hexagonal symmetry. Moreover, Figure 8 allows us to observe the important smearing of the first order transitions, showed by relatively smooth vanishing of the hexagonal (111) peak. The blurring of these transitions is very probably associated to non-uniform distribution of Rb ions in the sample, leading to the occurrence of different “local phase transitions”. [19] The non-linear behavior of the  $a$  lattice parameter before the hexagonal-orthorhombic transition, the positive slope of the  $c$  thermal expansion during the trigonal-hexagonal SPT and the rounding of this coefficient around the hexagonal-orthorhombic SPT (Fig. 7) are all consequences of the smeared character of these transitions.



**Figure 8:** Temperature dependence of the intensity of the (111) Bragg reflection, on heating (closed circles) and cooling (open circles).

## IV - CONCLUSIONS

$\text{LiK}_{0.50}\text{Rb}_{0.50}\text{SO}_4$  mixed crystal presents two first order structural phase transitions in the temperature region 50 to 800K. Raman spectroscopy and neutron diffraction show that the observed structural phases are analogous to some of those presented by the pure  $\text{LiKSO}_4$ . The average symmetries of the phases are compatible with the trigonal  $C_{3v}$ , hexagonal  $C_6$  and orthorhombic  $D_{2h}$  space groups, with increasing temperature. The smearing of these reconstructive transitions (i.e. without group-to-subgroup relationship) indicates the occurrence of the non-uniform Rb distribution in the crystal. At higher temperatures, the  $\text{Li}^+$  translational disorder associated with rotational  $\text{SO}_4^{2-}$  disorder, characteristic of the high conducting orthorhombic phase, lead to important linewidth broadening and intensity decrease of the Raman bands.

### Acknowledgments

We thank our colleague M. A. S. Oliveira for his help in some Raman experiments. This work has been partially supported by the Brazilian agencies FINEP, FAPEMIG, and CNPq.

## References

1. A. J. Bradley, *Philos. Mag.* **49**, 1225 (1925).
2. H. Schulz, U. Zucker and R. Frech, *Acta Cryst. B* **41**, 21 (1985).
3. Y. Y. Li, *Solid State Commun.* **51**, 355 (1984).
4. J. Chung and T. Hahn, *Acta Cryst. A* **28**, 557 (1972).
5. H. Sankaran, S. M. Sharma and S. K. Sikka, *Solid State Commun.* **66**, 7 (1988).
6. D. R. Ventura, N. L. Speziali and M. A. Pimenta, *Phys. Rev. B* **54**, 11869 (1996).
7. M. L. Bansal and A. P. Roy, *Phys. Rev. B* **30**, 7307 (1984).
8. S. Bhakay-Tamhane and A. Sequeira, *Ferroelectrics* **69**, 241 (1986).
9. A. Désert, A. Gibaud, A. Righi, U. A. Leitão and R. L. Moreira, *J. Phys.: Condens. Matter.* **7**, 8445 (1995).
10. J. Mendes-Filho, J. E. Moreira, F. E. A. Melo, F. A. Germano and A. S. B. Sombra, *Solid State Commun.* **60**, 189 (1986).
11. S. Tanisaki, H. Mashiyama, K. Hasebe, Y. Shiroishi and S. Sawada, *Acta Cryst. B* **36**, 3084 (1980).
12. H. Mashiyama, K. Hasebe, S. Tanisaki, Y. Shiroishi and S. Sawada, *J. Phys. Soc. Japan* **46**, 1959 (1979).
13. F. Frey, H. Jagodzinski, A. Pietraszko and C. Zeyen, *Solid State Commun.* **46**, 557 (1983).
14. H. Mashiyama and H. -G. Unruh, *J. Phys. Soc. Japan* **54**, 822 (1985).
15. B. Heed, A. Lunden and K. Schroeder, *Electrochim. Acta* **22**, 705 (1977).
16. A. F. Polishchuk and T. M. Shurzal, *Elektrokhimiya* **9**, 838 (1973).
17. A. Pietrasko, P. E. Tomaszewski and K. Lukaszewicz, *Phase Trans.* **2**, 141 (1981).
18. R. L. Moreira, P. Bourson, U. A. Leitão, A. Righi, L. C. M. Belo and M. A. Pimenta, *Phys. Rev. B* **52**, 12591 (1995).
19. A. Righi, P. Bourson, M. A. Pimenta and R. L. Moreira, *Phys. Rev. B* **56**, 10722 (1997).
20. A. Righi, A. P. Ayala, R. L. Moreira, P. Bourson, P. Galez and J. L. Soubeyroux, *Solid State Commun.* **107**, 193 (1988)
21. H. Ritter: *SIMPRO Program* (Institut für Kristallographie der Universität Tübingen, Germany, 1996).
22. D. Teeters and R. Frech, *Phys. Rev. B* **26**, 4132 (1982).
23. M. L. Bansal, S. K. deb, A. P. Roy and V. C. Sahmi, *Pramāna* **20**, 183 (1983).
24. B. Kihal, C. Dugautier and R. Farhi, *Solid State Commun.* **62**, 373 (1997).

25. A. J. Oliveira, F. A. Germano, J. Mendes-Filho, F. E. A. Melo and J. E. Moreira, *Phys. Rev. B* **38**, 12633 (1988).

## 4.5 – High Temperature Neutron Diffraction Study of $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$ Crystals(\*)

*A. Righi, A. P. Ayala, P. Bourson<sup>#</sup> and R. L. Moreira*

Depto de Física - ICEX, Universidade Federal de Minas Gerais,  
C.P. 702, 30123-970 Belo Horizonte - MG, Brazil

<sup>#</sup> Laboratoire Matériaux Optiques à Propriétés Spécifiques, C.L.O.E.S,  
Université de Metz and SUPELEC, 2 rue E. Belin, 57078 Metz, France

### Abstract

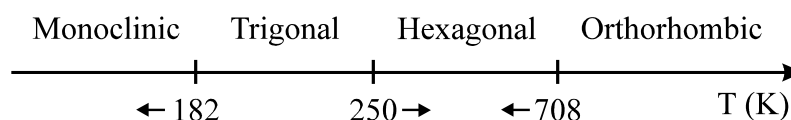
$\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$  ( $x \leq 0.50$ ) mixed crystals have been investigated by neutron powder thermodiffraction. The temperature evolutions of the lattice parameters of the crystals  $x = 0.10, 0.20$  and  $0.50$  are presented by the first time, in the temperature range 320 to 800K. The main effects produced by the random substitution of the rubidium ions in the potassium sites are the variations of the critical temperatures and the smearing of the first order transitions presented by these compounds. A qualitative model based upon lattice parameter and steric repulsion changes is proposed to explain our results. The temperature variations of the  $c/a$  ratio show characteristic behaviours for each phase, being almost independent of the particular rubidium concentration.

**PACS numbers:** 61.12.-q, 61.43.-j, 64.70.Kb

(\*) artigo submetido a *Physical Review B* (1998)

## I - INTRODUCTION

Very recently, we started a systematic study of  $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$  mixed crystals ( $x \leq 0.50$ ), by means of different experimental techniques.[1-4] These studies revealed that the random distribution of rubidium atoms in the potassium sites introduces a local distortion of the structure, without destroying the long-range order. Moreover, it has been shown the similarities between the phase transition sequences of the mixed compounds and that of pure  $\text{LiKSO}_4$  crystal. The readers interested in details concerning the different structures presented by this crystal can find good reviews in [5-10]. In the temperatures region ranging from 50 to 800K, this sequence can be summarised as below:



In this scheme, the temperatures are averaged over the values obtained for the pure system from different techniques and the arrows represent the directions of the transition temperature shifts due to Rb incorporation.[3]

At room temperature, the crystals with  $x \leq 0.20$  present an average hexagonal symmetry like that of the pure system (space group  $P6_3$ ). On cooling, they first transform into a trigonal structure ( $P31c$ ) and, at still lower temperatures, into a monoclinic one ( $Cs$ ), which is stable down to 50K. [1,3] In the case of the crystal with  $x = 0.50$ , we did not discern any structural phase transition (SPT) below room temperature. Moreover, the room temperature phase presents, in this case, the average trigonal symmetry instead of the hexagonal one, i.e. the trigonal-hexagonal transition shifts to the high temperature region. In fact, this SPT occurs at about 450K, during the heating of this sample. [3, 4]

At high temperatures, all crystals with  $x \leq 0.50$  show a reconstructive SPT to a high conductivity orthorhombic phase, whose average symmetry is probably  $Pnma$ . [3, 4] This transition displays very clearly an important feature of first order transitions in disordered crystals, namely, a high diffuse or smeared character, denoting phase coexistence in large temperature intervals. Although less remarkable, the lower temperature SPT of the mixed crystals become also diffuse. The smearing of these phase transitions indicates the existence of clusters with different Rb concentrations, around the average nominal values. The main consequences of this kind of transition on the measured properties of our system are the

rounding of the physical anomalies around the SPT and the smoothing of any jumps or divergence's therein.

As a whole, the phase diagram of the  $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$  system shows the stabilisation of the trigonal phase, in expenses of the monoclinic and hexagonal ones. Also, the hexagonal phase becomes less stable for increasing  $x$  (the hexagonal-orthorhombic SPT shifts to lower temperatures). These variations lead to a progressive narrowing of the temperature region of hexagonal symmetry.

In order to understand the role of the rubidium ions on the different SPT of the  $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$  system, we realised a detailed analysis of high temperature neutron diffraction data, obtained for crystals with  $x = 0, 0.10, 0.20$  and  $0.50$ . The temperature variations of the lattice parameters, based upon unit cell expansion and steric repulsion increasing, allowed us to present a qualitative model, which displays the main characteristic features of the phase diagram of our system.

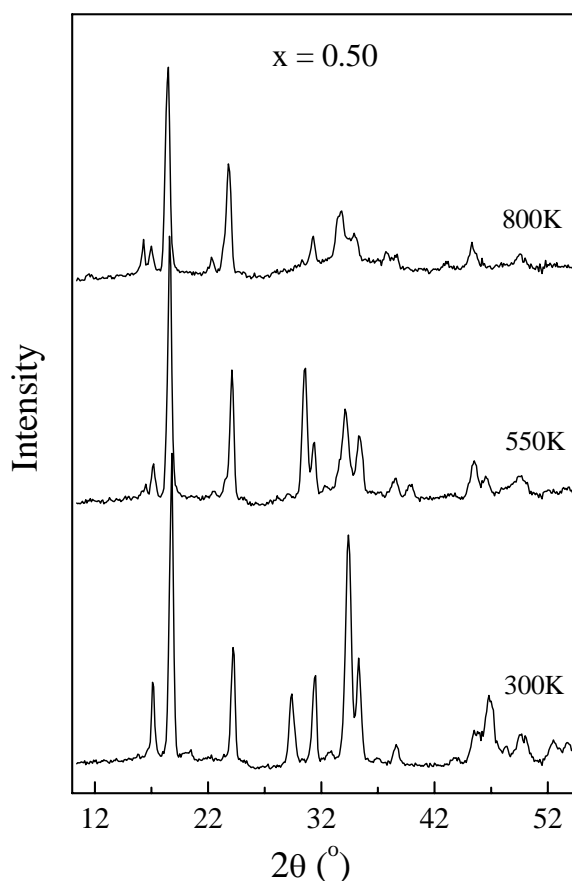
## II - EXPERIMENTAL

$\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$  single crystals were grown by slow evaporation of aqueous solutions containing the salts  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  and  $\text{Rb}_2\text{SO}_4$  in molar ratios  $x = 0, 0.10, 0.20$  and  $0.50$ . The rubidium content in the crystals was verified by X-ray fluorescence analysis, which shows that the average concentrations correspond to the nominal ones. The samples with low Rb concentration ( $x \leq 0.20$ ) grew in form of hexagonal prisms, with typical dimensions of about  $15 \times 10 \times 10 \text{ mm}^3$ . By the other hand, the sample morphology presented by the crystal  $x = 0.50$  was hexagonal-rod type, with relatively smaller dimensions. The optical quality of all samples was checked under microscope using polarised light along the  $c$  axis.

Neutron diffraction patterns of the mixed crystals were recorded on the DN5 diffractometer of the Siloé reactor at CEN - Grenoble. Data were collected for a wavelength  $\lambda = 1.339 \text{ \AA}$ , in the angular range  $2\theta = 10^\circ$  to  $80^\circ$ . The sample powders were heated in a conventional furnace, from 330 to 800K. In the case of the  $\text{LiKSO}_4$  pure crystal, the measurements were performed on the D1B diffractometer of the Institut Laue Langevin, also in Grenoble. The data were obtained at a wavelength  $\lambda = 2.524 \text{ \AA}$ , in the angular range  $2\theta = 5^\circ$  to  $85^\circ$ , between 600 and 800K. In both cases, the heating/cooling rates used were 5K/min and the diffractograms recorded at 5K steps. The peak profiles were analysed using the SIMPRO (\*) program, assuming pseudo-Voigt line shapes.

### III – RESULTS

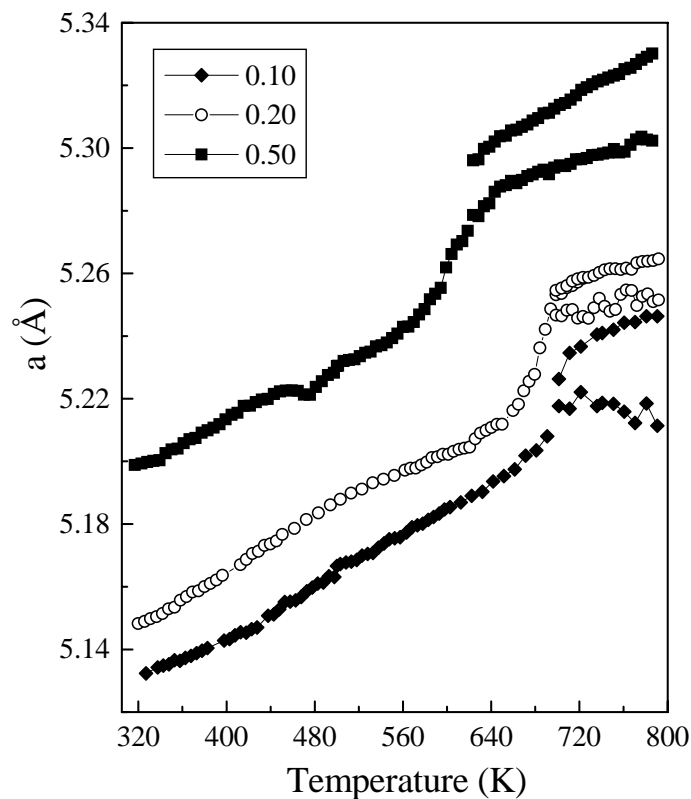
Neutron powder thermodiffraction of  $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$  mixed crystals ( $x \leq 0.50$ ) was performed above room temperature up to 800K. The results show that the crystals  $x = 0.10$  and  $x = 0.20$  undergo only one SPT, while the crystal  $x = 0.50$  presents two SPT in the temperature interval above. Figure 1 illustrates the diffraction patterns corresponding to the three phases presented by the crystal  $x = 0.50$ , showing characteristic peak profiles for each phase. The symmetries of these phases are compatible with the trigonal  $P31c$  (300K), hexagonal  $P6_3$  (550K) and orthorhombic  $Pnma$  (800K) space groups. In the case of the crystals  $x = 0.10$  and  $x = 0.20$ , the symmetries of the two observed phases are also compatible with the hexagonal and orthorhombic space groups above, with increasing temperature.



**Figure 1:** Neutron diffraction profiles of the mixed crystal  $x = 0.50$  for the trigonal (300K), hexagonal (500K) and orthorhombic (800K) phases, on heating.

The temperature evolutions of the lattice parameters of the mixed crystals were obtained by the analysis of the diffraction patterns using the SIMPRO program. The hexagonal basis is

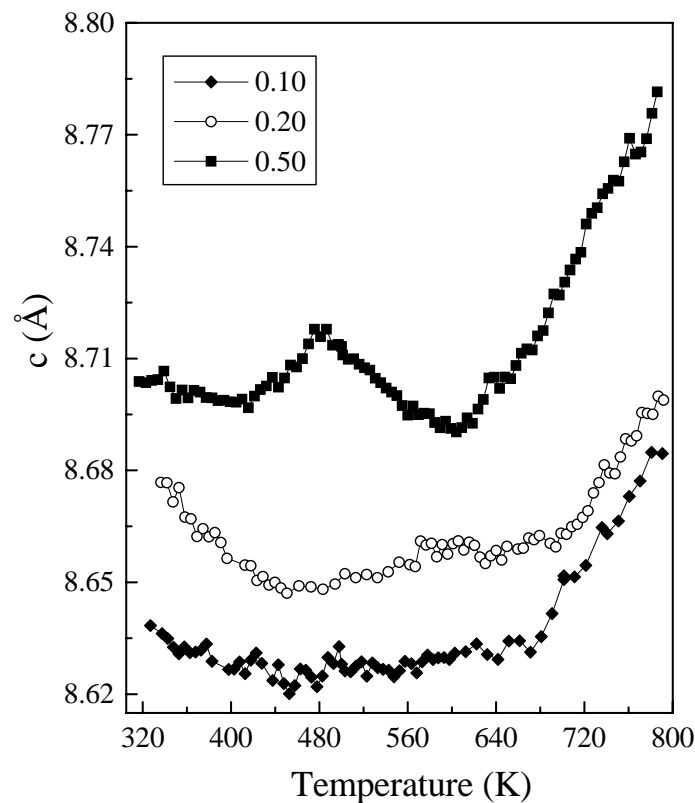
used to present our results, in order to compare the lattice thermal behaviour of the different phases. Figure 2 shows the temperature dependence of the  $a$  lattice parameter for the crystals  $x = 0.10$  (full diamonds),  $0.20$  (open circles) and  $0.50$  (full squares) during the heating processes. We remark first the monotonic increasing of this parameter with rubidium concentration. For the two lower concentration crystals, the  $a$  parameter increases continuously with the temperature into the hexagonal phase, showing a quite normal lattice expansion in this direction. For the crystal  $x = 0.50$ , the measurements show an anomaly at about  $450\text{K}$ , in the region of the trigonal-hexagonal transition. For higher temperatures, the hexagonal-orthorhombic transition is seen, for all crystals, by an important increasing of the  $a$  parameter and by the appearing of an elastic deformation, which can be easily represented by the doubling of this parameter. In the orthorhombic phase, both  $b_o$  and  $c_o/\sqrt{3}$  parameters are labelled as the  $a$  hexagonal (and trigonal) parameter in figure 2.



**Figure 2:** Temperature evolution of the  $a$  lattice parameter for the crystals  $x = 0.10$  (full diamonds),  $0.20$  (open circles) and  $0.50$  (full squares), on heating.

The temperature dependence of the  $c$  lattice parameter for the same crystals, during the heating processes, is presented in Figure 3. As in the preceding case, note the cell expansion with increasing Rb concentration. The crystals  $x = 0.10$  and  $x = 0.20$  present initially a decreasing of

the  $c$  parameter with the temperature, until c.a. 440K. After, they show a slight increase, which intensify in the region of the hexagonal-orthorhombic phase transition. The initial contraction of the lattice in this direction should be still linked to the trigonal-hexagonal transition for both crystals. As we have mentioned before, this transition presents a smeared character, occurring in a temperature interval around a mean temperature value. In our recent work,[3] these mean temperatures were found at about 280 and 310K (on heating), for the crystals  $x = 0.10$  and  $0.20$  respectively, occurring relatively close to the initial temperatures studied here. By other hand, we do not observe any anomaly in the  $a$  parameter, which seems to be insensitive to this transition, as in the case of the  $\text{LiKSO}_4$ . [11] For the crystal  $x = 0.50$ , the  $c$  parameter decreases slightly with the temperature, showing a strong linear expansion during the transition to the hexagonal symmetry. The increasing of this parameter between 430 and 480K is likely related to the smearing of the transition. In this region, the crystal acquires an average  $c$  value over the two possible values, which have, each one, a different tendency to contract with temperature increasing (note the lattice contraction into the hexagonal phase above 490K). For all crystals, the hexagonal-orthorhombic transition is seen by a very strong thermal expansion of the  $c$  parameter, for higher temperatures.



**Figure 3:** Temperature evolution of the  $c$  lattice parameter for the crystal  $x = 0.10$  (full diamonds),  $0.20$  (open circles) and  $0.50$  (full squares), on heating.

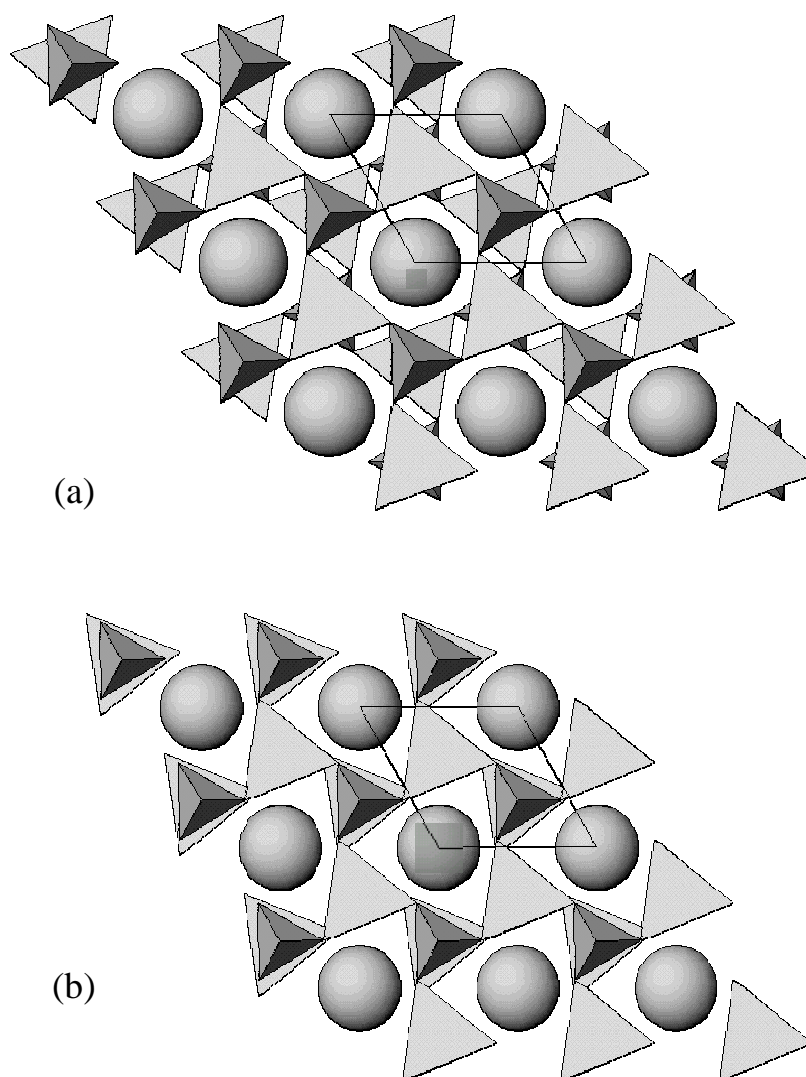
The data presented above confirms the similarities between the phase transition sequence of pure and mixed compounds (we remember that the fitting procedure include the use of the symmetries of the corresponding phases). In comparison with the pure crystal, we note the increasing of the trigonal-hexagonal transition temperatures, the lowering of the hexagonal-orthorhombic ones and the smearing of these transitions, with increasing Rb concentration.

#### IV - DISCUSSIONS

In order to discuss the structural transitions observed in our mixed system, we refer first to the corresponding structures of pure  $\text{LiKSO}_4$ . Its room temperature structure (hexagonal  $P6_3$ ) can be described by array of six-member rings of alternating  $\text{SO}_4$  and  $\text{LiO}_4$  tetrahedra. The tetrahedra form an ordered arrangement of the stuffed-trydinite type, in which the apices of two adjacent tetrahedra point in opposite directions. On cooling this crystal, the hexagonal-trigonal transition is driven by a reorientation of one of the sulphate group in each unit cell (this tetrahedron turns by  $60^\circ$  around the  $c$  axis), accompanied by an increasing of the  $c$  parameter.[11-13] In fact, this mechanism is induced by the contraction of the  $a$  parameter, which becomes too small to the hexagonal packing. Thus, the system assumes the trigonal symmetry, where the expanded unit cell allows the tetrahedra accommodation. In the mixed crystals, the larger rubidium ions occupy the potassium sites ( $r_{\text{Rb}^+} = 1.48\text{\AA}$  while  $r_{\text{K}^+} = 1.33\text{\AA}$ ) increasing the steric repulsion, and competing with thermal expansion to define the stability of these phases. This can be seen in Figure 4, where we show the projection of the (a) hexagonal and (b) trigonal  $\text{LiKSO}_4$  structures, in which  $\text{SO}_4$  and  $\text{LiO}_4$  groups are represented by small and large tetrahedra and K and one substitutional Rb ions by spheres, with radii proportional to the ionic radii. In these draws, atomic co-ordinates and distances are the correct ones for each structures, according to the crystallographic data of  $\text{LiKSO}_4$  given in reference [14]. This figure shows clearly that the rubidium neighbourhood is more closely packed than that of potassium (in the  $ab$  plane). This favours the trigonal phase, in which the cell assumes a larger volume. In order to stabilise the hexagonal phase, the system could achieve a relatively larger  $a$  parameter, which can occur only at higher and higher temperatures, with Rb increasing.

Concerning the hexagonal-orthorhombic transition, we first analyse the atomic rearrangements accompanying the transition. With increasing temperature, there is a progressive increasing of the cell volume (mainly by the  $a$  parameter increase) and of the thermal agitation of the  $\text{SO}_4$  tetrahedra. The phase transition occurs by the breakdown of the Li-O bonds associated

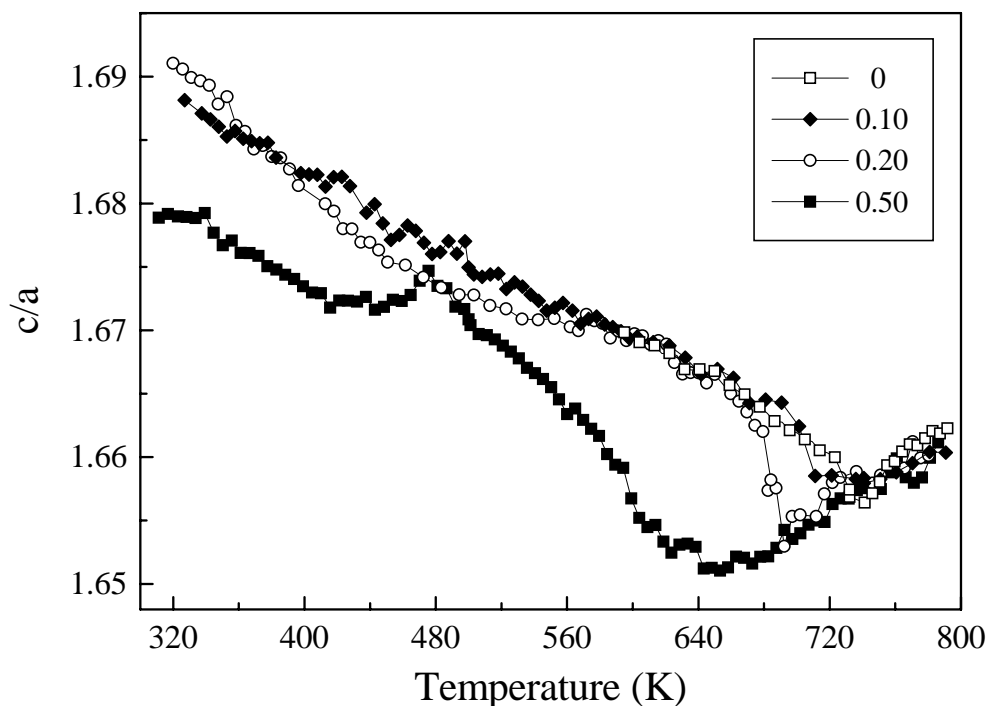
to the reorientation of the  $\text{SO}_4$  tetrahedra.[15] The rupture of the Li-O bonds let the Li ions free to move, giving rise to the high ionic mobility, characteristic of this phase.[9] Since the rubidium ions also increases the  $a$  parameter, its presence also favours the orthogonal phase, i.e., the necessary space for the tetrahedra reorientation is attained at lower temperatures, lowering the transition temperature.



**Figure 4:** Projection of the (a) hexagonal and (b) trigonal structures of  $\text{LiKSO}_4$  in the plane  $ab$ . Small and large tetrahedra represent  $\text{SO}_4$  and  $\text{LiO}_4$  groups, respectively. Spheres, whose radii are proportional to the ionic radii, represent K and Rb.

Another important structural observation about the high temperature SPT of double sulphate crystals concerns the variation of the  $c/a$  ratio. It has been shown in many theoretical works that this ratio plays a very important role in the stability of the many phases presented by

these compounds [16,17]. An analysis of this ratio is interesting because, after those models, the system behaviour is independent of the particular cations involved, depending rather on the interactions (pseudo-spin type) between the  $\text{SO}_4$  tetrahedra. Thus, we present in Figure 5 the temperature evolution of the  $c/a$  ratio for our mixed compounds, compared with the pure crystal. For the crystals  $x \leq 0.20$ , this ratio decreases until the transition to the orthorhombic phase, showing a jump at the critical region, followed by a linear increase into the orthorhombic phase. It is noteworthy that the thermal behaviour of this ratio, in both sides of the transition, is almost independent of the Rb concentration. In the case of the crystal 0.50, we observe a slightly different behaviour due to the stronger smearing character of this transition. Besides, we also observe an anomaly at the trigonal-hexagonal transition, depicted by an increasing between 400 and 480K. We also remark that after the trigonal-hexagonal transition, the  $c/a$  ratio for the  $x = 0.50$  matches the characteristic values of the hexagonal structures (the same of the other crystals).



**Figure 5:** Temperature dependence of the ratio  $c/a$  for the crystals  $x = 0, 0.10, 0.20$  and  $0.50$ , on heating.

Figure 5 shows also the existence of characteristic behaviours of the  $c/a$  ratio, as a function of the temperature, for the hexagonal and orthorhombic phases, irrespective of the Rb

concentration. The results suggest  $c/a = 1.655$ , as a minimum value for the hexagonal phase stability, for the pure crystal.

## V - CONCLUSIONS

Neutron powder thermodiffractometry of the system  $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$  ( $x \leq 0.50$ ) was performed in the high temperature range 330 to 800K. The temperature evolutions of the lattice parameters are presented for the crystals  $x = 0.10, 0.20$  and  $0.50$ . Beside the regular lattice thermal expansions, the parameters show anomalous behaviours in the regions of the two proposed phase transitions, namely the trigonal-hexagonal-orthorhombic SPT sequence. The smearing of these reconstructive transitions is seen by the rounding of the  $c$  parameter around the mean critical temperature and by the irregular behaviour of the  $a$  parameter before the trigonal-hexagonal transition. We have explained the variations of the critical temperatures produced by the random substitution of the rubidium ion. In comparison with the pure crystal, our results show a characteristic behaviour of the  $c/a$  ratio, which is practically independent of rubidium concentration.

## Acknowledgments

This work has been partially supported by the Brazilian agencies CNPq and FAPEMIG.

**REFERENCES**

(\*) The SIMPRO program has been developed by H. Ritter, Institut für Kristallographie der Universität Tübingen, Germany 1996.

1. R. L. Moreira, P. Bourson, U. A. Leitão, A. Righi, L. C. M. Belo and M. A. Pimenta, *Phys. Rev. B* **52**, 12591 (1995)
2. A. Righi, P. Bourson, M. A. Pimenta and R. L. Moreira, *Phys. Rev. B* **56**, 10722 (1997)
3. A. Righi, A. P. Ayala, R. L. Moreira, P. Bourson, P. Galez and J. L. Soubeyroux, *Solid State Commun.* **107**, 193 (1998)
4. A. Righi, P. Bourson, A. P. Ayala, M. A. Pimenta and R. L. Moreira, submitted to *J. Phys. Soc. Japan* (1998)
5. N. Choudhury, S. L. Chaplot and K. R. Rao, *Phys. Rev. B* **33**, 8607 (1986)
6. A. J. Oliveira, F. A. Germano, J. Mendes-Filho, F. E. A. Melo and J. E. Moreira, *Phys. Rev. B* **38**, 12633 (1988)
7. H. Bill, Y. Ravi Sekhar and D. Lovy, *J. Phys. C: Solid State Physics* **21**, 2795 (1988)
8. B. Mróz, J. A. Tuszynski, H. Kieft and M. J. Clouter, *J. Phys.: Condensed Matter* **1**, 5965 (1989)
9. M. A. Pimenta, P. Echegut, Y. Luspín, G. Hauret, F. Gervais and P. Abélard, *Phys. Rev. B* **39**, 3361 (1989)
10. G. J. Perpétuo, M. S. S. Dantas, R. Gazzinelli and M. A. Pimenta, *Phys. Rev. B* **45**, 5163 (1992)
11. A. Désert, A. Gibaud, A. Righi, U. A. Leitão and R. L. Moreira, *J. Phys.: Condensed Matter* **7**, 8445 (1995)
12. M. L. Bansal, S. K. Deb, A. P. Roy, and V. C. Sahni, *Solid State Commun.* **36**, 1047 (1980)
13. M. L. Bansal and A. P. Roy, *Phys. Rev. B* **30**, 7307 (1984)
14. S. Bhakay-Tamhane, A. Sequeira and R. Chidambaram, *Phase Transitions* **35**, 75 (1991)
15. H. Sankaran, S. M. Sharma and S. K. Sikka, *Solid State Commun.* **66**, 7 (1988)
16. M. Kurzynski and M. Halawa, *Phys. Rev B* **34**, 4846 (1986)
17. I. Luk'yanchuk, A. Jorio and M. A. Pimenta, *Phys. Rev B* in press (1998)

---

# Capítulo 5

## Conclusão

Neste trabalho nós apresentamos um estudo do comportamento transicional dos cristais mistos  $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$ , para a região de baixa concentração de rubídio ( $x \leq 0,50$ ). Estes estudos foram realizados por meio de diferentes técnicas experimentais com o intuito de permitir uma maior compreensão dos mecanismos de transição de fase estruturais e a variedade de propriedades físicas apresentadas por este sistema. Nossos resultados mostram que a sequência de fases estruturais apresentadas por estes compostos é bastante similar à do cristal puro  $\text{LiKSO}_4$ , indicando que a substituição aleatória de íons rubídio produz uma desordem local no arranjo cristalino, mantendo as simetrias cristalinas médias. Os principais efeitos dos íons rubídio nos compostos mistos são vistos nas variações dos intervalos de existência das fases estruturais e na difusividade das transições de primeira ordem.

A desordem composicional introduzida pela presença dos íons rubídio na rede cristalina afetaram as propriedades eletro-ópticas destes compostos à temperatura ambiente. Os cristais  $x \geq 0,10$  apresentam uma redução de 30% nos valores dos coeficientes eletro-ópticos em comparação com a do cristal  $\text{LiKSO}_4$ . Uma explicação para este comportamento se deve à deformação da rede e à mudança da polarizabilidade iônica do material, causadas pelo maior volume ocupado pelo íon rubídio. Nós também obtivemos os valores dos coeficientes eletro-ópticos  $r_c$ ,  $r_{41}$  e  $r_{51}$  do cristal puro  $\text{LiKSO}_4$  à temperatura ambiente, sendo os dois últimos obtidos pela primeira vez.

Nós realizamos uma análise da dependência térmica da condutividade elétrica  $ac$  deste sistema na região de alta temperatura, entre 300 a 800K. Estes estudos mostraram que a transição de fase hexagonal-ortorrômbica ocorre a valores mais baixos de temperatura, com o aumento da quantidade de rubídio. Observamos também que esta transição se torna difusa, ocorrendo durante um intervalo de temperatura em torno de um valor médio  $T_c$ . Esta difusividade é mais acentuada em transições de caráter reconstructivo, ou seja, quando não existe relação grupo-subgrupo entre

as simetrias das fases envolvidas, como é o caso desta transição. A partir dos dados de condutividade, nós propusemos um modelo para determinar a função de distribuição de temperaturas críticas deste sistema. Comparando com as medidas de análises térmicas (Calorimetria Diferencial de Varredura), nós concluimos que a distribuição não uniforme dos íons rubídio na rede propicia a existência de micro-regiões com diferentes concentrações iônicas, transitando em diferentes temperaturas.

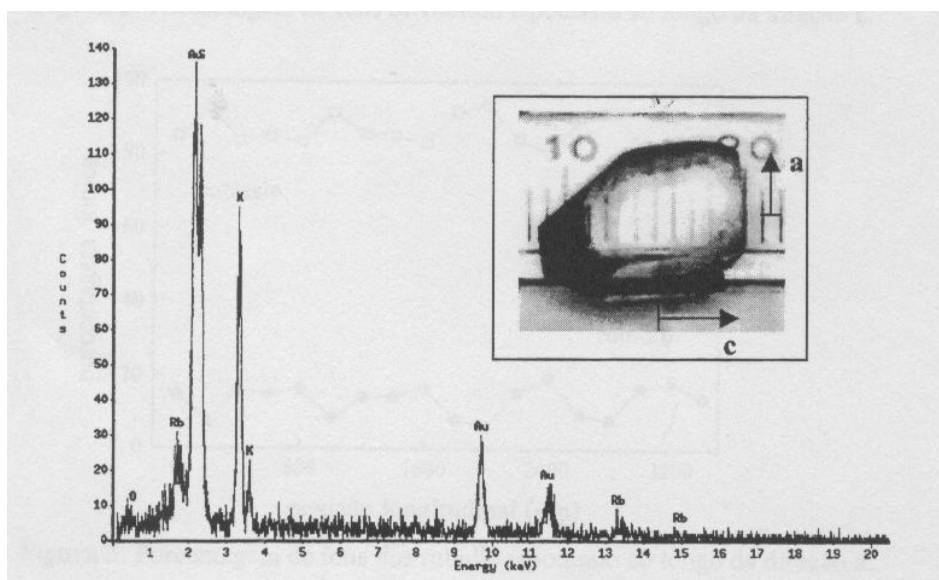
O diagrama de fases do sistema  $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$  foi determinado pela técnica de termodifracção por neutrons, no intervalo de temperaturas de 50 a 800K, para  $x$  variando de 0 a 0,50. Estes resultados nos permitiram afirmar que as simetrias das fases estruturais apresentadas por estes compostos são as mesmas do cristal  $\text{LiKSO}_4$ . As temperaturas críticas destas transições sofreram um deslocamento com o aumento da concentração de rubídio, levando à estabilização da fase trigonal em um maior intervalo de temperatura e ao estreitamento da fase hexagonal. A evolução térmica dos parâmetros de rede na região de alta temperatura, juntamente com a razão  $c/a$ , nos auxiliaram na compreensão dos efeitos dos íons rubídio nos mecanismos de transição de fase. Nós mostramos que o fato dos íons rubídio apresentarem um maior raio iônico, produzindo uma expansão do volume da célula unitária, favorece algumas fases em detrimento de outras.

Um trabalho interessante para completar este estudo seria analisar outras transições estruturais apresentadas pelo cristal  $\text{LiKSO}_4$ , fora do intervalo de temperatura estudado aqui, como por exemplo a transição iônica à mais alta temperatura (943K) e outra à mais baixa temperatura (20K). Outras investigações poderiam ser realizadas com cristais mistos ricos em rubídio, com o intuito de analisar a competição entre as diferentes fases apresentados pelos dois cristais  $\text{LiKSO}_4$  e  $\text{LiRbSO}_4$ .

## Apêndice A

### Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS)

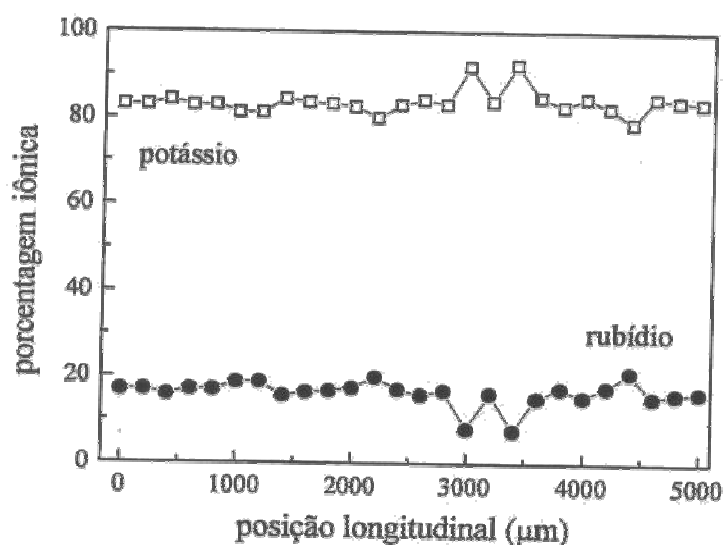
Neste apêndice, nós apresentamos os resultados de medidas de Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS) com o intuito de investigar a existência de um processo de segregação no crescimento dos cristais mistos  $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$ . Nós escolhemos o cristal com 20% de rubídio para a realização deste estudo, uma vez que o mesmo possui uma concentração intermediária de rubídio entre nossos compostos. Espectros de EDS foram obtidos em passos de 200  $\mu\text{m}$  ao longo de duas direções cristalográficas, a partir do centro do cristal. A figura 1 mostra um espectro de EDS típico, onde podemos observar, entre outras, a presença de picos de absorção característicos dos átomos de rubídio e potássio. Mostramos uma foto do cristal utilizado, em destaque na figura 1, com a indicação das direções cristalográficas **a** e **c**.



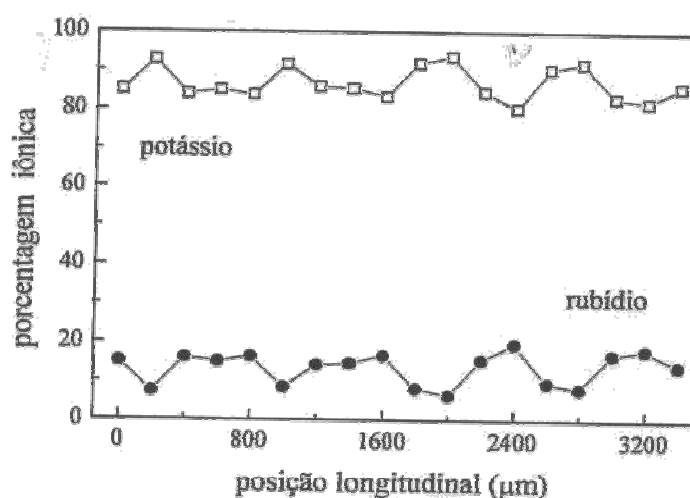
**Figura 1:** Espectro típico de EDS do cristal misto  $\text{LiK}_{0,80}\text{Rb}_{0,20}\text{SO}_4$ . Em destaque, uma foto do cristal, com a escala em milímetros.

Para determinar a quantidade de íons na amostra, calculamos a área debaixo dos picos do rubídio e potássio e dividimos pela soma das áreas. As figuras 2 e 3 mostram a porcentagem

iônica em função da posição longitudinal, ao longo das direções c e a, respectivamente. Podemos observar que a quantidade de rubídio se mantém praticamente a mesma em toda a região do cristal, em torno de um valor médio. Vale lembrar que esta técnica é semi-quantitativa, não nos fornecendo a exata concentração de rubídio na amostra. Assim, podemos dizer que nossas amostras não apresentam o processo de segregação durante o crescimento. A maior flutuação observada ao longo da direção a pode estar relacionada ao fato de medirmos regiões pontuais de 2  $\mu\text{m}$  de diâmetro, enquanto na direção c, nós medimos áreas quadradas de 10  $\mu\text{m}$  de lado.



**Figura 2:** Porcentagem de íons de rubídio e potássio ao longo da direção c.



**Figura 3:** Porcentagem de íons de rubídio e potássio ao longo da direção a.