

G. ALZETTA (\*), A. BATTAGLIA (\*)

## TRANSIZIONI DI FASE IN CRISTALLI OSSERVATE CON UN RADIOMETRO A MICROONDE

**Riassunto** — Vengono riportate alcune osservazioni su transizioni di fase in composti di sodio e di potassio eseguite per mezzo di un radiometro a microonde funzionante a 24 Ghz.

**Abstract** — *Phase transitions of crystals detected by a microwave radiometer.* By the use of a microwave radiometer some phase transitions in sodium and potassium compounds have been studied. Anomalous behaviours of the dielectric constant have been detected at temperature not yet reported in the literature. The observations confirm the usefulness of the method which allows to observe phase transitions at low as well at high temperature.

**Key words** — Potassium nitrate, Sodium sulfate, Sodium and Potassium tartarate (Rochelle salt) Phase transitions.

Lo studio delle transizioni di fase per mezzo delle tecniche radiometriche è stato introdotto alcuni anni fa (ALZETTA e BATTAGLIA, 1978) come metodo complementare alle altre tecniche comunemente usate. Esso presenta su queste il vantaggio dell'osservazione «a distanza» del campione esaminato, consentendo ad esempio di seguirne facilmente i cambiamenti di stato anche ad alte temperature senza particolari accorgimenti o difficoltà (MELONI, MULA e PEGNA, 1982). Una recente applicazione è stata fatta, ad es., nella ricerca di una transizione del secondo ordine a 450°C nel semiconduttore CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>.

Il metodo si basa sulla capacità del radiometro di rivelare la radiazione termica emessa dai campioni studiati fornendo una risposta proporzionale al loro potere emissivo in funzione della

---

(\*) Dipartimento di Fisica dell'Università di Pisa.

temperatura. La radiometria passiva a microonde, che si è dimostrata adatta a rivelare l'emissione di segnali molto deboli in radioastronomia, è facilmente usabile per rivelare la radiazione termica emessa anche da piccoli cristalli. Durante una transizione di fase il comportamento dielettrico dei cristalli subisce in generale sostanziali variazioni che alterano il potere emissivo del corpo sia attraverso cambiamenti del suo coefficiente di assorbimento che della riflettività. Se il campione si trova all'interno di una guida d'onda per microonde, la radiazione potrà essere trasmessa direttamente all'elemento sensibile senza uso di antenne riceventi, necessarie solo nel caso di esame di corpi estesi e di alte temperature.

Il radiometro da noi costruito per le osservazioni sotto riportate funziona nella banda K (circa 24 Ghz, nella regione centimetrica), ed è rappresentato schematicamente in fig. 1.

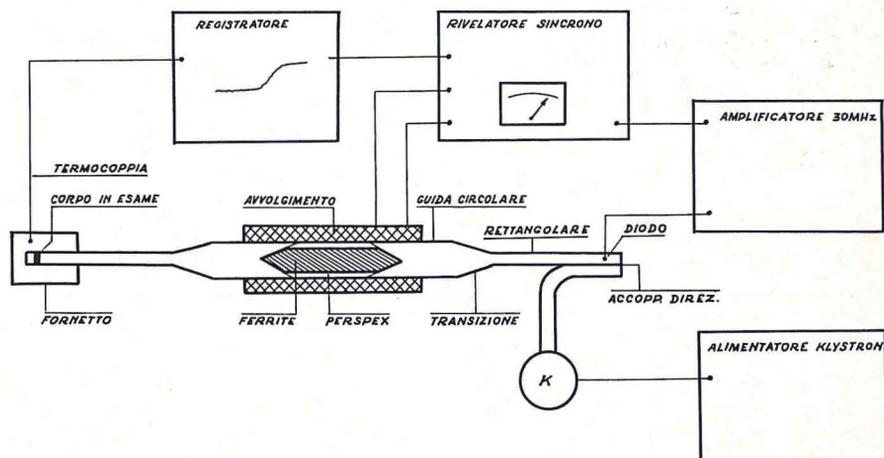


Fig. 1 - Schema generale del radiometro nella disposizione usata per l'osservazione delle transizioni di fase.

La radiazione a microonde emessa dal corpo in esame è inviata per mezzo di un breve tronco di guida rettangolare della sezione di  $10 \times 3 \text{ mm}^2$ , in una guida di sezione circolare sul cui asse è posta una bacchetta di ferrite sottoposta ad un campo magnetizzante alternato. Il valore della magnetizzazione della ferrite è regolato in modo tale che per effetto Faraday la rotazione del piano

di polarizzazione dell'onda incidente permetta la sua propagazione nel successivo tratto di guida rettangolare per una metà del periodo e la interrompa nell'altra metà. La ferrite agisce quindi come un interruttore interposto tra sorgente ed il rivelatore costituito da un diodo a cristallo (1N26C). Sul rivelatore, oltre alla radiazione modulata in ampiezza dalla ferrite, incide una frazione della potenza emessa da un generatore di microonde (klystron Varian EM-1188V) tramite un accoppiatore direzionale con un fattore di attenuazione di circa 15 dB. Sul diodo si hanno quindi i battimenti tra la radiazione proveniente dal corpo in esame e quella del klystron. È conveniente, per ridurre il rumore a bassa frequenza generato dal diodo, osservare tali battimenti ad una frequenza superiore a 30 Mhz. Nel nostro caso abbiamo utilizzato un preamplificatore di tipo cascode a basso rumore, accordato a 30 Mhz con una larghezza di banda di 4 Mhz, seguito da un amplificatore a circuiti integrati. I battimenti rivelati dal diodo finale dell'amplificatore sono inviati ad un rivelatore sincrono (lock-in), il quale amplifica ulteriormente il segnale a bassa frequenza e lo discrimina in fase rispetto alla modulazione dell'onda incidente ottenuta per mezzo della ferrite. Un'integrazione in uscita di qualche secondo è sufficiente a consentire una sensibilità dell'ordine di  $10^{-16}$  W.

## RISULTATI

In fig. 2 sono riportati i risultati di alcune prove di sensibilità eseguite connettendo il radiometro con un corpo nero ottenuto con un tronco di guida d'onda riempito di materiale fortemente assorbente (polvere di carbone misto a sesquiossido di ferro). La curva c mostra la risposta del radiometro al variare della temperatura della terminazione assorbente. L'andamento è lineare come era da attendersi dall'approssimazione di Rayleigh-Jeans della legge di Planck per le frequenze e temperature alle quali siamo interessati. Il rumore sulla traccia limita la sensibilità del radiometro a circa  $1^{\circ}\text{C}$ , corrispondente a  $10^{-16}$  W. Le tracce a e b sono state ottenute sostituendo la terminazione assorbente con 0.1 g di polvere cristallina di  $\text{KNO}_3$ , ed eseguendo cicli di riscaldamento e raffreddamento. Sono ben riconoscibili le tre fasi caratteristiche di tale tipo di cristalli, già riportate da MANSINGH e SMITH (1971).

Dalla struttura aragonite, indicata usualmente come fase II, paraelettrica, si passa ad una struttura trigonale a circa  $130^{\circ}\text{C}$ , con un rapido aumento della emissività. Durante il raffreddamento, dalla fase I si passa ad una fase romboedrica, ferroelettrica, indicata con III, prima di ritornare alla fase II con bassa emissione termica.

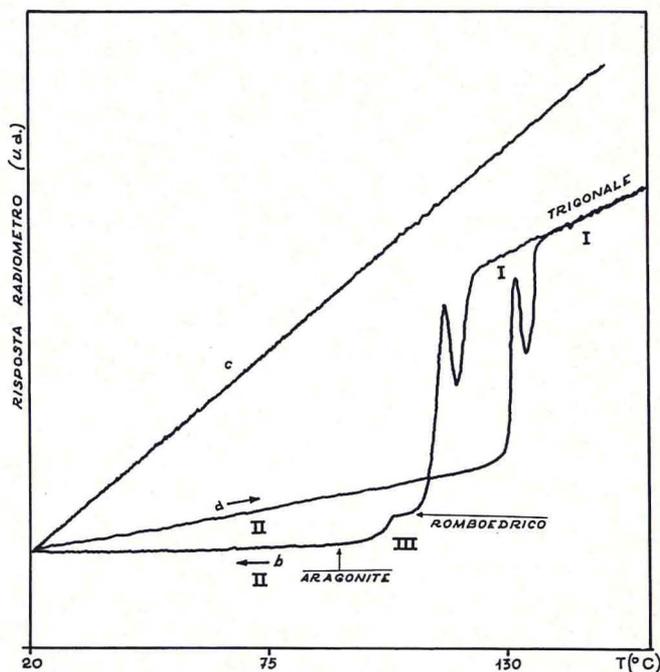


Fig. 2 - Risposta del radiometro a cicli di riscaldamento e raffreddamento di  $\text{KNO}_3$  (curve a e b) e terminazione assorbente (curva c). Le frecce indicano il verso di percorrenza del ciclo. Le varie fasi, trigonale (I), romboedrica (III), aragonite (II) sono ben visibili durante il ciclo di raffreddamento, mentre manca la fase III (paraelettrica) durante il riscaldamento. Si noti il fenomeno di isteresi generalmente presente nelle transizioni di fase.

In fig. 2 sono riportati analoghi cicli di riscaldamento e raffreddamento per il solfato di sodio anidro (struttura della thenardite). La varietà comune è ortorombica con otto molecole per maglia: essa si trasforma in una struttura esagonale all'aumentare della temperatura. Il valore della temperatura di transizione è indicato da alcuni autori in  $230^{\circ}\text{C}$ , da altri in  $235^{\circ}\text{C}$  e da altri an-

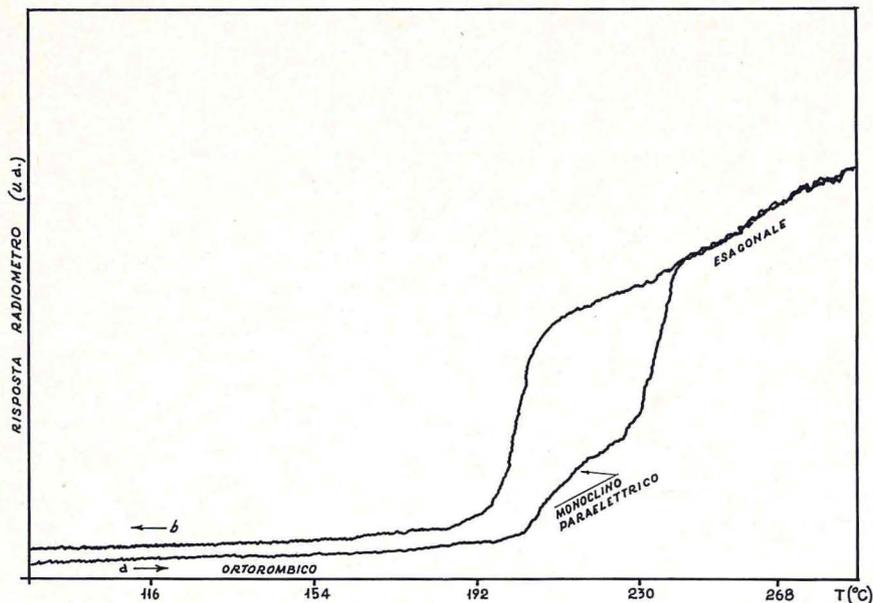


Fig. 3 - Cicli termici in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . La fase paraelettrica manca durante il raffreddamento.

cora in  $253^\circ\text{C}$ . Nella nostra analisi tale transizione appare a  $234^\circ\text{C}$ , assai vicina a quella data da KRACEK (1931). In fig. 4 è riportato il comportamento del sodio potassio tartrato tetraidrato ( $\text{NaKC}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , sale di Seignette). Tale sale presenta struttura ortorombica al di sopra della temperatura ambiente ed al di sotto di  $-20^\circ\text{C}$ . Nell'intervallo compreso tra queste temperature il sale presenta una struttura monoclinica con polarizzazione ferroelettrica spontanea.

È pertanto interessante l'esame al radiometro di questo sale nell'intervallo suddetto. Come può essere osservato direttamente nelle curve ottenute, la transizione che capita a  $-24^\circ\text{C}$  corrisponde alla transizione monoclinico-ortorombico già osservata da SANDY e JONES (1968) nello studio del comportamento dielettrico di tale sale proprio alle frequenze delle microonde. Appena segnalata è invece l'altra transizione ortorombico-monoclinico a  $+23^\circ\text{C}$  circa, che nelle ricerche di SANDY e JONES appare ancora consistente anche se le variazioni nella parte reale ed immaginaria della costante dielettrica risultano essere circa la metà di quelle corrispon-

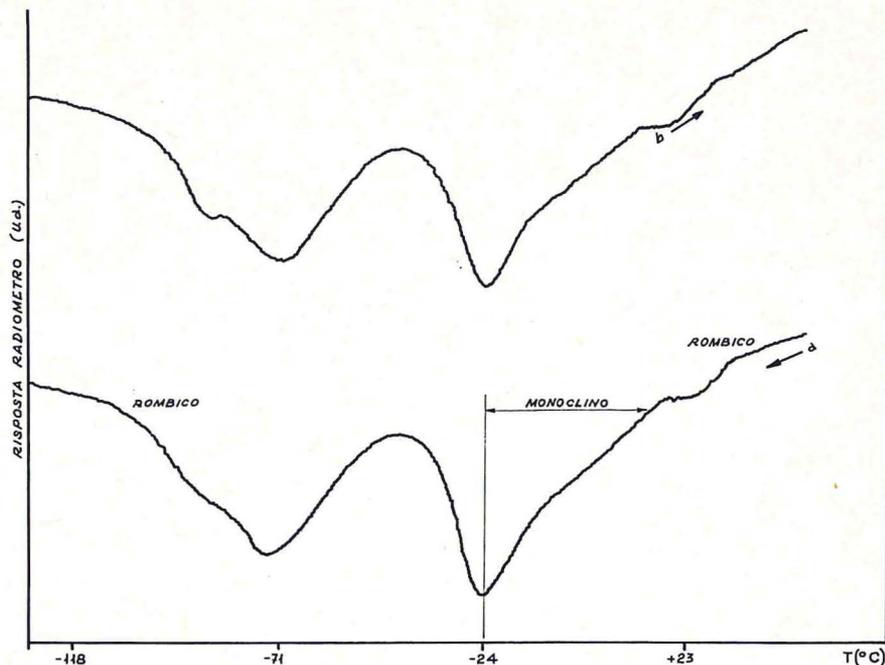


Fig. 4 - Cicli termici in sodio potassio tartrato. Sono indicate le zone dove avvengono i cambiamenti di struttura. Variazioni nella costante dielettrica sono evidenti anche a bassa temperatura.

denti al punto della transizione a  $-24^{\circ}\text{C}$ . Tale discrepanza è imputabile ad una fortuita compensazione tra la parte della radiazione direttamente emessa dal campione nella guida verso il ricevitore, e quella riflessa dalla parete metallica che chiude il fondo della guida. In dipendenza dello spessore del campione e della sua costante dielettrica la parte direttamente emessa in un verso e quella riflessa possono interferire negativamente riducendo il segnale sul rivelatore. Perché ciò avvenga è necessario che l'emissione nei due versi sia coerente, cosa che abbiamo verificato osservando l'emissione termica di un sottile cilindretto di grafite (del diametro di circa 1 mm) posto col suo asse parallelo al fondo riflettente della guida e spostato a varie distanze dal fondo.

La risposta del radiometro era assai sensibile alla posizione, tendendo a zero quando il cilindretto si trovava a circa  $1/4$  di lunghezza d'onda dal fondo della guida.

Nella fig. 4 osserviamo pure la presenza di due transizioni di

fase a  $-73^{\circ}\text{C}$  e a  $-80^{\circ}\text{C}$  circa, nella zona in cui il cristallo è nella forma rombica. La presenza di queste due transizioni non è riportata in letteratura. Solo le curve sperimentali di SANDY e JONES per l'andamento della costante dielettrica lungo gli assi b e c del cristallo denunciano una leggera diminuzione a  $-90^{\circ}\text{C}$  che può corrispondere ad una delle transizioni da noi osservate. Sarebbe opportuno estendere le ricerche in questa zona utilizzando altri metodi di indagine (raggi X, analisi termica differenziale, misure dilatometriche, ecc.) per ricercare l'origine di tale comportamento anomalo.

#### BIBLIOGRAFIA

- ALZETTA G., BATTAGLIA A. (1978) - Passive Microwave Radiometer as a Tool for Investigating Phase Transitions. *Lettere al N. C.*, **23**.
- KEACEK F.C. (1931) - The polymorphism of potassium nitrate. *J. Amer. Chem. Soc.*, **53**, 3339.
- MAŠINGH A., SMITH A.M. (1971) - Dielectric dispersion in the paraelectric phase of potassium nitrate. *J. App. Phys.*, **4**, 1792-96.
- MELONI F., MULA G., PEGNA G. (1982) - Structural stability in the spinel compound  $\text{Cd In}_2\text{S}_4$ . *Proceedings of the V Int. Conf. Ternary and Multinary compounds*. Cagliari, 1982, sept.. In press in N. C., D-983.
- SANDY F., JONES R. (1968) - Dielectric Relaxation of Rochelle Salt. *Phys. Rev.*, **168** (2), p. 481.

(ms. pres. il 5 giugno 1983; ult. bozze il 31 dicembre 1983)