

ESPALHAMENTO DE LUZ POR FONONS OBLÍQUOS NO KNbO_3

José Ferreira Neto

Orientador: Dr. Dimitrios G. Bozinis

Tese apresentada ao Instituto de Física
"Gleb Wataghin" da Universidade Estadual
de Campinas, para a obtenção do título
de mestre em Ciências.

Dezembro, 1978

Aos meus pais, Luzia Marques e
José Ferreira e a minha esposa
Conceição.

A G R A D E C I M E N T O S

Ao professor Dr. Dimitrios G. Bozinis, orientador deste trabalho, pelo seu grande interesse e incentivo na elaboração do mesmo.

Ao professor Dr. Sérgio P. S. Porto pelo seu interesse, orientação e discussões.

Ao professor Dr. Antonio F. S. Penna pela prestimosa ajuda e sugestões na montagem do equipamento.

Ao amigo Sanjurjo pelas valiosas sugestões e discussões.

Aos colegas do Departamento de Física da UFRN que estudaram na UNICAMP, pelos incentivos.

A Universidade Federal do Rio Grande do Norte, nas pessoas do Magnífico Reitor Domingos Gomes de Lima, do Pro-Reitor Marco Antonio da Rocha e do Professor Gilvan Trigueiro, pelo decisivo apoio.

Í N D I C E

CAPÍTULO I

Introdução.....1

CAPÍTULO II

II.1 Tratamento Fenomenológico dos Fonons Polares.....4

II.2.1 Fonons Oblíquos e Dispersão Angular.....9

II.2.1 Dispersão Angular - Cristais uniaxiais.....9

II.2.2 Dispersão Angular - Teoria Geral.....15

CAPÍTULO III - DESCRIÇÃO INTRODUTÓRIA DO NIOBATO DE POTÁSSIO

III.1 Considerações de simetria.....20

III.2 Estudos importantes já realizados no KNbO_327

CAPÍTULO IV - FONONS OBLÍQUOS NO KNbO_3

IV.1 Métodos experimentais para a determinação dos modos óticos da rede.....30

IV.2 Procedimento experimental.....30

IV.3 Resultados.....34

IV.3.1 Fonons oblíquos de simetria $B_1(Xor)$34

IV.3.2 Fonons oblíquos de simetria $B_2(Yor)$38

IV.4 Análise dos Resultados e Conclusões.....46

REFERÊNCIAS.....50

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

O estudo do Niobato de Potássio (KNbO_3) é de grande interesse científico e tecnológico devido suas notáveis propriedades ferroelétricas. A apresentação de constantes dielétricas altíssimas pela maioria dos materiais ferroelétricos, levaram os cientistas a estudá-los extensivamente, principalmente os que apresentam estrutura de perovskita como: SrTiO_3 , KTaO_3 , PbTiO_3 , NaNbO_3 , KNbO_3 e BaTiO_3 . Este último tem sido o mais extensivamente estudado, sendo considerado o material ferroelétrico protótipo.

Em particular, o KNbO_3 e BaTiO_3 são isomorfos, e conhecidos a altas temperaturas na fase cúbica, onde são paraelétricos e apresentam estrutura de perovskita ideal, subsequentemente, sofrem em função da temperatura três transições de fase na seguinte sequência: cúbica para tetragonal, tetragonal para ortorômbica e ortorômbica para romboedra. Nas fases, tetragonal, ortorômbica e romboedra, eles são ferroelétricos e apresentam uma polarização permanente ao longo das direções (001), (101) e (111) respectivamente.

A importância da dinâmica de rede para a compreensão das transições de fase estrutural nos cristais ferroelétricos foi enfatizada por Cochran(01) quando desenvolveu uma teoria macroscópica para transições de fase. O modelo de Cochran assume que as transições de fase são resultantes de uma instabilidade associada com certos modos normais de vibração, e as propriedades ferroelétricas relacionam-se com as de dinâmica de rede através da relação de Lyddane-Sachs-Teller(L-S-T) dada por:

$$\frac{\epsilon_0^V}{\epsilon_\infty^V} = \prod_{i=1}^{N_V} \frac{\omega_i(L0)}{\omega_i(T0)}^2$$

Nesta equação as propriedades ferroelétricas são representadas pela constante dielétrica estática ϵ_0^V , e as de dinâmica de rede pelas frequências longitudinais e transversais dos modos óticos polares. Segundo esta teoria, o aumento crítico observado na constante dielétrica ϵ_0^V , a medida que a temperatura do cristal aproxima-se de uma temperatura de transição, é causado pelo decrescimento na frequência de um modo ótico transversal para o ponto $T = (000)$, centro da 1ª zona de Brillouin, a frequência deste modo tenderia a zero, gerando uma instabilidade na rede que iniciaria a transição de fase. Desta forma, torna-se importante a determinação e caracterização univocamente dos modos óticos polares nos cristais ferroelétricos.

Do ponto de vista macroscópico as medidas importantes são $\epsilon^V(\omega=0) = \epsilon_0^V$ e $\epsilon(\omega \rightarrow \infty) = \epsilon_\infty^V$, determinadas diretamente pelos métodos conhecidos (medida de capacitância ϵ_0^V e índice de refração ϵ_∞^V). Como a resposta de um cristal submetido a um campo elétrico externo depende de muitos fatores, aqueles responsáveis pela constante dielétrica de cristais isolantes e transparentes, são principalmente os modos vibracionais óticos da rede cristalina. Desta forma a L-S-T torna-se importante por permitir uma comparação direta dos parâmetros (ϵ_0^V , ϵ_∞^V , $\omega_i(L0)$ e $\omega_i(T0)$) extraídos por métodos muito diferentes.

O nosso propósito é esclarecer as discrepâncias existentes entre vários trabalhos sobre a origem da ferroeletricidade do KNbO_3 cristalino. O principal aspecto deste trabalho é o estudo detalhado do fonon $B_2(T0)$ de frequência mais baixa, análogo ao fonon $E(T0)$ do BaTiO_3 , situado perto de 56 cm^{-1}

que assume papel crucial na determinação de ϵ_0^v pela aplicação da relação L-S-T. A discrepância principal surge quando são comparados os dados das medidas de Raman(02)(03)(04)(05) com aqueles extraídos (por extrapolação) das medidas por espalhamento de neutrons(06).

Tentando explicar a discrepância existente, I.F. Scott(07) identificou o modo observado a 56 cm^{-1} por espalhamento Raman, como produzido por uma enorme densidade de estado para um fonon e identificou o modo $B_2(T0)$ de frequência mais baixa a 23 cm^{-1} , determinado (por extrapolação) dos dados de espalhamento de neutrons.

Entretanto a reassimilação do modo $B_2(T0)$, de 56 cm^{-1} para 23 cm^{-1} , torna a L-S-T inconsistente com os valores da constante dielétrica ϵ_0^v medida por capacitância por E. Wiesendanger(08).

O método adotado neste trabalho para a identificação do modo a 56 cm^{-1} é preciso e inequívoco. Utilizamos a técnica de espalhamento Raman por fonons oblíquos, característica tão somente de fonons de 1ª ordem com simetria bem definida.

Pretende-se demonstrar, neste trabalho, que o fonon observado por espalhamento Raman a 56 cm^{-1} , possui uma simetria bem definida, e a designação desta linha nas referências (02)(03)(04) e (05) como de simetria $B_2(T0)$, é completamente justificada por nossos dados experimentais de espalhamento Raman por fonons oblíquos. Demonstra-se também a grande utilidade do método descrito neste trabalho para a designação de fonons polares de sistemas complexos.

CAPÍTULO II

TEORIA

Neste capítulo os conceitos básicos e fórmulas relacionadas com a interpretação dos dados experimentais de espalhamento Raman são discutidos e deduzidos.

II.1 Tratamento Fenomenológico dos Fonons Polares

Consideremos um cristal com vários modos vibracionais óticos enumerados pelo subscrito j , com amplitude de vibração \vec{W}_j . Para um modo polar j , a amplitude de vibração deve ser identificada com um dos eixos principais ν do tensor dielétrico. A equação de movimento para os osciladores da rede neste caso é:

$$M_j^\nu \ddot{W}_j^\nu + \gamma_j^\nu \dot{W}_j^\nu + (\omega_j^\nu)^2 W_j^\nu = Z_j^\nu E^\nu \quad (\text{II.01})$$

onde:

W_j^ν é a coordenada normal para o j -ésimo modo normal, cuja polarização aponta ao longo do eixo k .

M_j^ν é a massa efetiva, que incorpora as massas dos átomos envolvidos no modo normal e o grau de seu envolvimento na vibração.

Z_j^ν é a carga efetiva, que descreve a habilidade da vibração normal interagir com o campo elétrico, e é igual a zero para infra-vermelho inativos.

E^k é a componente do campo elétrico macroscópico no cristal ao longo do eixo k .

γ_j^k é a constante de amortecimento fenomenol

A componente da polarização total ao longo do eixo principal v é a soma das contribuições iônica e eletrônica.

$$P_{tot}^v = P_{ion}^v + P_{ele}^v \quad (II.02)$$

onde:

$$P_{ion}^v = \sum_j (Z_j^v W_j^v / V) \quad (II.03)$$

Se assumimos que as ressonâncias eletrônicas estão bem afastadas das ressonâncias iônicas, tal que a contribuição eletrônica para a função dielétrica tem um valor constante ϵ_∞^v na região de ressonâncias iônicas. A polarização eletrônica para frequências na vizinhança das ressonâncias iônicas pode ser representada por:

$$P_{ele}^v = |(\epsilon_\infty^v - 1) / 4\pi| E^v \quad (II.04)$$

ϵ_∞^v representa as vibrações eletrônicas como um conjunto de três osciladores, cada um polarizado ao longo de um dos eixos principais v do tensor dielétrico. Para cristais ortorrômbicos e de simetrias mais altas, a polarização dos modos da rede estão alinhadas ao longo dos eixos principais v consequentemente ϵ_0^v e ϵ_∞^v podem ser diagonalizados simultaneamente.

Por definição da função dielétrica $\epsilon^v(\omega)$, as componentes principais de \vec{P} e \vec{E} são relacionadas por:

$$E^v + 4\pi P^v = \epsilon^v(\omega) E^v \quad (II.05)$$

Se considerarmos unicamente a excitação do cristal por ondas planas harmônicas, para as quais \vec{E} , \vec{P} e \vec{W} tem dependência espacial e temporal da forma:

$$\begin{matrix} \vec{E} \\ \vec{P} \\ \vec{W} \end{matrix} \propto \exp[i(\vec{q} \cdot \vec{R} - \omega t)] \quad (II.06)$$

Eliminado E^v , p^v e W^v nas equações (II.01), (II.02) e (II.05) encontramos a equação geral da função dielétrica

$$\epsilon^v(\omega) = \epsilon_\infty^v + \sum_j \frac{S_j^v (\omega_j^v)^2}{(\omega_j^v)^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_j^v} \quad (II.07)$$

onde $S_j^v = 4\pi(Z_j^v)^2/V_p M_j^v (\omega_j^v)^2$ é chamado intensidade infra-vermelho do modo.

Uma consequência da atividade infra-vermelho (modos polares) é a existência de duas frequências associadas com o mesmo modo normal ref. (09), (10). Uma das frequências está associada ao caráter transversal do modo, e a outra ao caráter longitudinal. Entretanto, estas informações estão contidas na equação de Maxwell:

$$\nabla \cdot \vec{D} = \vec{\epsilon} \cdot \vec{\nabla} \cdot \vec{E} = 0 \quad (II.08)$$

se

$$\nabla \cdot \vec{E} = 0 \quad + \quad \vec{q} \cdot \vec{E} = 0$$

então \vec{q} é perpendicular a \vec{E} , e temos os modos transversais, cu

As frequências são dadas quando encontramos os máximos da parte imaginária da função dielétrica. Pelos argumentos apresentados no Apêndice A, onde mostramos a influência do amortecimento e do fator de Bose no corrimento da frequência do pico da parte imaginária de $\epsilon^V(\omega)$ para valores diferentes da frequência do modo normal, desprezaremos as constantes de amortecimento γ_j^V , pois os casos de nosso interesse situam-se na região onde o erro cometido nessa aproximação pode ser desprezado, em virtude da frequência do pico de $\text{Im}\epsilon^V(\omega)$ ficar muito perto da frequência do modo normal.

A parte imaginária de $\epsilon^V(\omega)$ é dada por:

$$\text{Im}\epsilon^V(\omega) = \sum_j \frac{S_j^V \gamma_j^V (\omega_j^V)^2 \omega}{|(\omega_j^V)^2 - \omega^2|^2 + (\gamma_j^V)^2 \omega^2} \quad (\text{II.09})$$

cujos máximos são dados pelas frequências $\omega_{M_j}^V$, raízes da equação:

$$\frac{\partial}{\partial \omega} |\text{Im}\epsilon^V(\omega)| = 0 \rightarrow 3\omega^4 - |2(\omega_j^V)^2 - (\gamma_j^V)^2| \omega^2 - (\omega_j^V)^4 = 0 \quad (\text{II.10})$$

$$(\omega_{M_j}^V)^2 = \frac{2(\omega_j^V)^2 - (\gamma_j^V)^2 \pm \sqrt{|2(\omega_j^V)^2 - (\gamma_j^V)^2|^2 + 12(\omega_j^V)^4}}{6}$$

fazendo $\gamma_j^V = 0$ encontramos

$$\omega_{M_j}^V = \omega_j^V = \omega_j^V(T0)$$

Se $\epsilon^V(\omega) = 0$, $\nabla \cdot \vec{E}$ necessariamente não será zero, e \vec{q} poderá ser paralelo a \vec{E} , e teremos os modos longitudinais dados pelas raízes de

$$\epsilon^V(\omega) = 0 \quad (II.11)$$

Desprezando os amortecimentos pelos motivos apresentados anteriormente, reescrevemos a equação (II.07) na forma polinomial seguinte:

$$\begin{aligned} \epsilon^V(\omega) \prod_{j=1}^{N_V} |(\omega_j^V)^2 - \omega^2| &= (\omega_1^V)^2 (\omega_2^V)^2 \dots (\omega_{N_V}^V)^2 (S_1 + S_2 + \dots + S_{N_V} + \epsilon_\infty^V) - \\ &- \omega^2(\dots) + \omega^4(\dots) + \dots + \\ &+ (-1)^{N_V} \omega^{2N_V} \epsilon_\infty^V \end{aligned} \quad (II.12)$$

Os parenteses representam diferentes termos contendo combinações complicadas de S_j^V , ω_j^V e ϵ_∞^V .

Temos do lado direito da equação (II.12) um polinômio de grau $2N_V$ cujas raízes $\omega_j^V(L0)$ satisfazem a equação (II.11).

Da forma do polinômio (II.12), notamos que, se $\omega_j^V(L0)$ é uma raiz, também será $|\omega_j^V(L0)|^*$. (* - complexo conjugado)

E podemos escrever a equação (II.12) na forma

$$\epsilon^V(\omega) \prod_{j=1}^{N_V} |(\omega_j^V)^2 - \omega^2| = \epsilon_\infty^V \prod_{j=1}^{N_V} ||\omega_j^V(L0)|^2 - \omega^2| \quad (II.13)$$

ou

$$\epsilon^V(\omega) = \epsilon_\infty^V \prod_{j=1}^{N_V} \frac{||\omega_j^V(L0)|^2 - \omega^2|}{|(\omega_j^V)^2 - \omega^2|} \quad (II.14)$$

Especificamente se fazemos $\omega = 0$ na equação (II.14) encontramos a relação de Lydanne-Sachs-Teller (L-S-T) generalizada

zada.

$$\frac{c^v}{c_0} = \frac{N_v}{\pi} \frac{|\omega_j^v(LO)|^2}{|\omega_j^v(TO)|^2} \quad (II.15)$$

II.2. Fonons Oblíquos e Dispersão Angular

As forças que atuam nos cristais iônicos, tais como as perovskitas ferroelétricas, podem ser classificadas aproximadamente em:

- a) Forças de longo alcance do tipo coulombiana.
- b) Forças de curto alcance produzidas pela sobreposição das nuvens eletrônicas dos íons.

Nestes cristais, quando um modo polar propaga-se paralelo e sua polarização iônica existe um campo elétrico de longo alcance que aumenta sua constante de força, tornando a auto-frequência (LO)^a maior que a do mesmo modo propagando-se perpendicular (TO)^b a sua polarização, situação esta onde não existe campo elétrico de longo alcance associado. Quando um fonon polar propaga-se obliquamente em relação a sua polarização iônica, é chamado fonon oblíquo. Nesta secção analisaremos a variação das autofrequências e caráter misto dos fonons oblíquos quando sua direção de propagação é variada.

a (LO) - Caráter longitudinal do modo.

b (TO) - Caráter transversal do modo.

II.2.1. Dispersão angular - Cristais uniaxiais

Usando equações de dinâmica de rede Loudon(11) calculou a dispersão angular para cristais uniaxiais com dois átomos por célula primitiva, de seguinte forma.

Consideremos um cristal uniaxial no qual existe unicamente um grupo de três modos Raman e infravermelho ativos (modos polares). Devido a anisotropia do cristal, em ausência de forças elétricas de longo alcance o modo no qual os átomos vibram paralelos ao eixo \underline{c} tem frequência ω_{\parallel} e o modo no qual os átomos vibram perpendicular ao eixo \underline{c} , no plano (\underline{ab}), tem frequência ω_{\perp} duplamente degenerada.

Para obtermos as relações de dispersão dos fonons oblíquos, reescrevemos a equação de movimento (II.01), adaptada ao caso em consideração, para as componentes de \vec{W} , \vec{E} e \vec{P} paralelas e perpendiculares ao eixo \underline{c} , que são:

$$(\omega_{\parallel}^2 - \omega^2)W_{\parallel} = \left(\frac{V}{4\pi M}\right)^{1/2} (\epsilon_0^{\parallel} - \epsilon_{\infty}^{\parallel})^{1/2} \omega_{\parallel} E_{\parallel} \quad (\text{II.16})$$

$$P_{\parallel} = \left(\frac{M}{4\pi V}\right)^{1/2} (\epsilon_0^{\parallel} - \epsilon_{\infty}^{\parallel})\omega_{\parallel}W_{\parallel} + (\epsilon_{\infty}^{\parallel} - 1) \frac{E_{\parallel}}{4\pi} \quad (\text{II.17})$$

$$(\omega_{\perp}^2 - \omega^2)W_{\perp} = \left(\frac{V}{4\pi M}\right)^{1/2} (\epsilon_0^{\perp} - \epsilon_{\infty}^{\perp})^{1/2} \omega_{\perp} E_{\perp} \quad (\text{II.18})$$

$$P_{\perp} = \left(\frac{M}{4\pi V}\right)^{1/2} (\epsilon_0^{\perp} - \epsilon_{\infty}^{\perp})\omega_{\perp}W_{\perp} + (\epsilon_{\infty}^{\perp} - 1) \frac{E_{\perp}}{4\pi} \quad (\text{II.19})$$

Onde não foi considerado o amortecimento, e usamos a equação (II.07) para eliminar as cargas efetivas (Z_{\parallel} e Z_{\perp}), onde P_{\parallel} e P_{\perp} são as componentes da polarização paralela e perpendicular ao eixo \underline{c} , $\epsilon_{\infty}^{\parallel}$, ϵ_0^{\parallel} e $\epsilon_{\infty}^{\perp}$, ϵ_0^{\perp} são as constantes dielétricas ótica e estática, paralela e perpendicular ao eixo \underline{c} respectivamente, V é o volume do cristal e M a massa reduzida das sub-redes. Se assumimos que as vibrações tem a forma de onda plana, com dependência espacial $\exp(i\vec{q}\cdot\vec{R})$, então as equações de Maxwell produzem a relação

$$\vec{E} = - 4\pi \frac{|\vec{q}(\vec{q} \cdot \vec{p}) - \omega^2 \vec{p}/c^2|}{q^2 - \omega^2/c^2} \quad (\text{II.20})$$

que pode ser dividida em duas equações para as componentes de \vec{E} paralela e perpendicular a \underline{c} , que são

$$E_{\parallel} = - 4\pi \frac{|q_{\parallel}(\vec{q} \cdot \vec{p}) - \omega^2 p_{\parallel}/c^2|}{q^2 - \omega^2/c^2} \quad (\text{II.21})$$

$$E_{\perp} = - 4\pi \frac{|q_{\perp}(\vec{q} \cdot \vec{p}) - \omega^2 p_{\perp}/c^2|}{q^2 - \omega^2/c^2} \quad (\text{II.22})$$

Se ψ é o ângulo entre \vec{q} e \underline{c} , resolvendo as seis equações (II.16), (II.17), (II.18), (II.19), (II.21) e (II.22) eliminamos as componentes de \vec{W} , \vec{E} e \vec{P} para encontrar a seguinte relação de dispersão

$$\frac{q^2 c^2}{\omega^2} = \frac{\frac{\omega_{\parallel}^2 \epsilon_{\infty}^{\parallel} - \omega^2}{\omega_{\parallel}^2 - \omega^2} \frac{\omega_{\perp}^2 \epsilon_{\infty}^{\perp} - \omega^2}{\omega_{\perp}^2 - \omega^2}}{\frac{\omega_{\parallel}^2 \epsilon_{\infty}^{\parallel} - \omega^2}{\omega_{\parallel}^2 - \omega^2} \cos^2 \psi + \frac{\omega_{\perp}^2 \epsilon_{\infty}^{\perp} - \omega^2}{\omega_{\perp}^2 - \omega^2} \sin^2 \psi} \quad (\text{II.23})$$

Utilizando a relação (II.15) L-S-T, podemos escrever

$$\omega_{\parallel}^{\ell} = \omega_{\parallel} \left(\frac{\epsilon_{\infty}^{\parallel}}{\epsilon_0^{\parallel}} \right)^{1/2} \quad (\text{II.24})$$

$$\omega_{\perp}^{\ell} = \omega_{\perp} \left(\frac{\epsilon_{\infty}^{\perp}}{\epsilon_0^{\perp}} \right)^{1/2} \quad (\text{II.25})$$

Como os modos Raman ativos devem ter $q \gg \omega/c$, as equações (II.23), (II.24) e (II.25) produzem a seguinte

$$\left| \frac{\omega^2 \epsilon_0 - \omega^2 \epsilon_\infty}{\omega^2 - \omega^2} \right| \cos^2 \psi + \left| \frac{\omega^2 \epsilon_0 - \omega^2 \epsilon_\infty}{\omega^2 - \omega^2} \right| \sin^2 \psi = 0 \quad (\text{II.26})$$

Devido a complexidade da equação (II.26), torna-se difícil analisá-la para o caso geral, é mais conveniente considerar os dois casos limites que correspondem a muitos cristais de interesse experimental.

$$\begin{aligned} & \omega \text{ (LO)} - \omega \text{ (TO)} \\ \text{a) } & |\omega \text{ (TO)} - \omega \text{ (TO)}| \ll \omega \text{ (LO)} - \omega \text{ (TO)} \end{aligned} \quad (\text{II.24})$$

$$\epsilon_\omega \approx \epsilon_\infty$$

Neste caso, a diferença entre as frequências para as vibrações paralela e perpendicular ao eixo c causada pela anisotropia do cristal (das constantes de forças), é pequena comparada com a diferença entre as frequências transversais e longitudinais causadas pelas forças eletrostáticas de longo alcance, e geram as seguintes relações de dispersão:

$$\omega_s^2 = \omega^2 \text{ (LO)} \cos^2 \psi + \omega^2 \text{ (LO)} \sin^2 \psi \quad (\text{II.28})$$

$$\omega_i^2 = \omega^2 \text{ (TO)} \sin^2 \psi + \omega^2 \text{ (TO)} \cos^2 \psi \quad (\text{II.29})$$

onde

$$\omega \text{ (LO)} = \omega^l, \quad \omega \text{ (TO)} = \omega^t$$

$$\omega (LO) = \omega^l \quad , \quad \omega (LO) = \omega^l$$

$$\omega (TO) = \omega \quad e \quad \omega (TO) = \omega$$

Estas equações mostram que, a predominância das forças eletrostáticas sobre a anisotropia das forças interatômicas, asseguram a permanência do caráter longitudinal no ramo superior (ω_s) e do caráter transversal no inferior (ω_2), mas mudando a identidade do modo (A ou E) nos extremos dos ramos. Fig. (II.01)

$$\begin{aligned} & \omega (LO) - \omega (TO) \\ b) \text{ Para } |\omega (TO) - \omega (TO)| \gg & \quad \quad \quad (II.30) \\ & \omega (LO) - \omega (TO) \end{aligned}$$

e

$$\epsilon_\infty \approx \epsilon_\infty$$

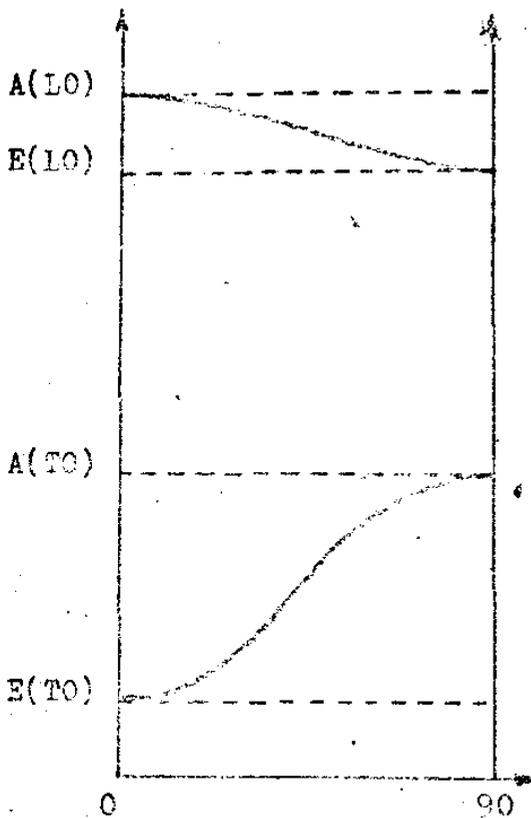
Neste caso, a diferença nas frequências para as vibrações paralelas e perpendicular ao eixo de maior simetria c causada pela anisotropia do cristal é muito grande comparada com a diferença entre as frequências transversais e longitudinais causadas pelas forças eletrostáticas de longo alcance, e geram as relações de dispersão

$$\omega_s^2 = \omega^2(TO)\text{sen}^2\psi + \omega^2(LO)\text{cos}^2\psi \quad (II.31)$$

$$\omega_i^2 = \omega^2(TO)\text{cos}^2\psi + \omega^2(LO)\text{sen}^2\psi \quad (II.32)$$

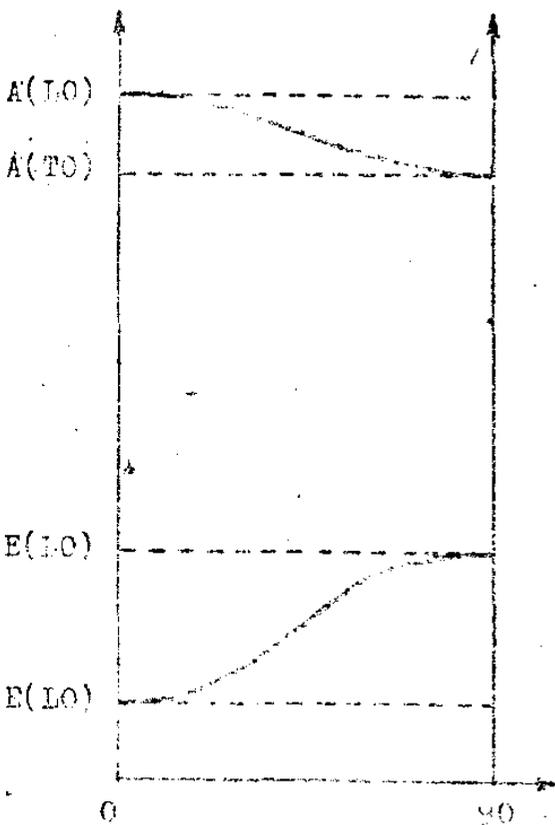
Onde uma solução permanece na vizinhança de $\omega (TO)$ e $\omega (LO)$ e outra na vizinhança de $\omega (TO)$ e $\omega (LO)$. Mostrando

(cm-1)



(LO) Figura (II.01) Curvas de dis
(LO) persão para o caso limite em
de as forças eletrostáticas
de longo alcance predominam
sobre a anisotropia das for-
(TO) ças interatômicas de curto
alcance.

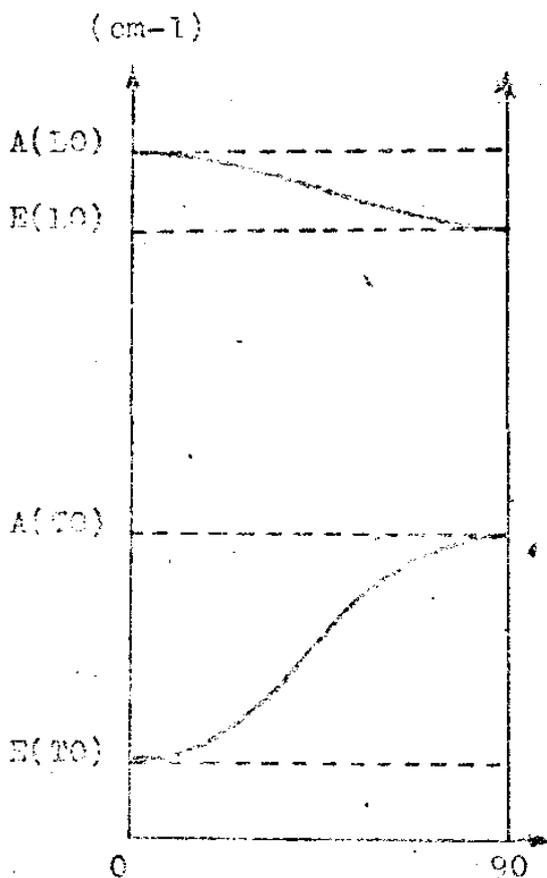
(TO)



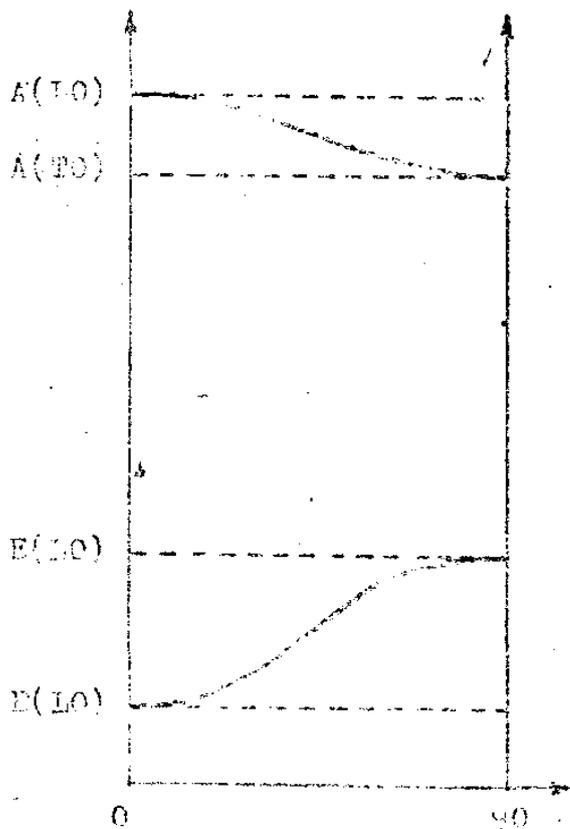
(LO) Figura (II.02) Curvas de dis
(TO) persão para o caso limite em
de a anisotropia das forças
interatômicas predomina sobre
as forças eletrostáticas de
longo alcance.

(LO)

(TO)



(LO) Figura (II.01) Curvas de dis-
 (LO) persão para o caso limite em
 de as forças eletrostáticas
 de longo alcance predominam
 sobre a anisotropia das for-
 (TO) ças interatômicas de curto
 alcance.



(LO) Figura (II.02) Curvas de dis-
 (TO) persão para o caso limite em
 de a anisotropia das forças
 interatômicas predomina sobre
 as forças eletrostáticas de
 longo alcance.

(LO)

(TO)

que, a predominância das forças interatômicas sobre as forças eletrostáticas, asseguram a permanência da identidade dos modos (A ou E) de cada ramo, mas mudando o seu caráter quando ψ varia continuamente entre 0 e 90 graus, o ramo superior (ω_s) muda de longitudinal para transversal, e o ramo inferior (ω_i) cai de transversal para longitudinal fig. (II.02).

A análise precedente ajuda a visualização da dinâmica dos fonons oblíquos, entretanto, teorias mais generalizadas, para cristais com muitos graus vibracionais de liberdade e simetria ortorômbica ou mais alta, foram desenvolvidas por Baker e Loudon(12), A. Chaves(13) e C.M. Hartwig(14).

II.2.2 Dispersão angular - Teoria Geral

Podemos analisar a dispersão angular para cristais biaxiais ou uniaxiais, com muitos átomos por célula primitiva, usando as equações de dinâmica de rede de Born e Huang(15). Entretanto, este procedimento produz equações complexas, tornando a derivação da solução para as auto-frequências dos fonons muito difícil.

Uma derivação simples, que contém a física essencial para a interpretação dos dados de espalhamento Raman, é a seguinte. Como os fonons estão fora da região de polaritons, e no limite de longos comprimentos de onda, o campo elétrico induzido por um fonon é paralelo a sua direção de propagação, o que é justificado pelo seguinte argumento.

As equações de Maxwell para um isolante cristalino são:

$$\nabla \cdot E = - \frac{1}{c} \frac{\partial B}{\partial t} \quad (II.33)$$

$$\nabla \cdot \vec{H} = \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (\text{II.34})$$

$$\nabla \cdot \vec{D} = 0 \quad (\text{II.35})$$

A partir das equações acima, chegamos a expressão para o campo elétrico infra-vermelho irradiado pelos osciladores da rede, que é

$$\vec{E} = - 4\pi \frac{|\vec{q}(\vec{q} \cdot \vec{P}) - \omega^2 \vec{P}/c^2|}{q^2 - \omega^2/c^2} \quad (\text{II.36})$$

Consideremos as componentes de \vec{E} e \vec{P} paralelas e perpendicular a direção de \vec{q} .

$$\vec{E} = (\vec{q} \cdot \vec{E})\vec{q} \quad (\text{II.37})$$

$$\vec{E} = (\vec{q} \cdot \vec{E})\vec{q} \quad (\text{II.38})$$

$$P = \vec{q} \cdot \vec{P} = \alpha |P| \quad (\text{II.39})$$

$$P = q \cdot \vec{P} = \beta |P| \quad (\text{II.40})$$

e

$$\vec{q} = |\vec{q}|\vec{q} \quad (\text{II.41})$$

onde \vec{q} e \vec{q} são vetores unitários perpendicular e paralelo a \vec{q} respectivamente.

Inserindo as equações (II.37), (II.38), (II.39), (II.40) e (II.41) na equação (II.36) encontramos

$$E = 4\pi\beta |P| \frac{1}{\left(\frac{q^2 c^2}{\omega^2} - 1\right)} \quad (\text{II.42})$$

e

$$E = -4\pi\alpha |P| \quad (\text{II.43})$$

logo

$$\frac{E}{E} = -\frac{\beta}{\alpha} \frac{1}{\left(\frac{q^2 c^2}{\omega^2} - 1\right)} \quad (\text{II.44})$$

Como o fonon está fora da região de polariton, obedece a desigualdade

$$\frac{q^2 c^2}{\omega^2} \gg \epsilon_0^v > 1$$

logo

$$\frac{E}{E} \approx 0 \quad (\text{II.45})$$

O campo elétrico \vec{E} é então essencialmente paralelo a $q(11), (15)$, hipótese esta que é chamada de "aproximação eletrostática", e implica em:

$$\nabla \cdot \vec{E} = \vec{q} \cdot \vec{E} = 0 \quad (\text{II.46})$$

Nestas condições a equação

$$\nabla \cdot \vec{D} = \vec{\nabla} \cdot \vec{\epsilon} \cdot \vec{E} = 0 \quad (\text{II.47})$$

onde \vec{E} e \vec{q} são definidos como:

$$\vec{E} = \vec{q} E_0 \exp [i(\vec{q} \cdot \vec{R} - \omega t)] \quad (\text{II.48})$$

$$\vec{q} = |q| \hat{q}$$

com

$$\hat{q} = \cos \alpha \hat{x} + \cos \beta \hat{y} + \cos \gamma \hat{z} \quad (\text{II.49})$$

produz

$$\epsilon^x(\omega) \cos^2 \alpha + \epsilon^y(\omega) \cos^2 \beta + \epsilon^z(\omega) \cos^2 \gamma = 0 \quad (\text{II.50})$$

Substituindo a equação (II.14) na (II.50) encontramos a expressão geral para a dispersão angular dos fonons oblíquos, que é dada por:

$$\sum_{i=1}^3 \cos^2 \alpha_i \epsilon_{\infty}^v \prod_{j=1}^{N_v} \frac{\{|\omega_j^v(\text{LO})|^2 - \omega_{\vec{q}_i}^2\}}{\{|\omega_j^v(\text{TO})|^2 - \omega_{\vec{q}_i}^2\}} = 0 \quad (\text{II.51})$$

onde

i - rotula os vários ramos de dispersão

$\omega_{\vec{q}_i}$ - é a autofrequência, onde \vec{q} denota sua dependência com a direção de propagação.

A importância da equação (II.51) está na sua forma algébrica simples, que tem entretanto a capacidade de descre-

ver a complexidade da anisotropia biaxial com um número de modos arbitrário, mostrando ainda que, a idéia prévia do domínio das forças eletrostáticas sobre a anisotropia das forças interatômicas, ou vice-versa, para descrever a dispersão angular dos fonons oblíquos, é aplicável unicamente no caso de cristais uniaxiais com dois átomos por célula primitiva.

CAPÍTULO III

DESCRIÇÃO INTRODUTÓRIA DO NIOBATO DE POTÁSSIO

III.1 Considerações de simetria

O niobato de potássio (KN_bO_3) é considerado uma substância modelo para o estudo de transições de fase estrutural. Sua estrutura cristalina pertence a família das "perovskitas", e sofre em função da temperatura três transições de fase estrutural. Estas transições de fase produzem reduções de simetria a partir do grupo pontual cúbico O_h para temperaturas acima de 435°C , havendo nesta temperatura uma transição para a fase tetragonal C_{4v} , e a 225°C para a fase ortorômbica C_{2v} , e finalmente a -50°C para a fase romboedral C_{3v} (16).

Na temperatura ambiente (fase ortorômbica) o KN_bO_3 pertence ao grupo espacial C_{2v}^{14} (17) com eixos principais $|101|$, $|010|$ e $|101|$ definidos no sistema pseudocúbico (pc), ou eixos X_{or} , T_{or} , Z_{or} respectivamente no sistema ortorômbico, como mostramos na figura (III.01).

L. Katz e H.D. Megaw (18) estudaram extensivamente o KN_bO_3 na temperatura ambiente, e mediram com uma precisão de $0,001\text{\AA}$ seus parâmetros de rede e distorções da perovskita originária da fase cúbica. Mostraram também que a estrutura é uma perovskita distorcida, onde as seguintes observações podem ser feitas:

a) Existe apenas uma fórmula molecular por célula primitiva.

b) Todos os átomos de nióbio (N_b) ocupam posições equivalentes.

c) Todos os átomos de potássio (K) estão em posi-

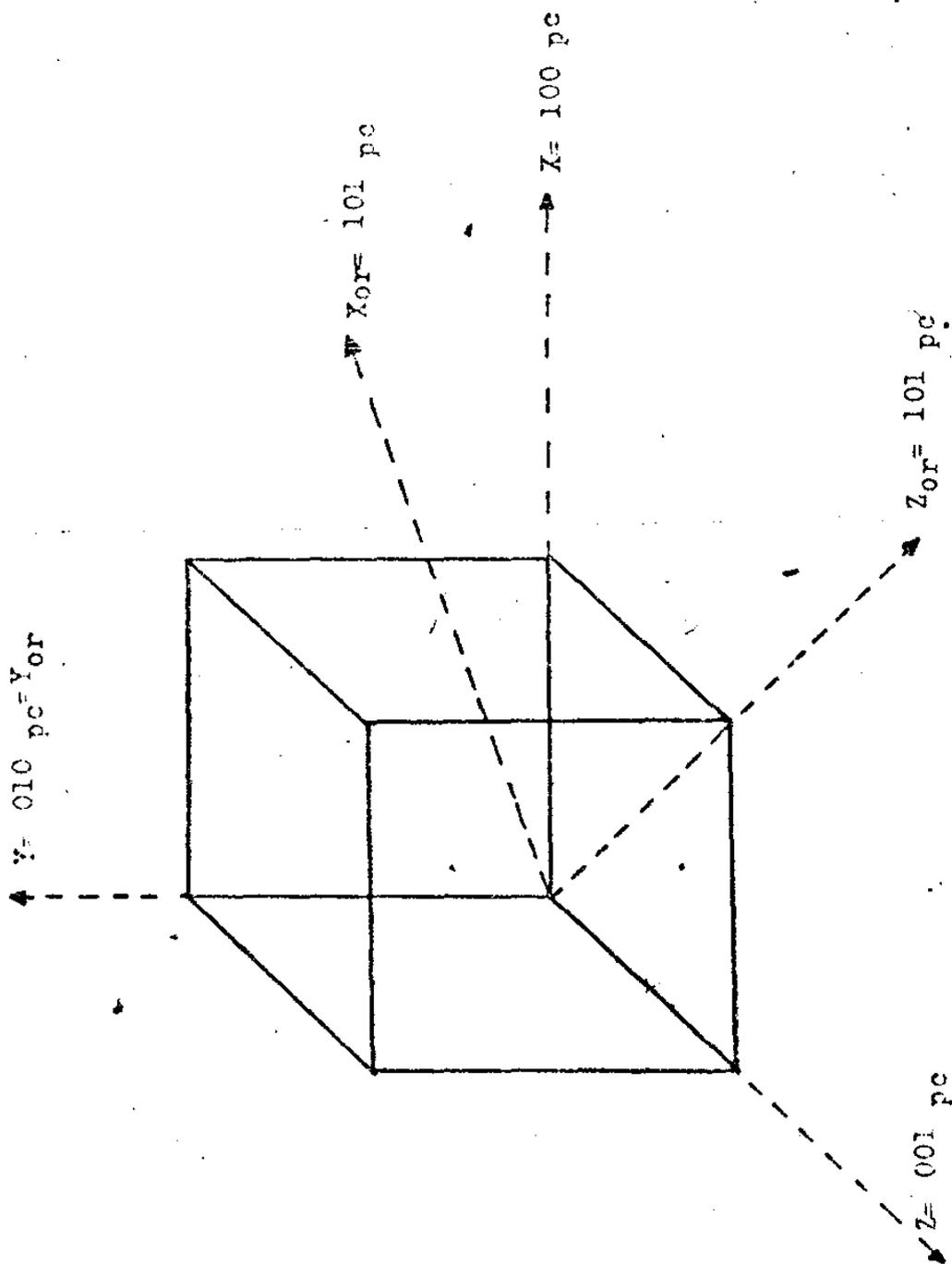


FIGURA (III.01)

ções equivalentes.

d) Existem três posições distintas para os átomos de oxigênio (O), localizadas nos vértices do octaedro que contém um átomo de nióbio no centro. A posição de dois destes oxigênios são expressas em termos de suas coordenadas, o terceiro é obtido fazendo-se uma reflexão no plano (010) que bisseca o octaedro.

Na figura (III.02) mostramos a posição de todos os átomos da célula unitária projetados no plano (010), onde as distorções foram intencionalmente aumentadas para uma melhor visualização. As coordenadas dos átomos são

$$\begin{aligned} N_b &= (0,0,0) \\ K &= (0,1/2,1/2 Z_{or}^k) \\ O_i &= (0,1/2,Z_{or}^i) \\ O_{ii} &= (1/4 X_{or}^{ii}, 0,1/4 Z_{or}^{ii}) \\ O_{iii} &= (1/4 - X_{or}^{ii}, 0,1/4 Z_{or}^{ii}) \end{aligned}$$

onde Z_{or}^k , Z_{or}^i , Z_{or}^{ii} e X_{or}^{ii} são iguais a:

$$Z_{or}^k = 0,017\text{\AA}$$

$$Z_{or}^i = 0,021\text{\AA}$$

$$Z_{or}^{ii} = 0,035\text{\AA}$$

$$X_{or}^{ii} = 0,004\text{\AA}$$

Estas distorções dos parâmetros da célula unitária da perovskita original são muito pequenas, produzindo distorções ortorômbicas entre 1 e 2% dos parâmetros originais. Os parâmetros da célula ortorômbica determinados na referência

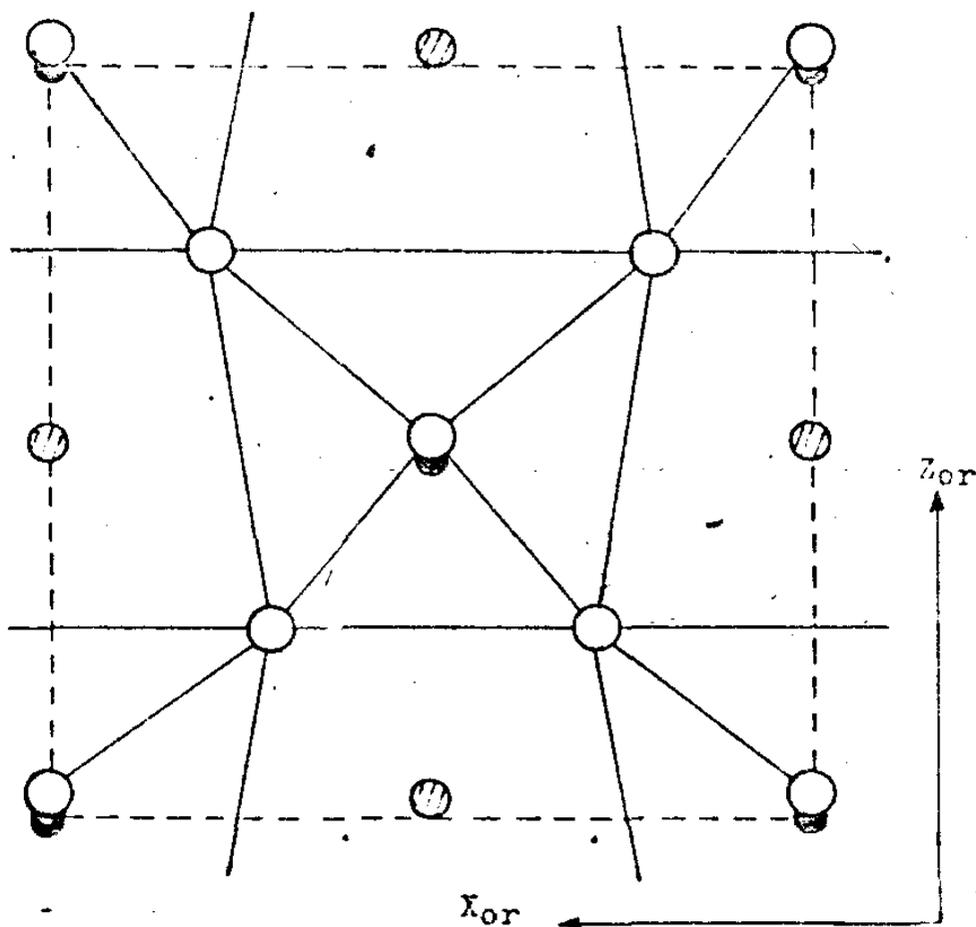


Figura (III.02) Projeção da estrutura do KNbO_3 no plano (010). Onde todas as distorções foram intencionalmente exageradas.

- - NIÓBIO
- ◐ - POTÁSSIO
- - OXIGÊNIO

(18) foram:

$$a = 5,597\text{\AA}$$

$$b = 3,971\text{\AA}$$

$$c = 5,720\text{\AA}$$

Nas fases tetragonal e ortorômbica, esta presente no cristal uma polarização permanente associada as distorções da rede. Esta polarização permanente aparece ao longo de eixos de simetria quaternária e binária, para as fases tetragonal e ortorômbica respectivamente, o que dá ao cristal o caráter ferroelétrico.

Apresentamos na tabela (III.A) dados comparativos entre o KNbO_3 e BaTiO_3 , por ser este último o cristal ferroelétrico com estrutura de perovskita mais extensivamente estudado, sendo em particular isomorfo do KNbO_3 em todas as suas fases.

A rede ortorômbica do KNbO_3 , originada da perovskita da fase cúbica, consiste de um octaedro composto de seis átomos de oxigênio tendo ao centro um átomo de nióbio, envolvido por quatro átomos de potássio localizados nos vértices de um cubo, onde os átomos de oxigênio ocupam os centros das faces, como ilustramos na figura (III.03).

A análise por teoria de grupo das atividades Raman e infra-vermelho no KNbO_3 prevê a existência dos seguintes modos de vibração para o ponto $\Gamma = (0,0,0)$, centro da zona de Brillouin, com suas respectivas representações irreduzíveis

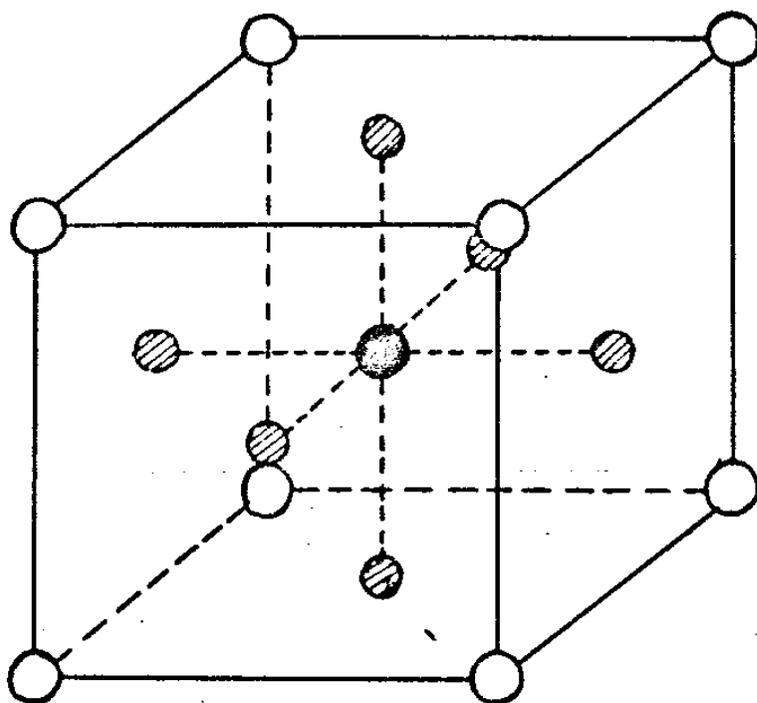
$$5A_1(Zor) + 5B_1(Xor) + 3B_2(Yor) + A_2$$

onde as letras entre parênteses indicam a polarização dos modos e conseqüentemente sua atividade infra-vermelho.

T A B E L A (III.A)

Parâmetros de rede	KNbO ₃	BaTiO ₃	KNbO ₃ :BaTiO ₃
a	5.697 A	5.669 A	
b	3.971 A	3.990 A	
c	5.720 A	5.682 A	
Parâmetros axiais			
c/a - 1	-0.004	-0.002	0.50
b/a - 1	-0.015	-0.005	0.33
Parâmetros atômicos (relativos ao nióbio ou titânio)			
z _K ou z _{Ba}	0.017	0.010	0.60
z _I	0.021	0.020	
z _{II}	0.035	0.023	
y _{II}	0.004	0.003	

Comparação entre o KNbO₃ e BaTiO₃ da referência (18)



● Nióbio

○ Potássio

▨ Oxigênio

Figura (III.03)

As representações irredutíveis A_1 , B_1 e B_2 transformam-se como as componentes de um vetor, logo a cada uma delas está associado um modo acústico, restando os seguintes modos óticos

$$4A_1(Z_{or}) + 4B_1(X_{or}) + 3B_2(Y_{or}) + A_2$$

Portanto, exceto a modo A_2 , todos os modos são Raman e infra-vermelho ativos.

Os tensores de polarizabilidade Raman associados com os diferentes modos são:

$$\begin{array}{rcccl}
 & a & 0 & 0 & & 0 & d & 0 \\
 A_1(Z_{or}) = & 0 & b & 0 & A_2 = & d & 0 & 0 \\
 & 0 & 0 & c & & 0 & 0 & 0 \\
 & 0 & 0 & e & & 0 & 0 & 0 \\
 B_1(X_{or}) = & 0 & 0 & 0 & B_2(Y_{or}) = & 0 & 0 & f \\
 & e & 0 & 0 & & 0 & f & 0
 \end{array}$$

III.2 Estudos importantes já realizados no KNbO_3

A ferroeletricidade no KNbO_3 foi descoberta em 1949 por Matthias(16). Subsequentemente foi dada uma grande atenção a este composto, seus parâmetros de rede e consequentemente a determinação de sua estrutura cristalina à temperatura ambiente foi determinada pela primeira vez por E.Wood(17) em 1951. Posteriormente foi dada ênfase a pesquisa de suas propriedades óticas e dielétricas, E. Wiesendanger(19) fez medidas da birefringência e índices de refração no KNbO_3 nas fases cúbicas, tetragonal e ortorômbica. Estudou a dispersão dos

Índices de refração em termos de um modelo de osciladores simples e calculou os coeficientes para o efeito eletro-ótico linear. Posteriormente(08), mediu as constantes dielétricas, piezoelétricas e elásticas, estimando o coeficiente eletro-ótico r . Medidas de espalhamento de neutrons num cristal mono-domínio de KNbO_3 à temperatura ambiente foram feitas por R. Currat(06), que não observou espalhamento sobre amortecido em contraste com resultados da fase cúbica. Entretanto, um bem definido ramo ótico com polarização relacionada com a transição de fase ortorômbico-romboedral é visto tornar-se "soft" quando $q \rightarrow 0$ no plano (101). A conexão com outros resultados experimentais e com o modelo de cadeia independente são discutidas. F.X. Winter(02) registrou por espalhamento Raman nas configurações de ângulo reto e retro-espalhamento os espectros de fonons para as direções principais do KNbO_3 , determinando todos os modos de simetrias A_1 e A_2 , e discutindo os modos B_1 e B_2 . Uma comparação das constantes dielétricas, obtidas das frequências dos fonons usando a relação L-S-T, é feita com os dados da literatura. Modos polaritons de simetrias A_1 , B_1 e B_2 foram observados por T. Fukumoto(05), que determinou a partir das curvas de dispersão de polaritons as constantes dielétricas ao longo dos eixos principais do KNbO_3 . Experiências de espalhamento Raman e de refletividade no infra-vermelho foram efetuados no KNbO_3 por D.G. Bozinis e J.P. Hurrell(03)(04), que determinaram o espectro completo dos modos óticos e caracterizaram os modos ferroelétricos. Observaram ainda que, o modo de frequência mais baixa para $q = 0$ é quase transversal, e possui uma anisotropia espacial similar a do ramo transversal acústico (TA) para q finito, sua frequência foi determinada a 56 cm^{-1} e não sendo sobre amortecido $\gamma/\omega = 1$. Outros trabalhos de espalhamento Raman

no KNbO_3 foram feitos por A.M. Quittet(20), que observou espalhamento anômalo constituindo de um grande "background" e bandas largas, os quais foram relacionados diretamente com a dinâmica de desordem que tem sido invocada para explicar os resultados de estudos de espalhamento de raio-X e espalhamento de neutrons, mostraram ainda que, algumas linhas de 1ª ordem exibem acoplamento com a parte anômala do espectro, o qual é revelado pela existência de interferência ressonante.

CAPÍTULO IV

FÓNONS OBLÍQUOS NO KNbO_3

IV.1. Métodos experimentais para a determinação dos modos óticos da rede

Existem três técnicas bem conhecidas para a determinação dos fonons óticos de um cristal, que são, espalhamento Raman, espalhamento de neutrons e absorção ou reflexão no infravermelho. Usando-se espalhamento Raman ou técnicas de infravermelho podemos determinar as vibrações do cristal com grandes comprimentos de onda, isto é, fonons correspondentes ao centro da zona de Brillouin, o qual é denominado ponto $\Gamma = (000)$ no espaço \vec{q} . A simetria do cristal impõe regras de seleção que determinam a possibilidade do uso das técnicas de espalhamento Raman e infra-vermelho. Experiências de espalhamento de neutrons não restringe a observação apenas de fonons com pequenos vetores de onda, e podem ser usados para determinar completamente a dispersão dos fonons para as direções de simetria da zona de Brillouin. Apesar da técnica de espalhamento de neutrons dar mais informações, ela não pode competir em resolução com as técnicas de Raman e infra-vermelho para a determinação dos fonons com $q \approx 0$. Neste trabalho utilizamos o espalhamento Raman para fazer medidas da dispersão de fonons oblíquos, e usamos como fonte de luz um laser, que pela sua extrema colimação e polarização faz deste método o mais adequado para a determinação dos modos de simetria de um cristal.

IV.2. Procedimento experimental

Todas as experiências relatadas neste trabalho fo-

ram executadas num cristal de KNbO_3 mono-domínio de volume total $5 \times 5 \times 7 \text{ mm}^3$ e faces naturais de crescimento (100) no sistema pseudocúbico. Os espectros de espalhamento Raman por fonons oblíquos no KNbO_3 , foram executados com a utilização dos seguintes equipamentos:

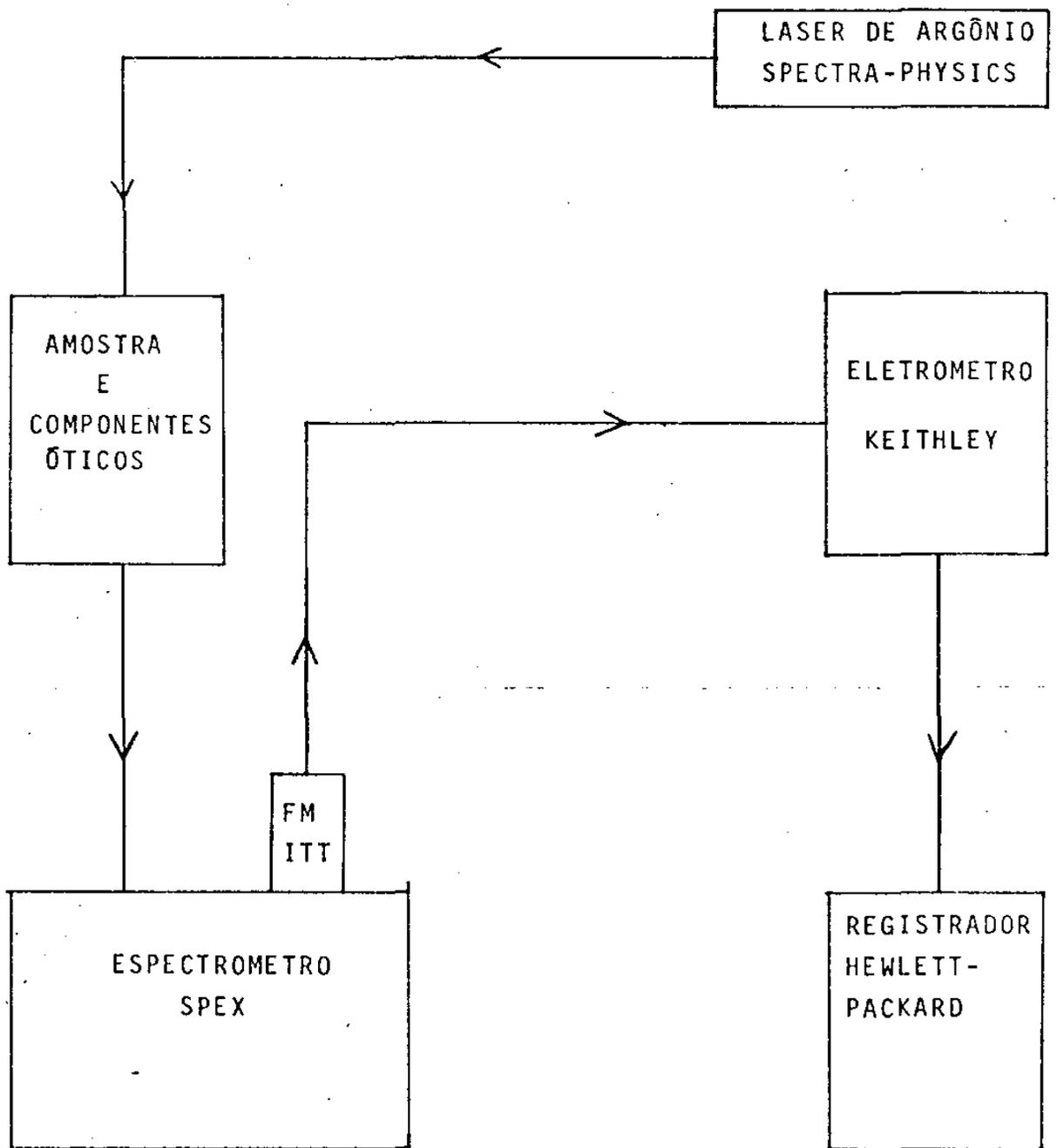
a) Um laser de argônio, modelo 165 da Spectra Physics operando na linha de 5145 \AA com uma potência de 500mW.

b) Um espectrômetro duplo, modelo 1401 da SPEX, equipado com duas redes holográficas de 1800 linhas/mm, "blezed" a 5000 \AA , e uma fotomultiplicadora, modelo FW-130 da ITT.

c) Um eletrômetro, modelo 610 CR da Keithley Instruments, e um registrador, modelo 7101 BM da Hewlett Packard.

Além desses equipamentos, utilizamos um conjunto de componentes óticos. Todas as medidas foram realizadas na configuração de espalhamento para frente, na figura (IV.01) apresentamos em forma de diagrama de blocos toda montagem experimental.

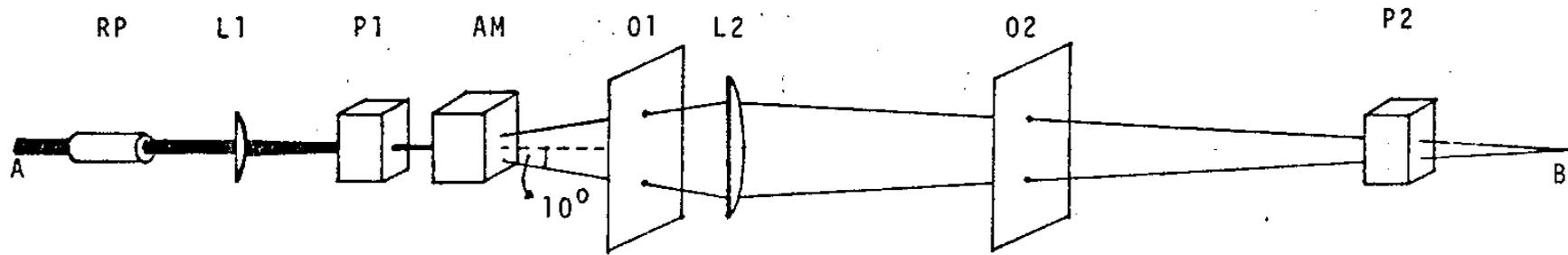
Descreveremos agora com detalhes o conjunto de componentes óticos composto dos elementos que mostramos na figura (IV.02). Todo conjunto foi montado sobre um banco ótico para garantir um bom alinhamento dos vários componentes em relação ao feixe incidente, que por sua vez estava bem alinhado em relação a fenda de entrada e ao centro do 1º espelho do monocromador. Após este alinhamento, montamos um a um os vários componentes, exceto os obturadores 01 e 02, e a cada montagem garantimos a permanência do alinhamento, observando sobre uma máscara colocado no espelho do monocromador uma imagem perfeitamente circular, apresentando ao centro a parte do feixe que não foi espalhado. Ademais, o polarizador P1 e o cristal AM foram montados num rodador triaxial de precisão, capaz de girar contínua e



FM - FOTOMULTIPLICADORA

DIAGRAMA DE BLOCOS DA MONTAGEM
EXPERIMENTAL UTILIZADA NA EXECUÇÃO
DOS ESPECTROS RAMAN

Figura (IV.01)



- RP - Rodador de polarização capaz de rodar a polarização do feixe Laser de 360°
- L1 - Lente focalizadora, com distância focal de 80mm, cuja função é focalizar o feixe sobre a amostra
- P1 - Polarizador de calcita usado para filtrar as polarizações indesejáveis a geometria de espalhamento em estudo
- AM - Amostra devidamente orientada em relação ao eixo do polarizador P1
- O1 - Obturador, usado para selecionar a luz espalhada a aproximadamente 10° em relação ao feixe incidente no cristal
- L2 - Lente com distância focal de 60 mm, utilizada para focalizar a luz espalhada na fenda do espectrometro
- O2 - Obturador usado para obstruir a luz espalhada a 180°
- P2 - Polarizador de calcita usado para selecionar a Geometria de espalhamento em estudo.

Figura (IV.02)

conjuntamente o polarizador e a amostra em torno de um eixo colinear com o feixe incidente, com uma resolução angular de 5". Num outro rodador triaxial de precisão, com as mesmas características do que foi acima descrito, montamos a polarizador P2. O obturador 01 foi usado para deixar passar apenas a luz espalhada num ângulo de 10° em relação ao feixe incidente e tendo como vértice o volume espalhador do cristal. Os polarizadores de calcita foram usados para filtrar os espectros das simetrias desejadas e impedir a detecção de componentes de simetrias indesejáveis. Para isso, suas especificações eram as seguintes:

a) ângulo de aceitação igual ou menor que 9° graus.

b) Coeficientes de extinção igual a $T_c/T_p < 10^{-5}$ onde T_c é a transmissão de luz não polarizada por um par de polarizadores com eixos cruzados.

T_p é a transmissão de luz não polarizada por um par de polarizadores com eixos paralelos.

O obturador 02 foi usado para obstruir a luz indesejável, proveniente de retro-espalhamento, via reflexão da luz incidente na superfície cristal-ar.

IV.3. Resultados

IV.3.1. Fonons oblíquos de simetria $B_1(X_{or})$

Realizamos o estudo da dispersão oblíqua dos fonons de simetria B_1 na configuração de espalhamento para frente, executando a seguinte sequência experimental.

Inicialmente orientamos os polarizadores P1 e P2 de modo a fazer coincidir seus eixos com o eixo $Z_{pc} = X_{or} + Z_{or}$ do cristal, a seguir incidimos o feixe laser sobre o cristal com direção de propagação $X_{pc} = X_{or} + Z_{or}$, colocamos o obturador 01 com o eixo que passa pelos furos na direção $Y_{pc} = Y_{or}$, obtivemos

assim a geometria de espalhamento ilustrada na figura (IV.03), que permite a observação das seguintes componentes do tensor Raman:

$$(Xor+Zor, Xor+Zor) \text{ ----- } A_1(Zor)+E_1(Xor)$$

Como os modos de simetria A_1 e B_1 são polarizados nas direções Zor e Xor respectivamente, e o obturador 01 selecionava a luz espalhada de modo a permitir apenas a observação dos fonons que propagam-se na direção Yor, então, na configuração inicial registramos o espectro misto das simetrias $A_1(T0)+B_1(T0)$. Girando o cristal juntamente com os polarizadores P1 e P2 em torno do eixo colinear com a direção do feixe incidente, deixando fixo o obturador 01, selecionamos a luz espalhada de modo a observar apenas os fonons que propagam-se no plano (101) ou fazendo um ângulo ψ com o eixo Yor.

Registramos, então, os espectros a cada 10° entre 0° e 90° , saindo de uma configuração puramente transversal a 0° para uma mista a 90° . Como podemos observar nos espectros da figura (IV.04), o fonon a 241 cm^{-1} , identificado com $B_1(T0)$ por Bozinis e Hurrel(04), dispersa-se para frequências mais baixas como função de sua direção de propagação. Entretanto além da variação na frequência, observamos um alargamento da linha para ψ igual a 20° e 30° , para ψ igual a 40° observamos o desdobramento desta linha em dois picos, um na frequência original de 241 cm^{-1} , e outro com frequência mais baixa. Podemos explicar este comportamento, tendo em vista que 15% da luz não espalhada pelo cristal na configuração de espalhamento para frente, é refletida na sua superfície posterior, quando é então eventualmente espalhada na configuração de retro-espalhamento, gerando fonons com

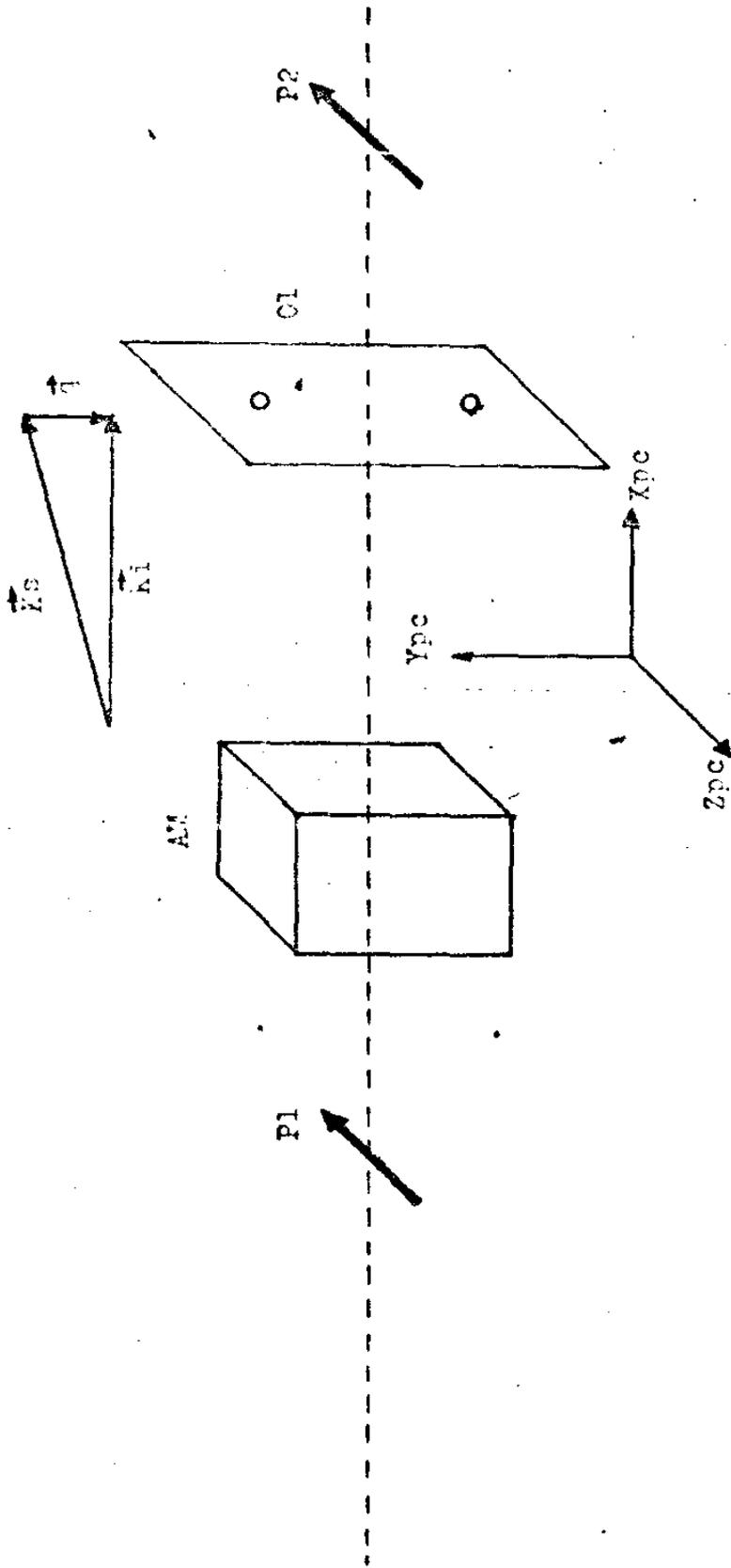


Figure (IV.23)

A₁+I₁

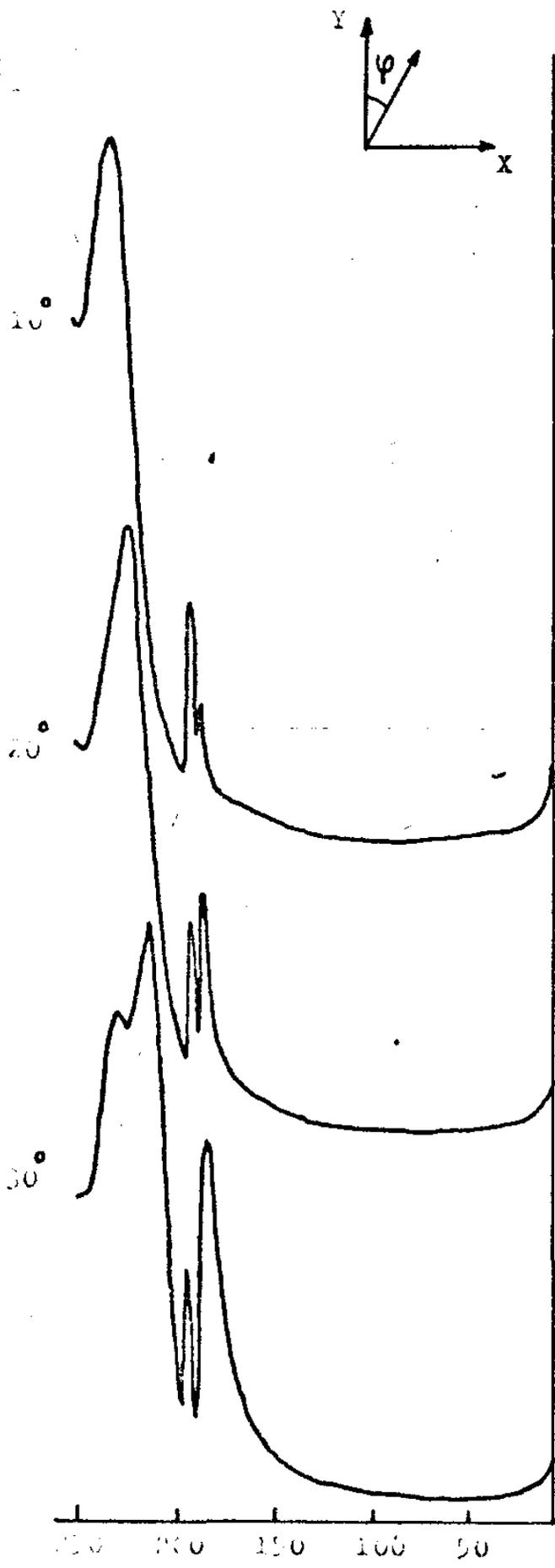


Figure (IV.64)

vetor de onda perpendicular a Xor e com simetria $B_1(T0)$ pura. Tendo em vista que os volumes espalhadores para os dois processos são distintos e produzem caminhos óticos diferentes para a luz espalhada, eliminamos a componente indesejável da luz espalhada, colocando um segundo obturador 02, com a finalidade de obstruir a luz proveniente do processo de retro-espalhamento.

Nas figuras (IV.05) e (IV.06) mostramos os espectros registrados na condição final da montagem. Observamos que o modo $B_1(T0)$ a 241 cm^{-1} para $\psi = 0$, dispersa-se como função da direção de propagação para frequências menores, tendendo o máximo de seu pico para 40 cm^{-1} quando ψ é 90° , que corresponde a frequência do pico do modo $B_2(T0)$ mais baixo conforme (03). Observamos também uma diminuição na sua intensidade relativa a medida que ψ vai de 0° a 90° , onde quase desaparece, pois o filtro usado não permitiu a observação de componentes com simetria B_2 . Outro aspecto importante desses espectros é a forte interferência entre o fonon dispersante e o situado a 187 cm^{-1} de simetria $B_1(T0)$ (04), e a presença em todos os espectros do fonon a 190 cm^{-1} de simetria A_1 , cuja intensidade quando comparada com a do modo em estudo evidencia a validade da regra de seleção que proíbe a observação de modos de simetria B_2 a 90° , pela apresentação de uma intensidade relativa desprezível para este modo.

Na tabela (IV.A) apresentamos as frequências e as larguras de linha do modo dispersante como função de sua direção de propagação, representada pelo ângulo ψ anteriormente definido.

IV.3.2. Fonons oblíquos de simetria $B_2(Yor)$

Observamos a dispersão oblíqua dos fonons de simetria B_2 executando o mesmo procedimento experimental descrito na

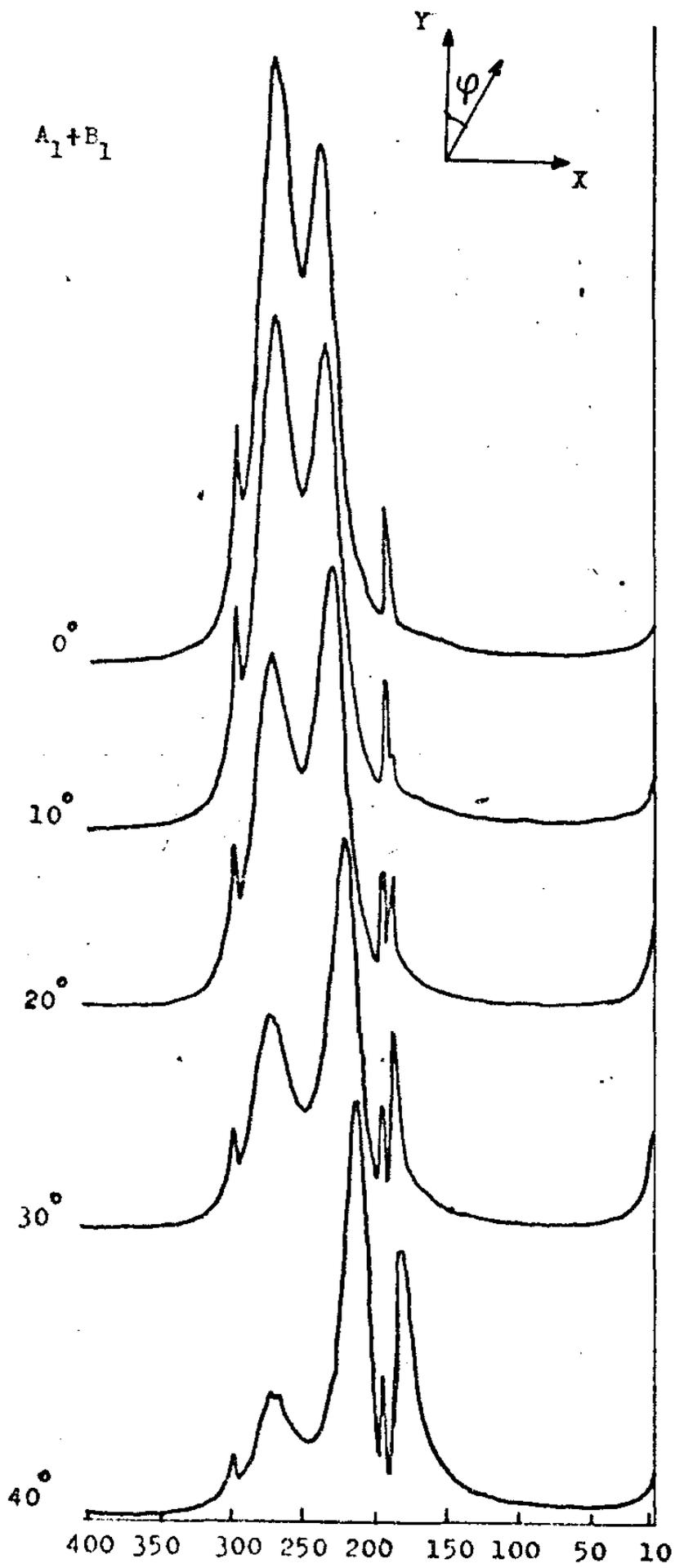


Figura (IV.05)

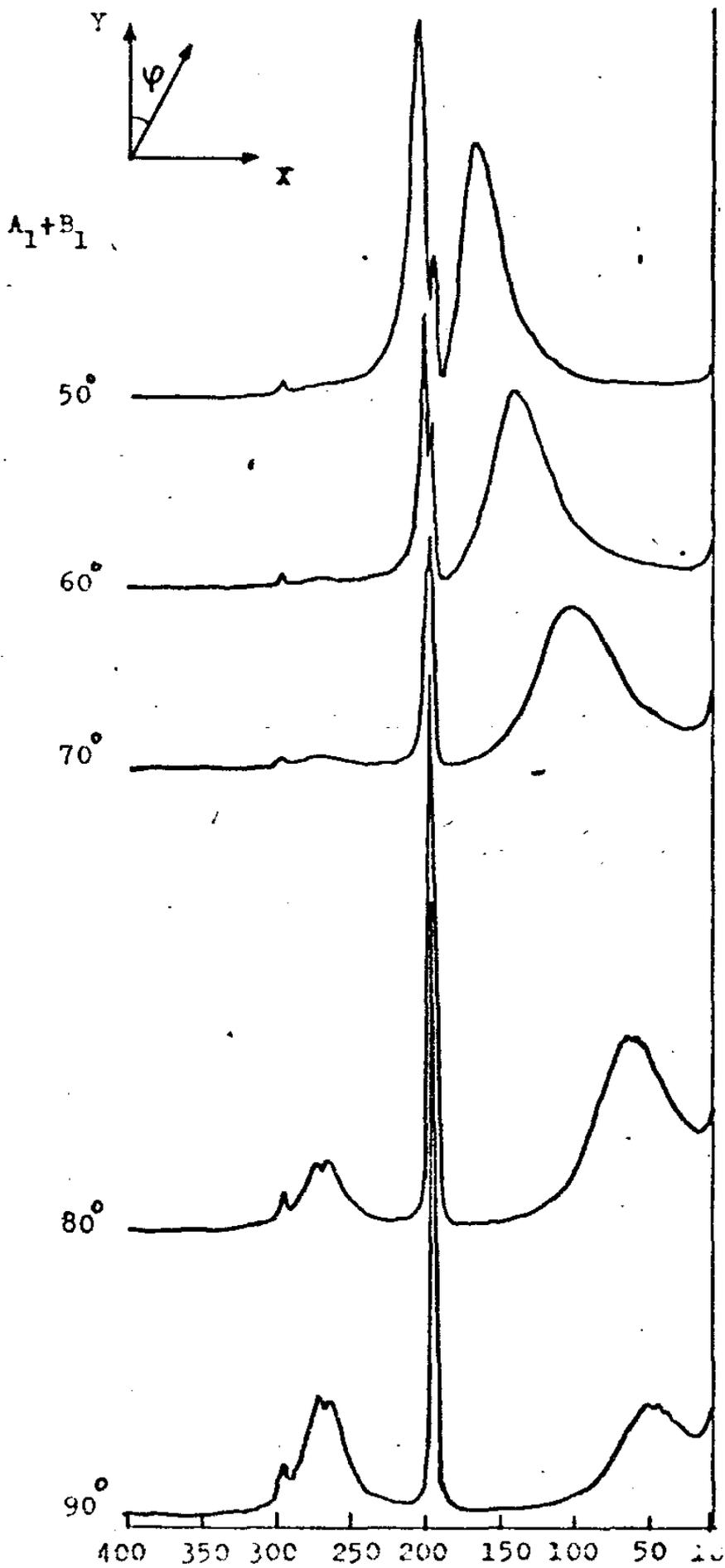


Figura (IV.06)

Tabela (IV.A)

ψ	ω (cm ⁻¹)	δ (cm ⁻¹)
0°	241	24
10°	234	26
20°	226	21
30°	218	25
40°	207	27
50°	184	51
60°	139	44
70°	102	57
80°	67	55
90°	53	50

Tabela (IV.B)

ψ	ω (cm ⁻¹)	δ (cm ⁻¹)
0°	212	31
10°	212	40
20°	202	43
30°	195	57
40°	180	50
50°	167	41
60°	133	
70°	103	
80°		
90°		

secção (IV.2.1), modificamos, entretanto, a orientação do polarizador P_1 , cujo eixo foi girado de modo a coincidir com o eixo Y_{or} do cristal, obtivemos assim a geometria de espalhamento ilustrada na figura (IV.07) que permite a observação das seguintes componentes do tensor Raman:

$$(Y_{or}, X_{or}+Z_{or}) \text{ ----- } (A_2+B_2(Y_{or}))$$

Como os modos de simetria B_2 são polarizados na direção Y_{or} e o modo A_2 não é polar, teremos para $\psi = 0^\circ$ e 90° fônons de simetrias $A_2 + B_2(L0)$ e $A_2 + B_2(T0)$ respectivamente.

Nas figuras (IV.08) e (IV.09) apresentamos os espectros registrados a cada 10° entre 0° e 90° , observamos a presença da componente $B_2(T0)$ a 40 cm^{-1} em todos os espectros, produzida pelo processo de retro-espalhamento descrito anteriormente, e que não foi possível eliminar devido a grande eficiência deste modo. Entretanto, podemos observar claramente a dispersão do fonon situado a 211 cm^{-1} para $\psi = 0^\circ$, para a região de frequências mais baixas a medida que ψ aumenta, localizando-se a 40 cm^{-1} para $\psi = 90^\circ$, que corresponde ao modo $B_2(T0)$ mais baixo. A discrepância existente entre as frequências observadas para $\psi = 0$, ou seja 241 cm^{-1} e 211 cm^{-1} , com filtros $(X_{or}Z_{or})$ e $(Y_{or}Z_{or})$ respectivamente, é causada pela forte componente do modo polariton presente nos espectros com filtro $B_2(Y_{or}Z_{or})$, ainda que nos espectros com filtro $B_2(X_{or}Z_{or})$ esta componente seja pequena, porém notada pela observação da frequência de 241 cm^{-1} e não de 243 cm^{-1} , como foi observada com geometria de espalhamento em ângulo reto(04). Estes espectros mostram ainda uma forte interferência entre o modo dispersante e a linha de 195 cm^{-1} , identificada como de simetria $B_2(T0)$.

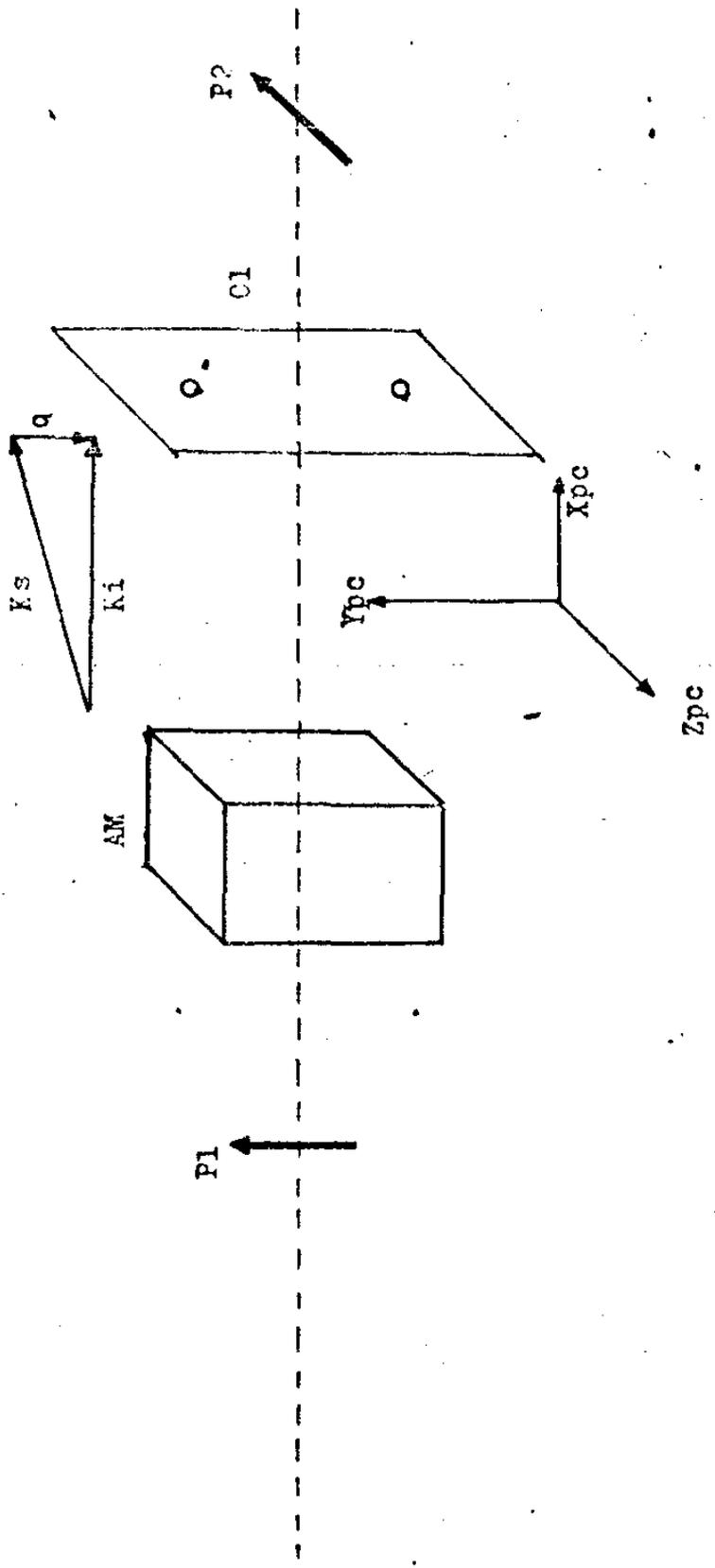


FIGURA (IV.07)

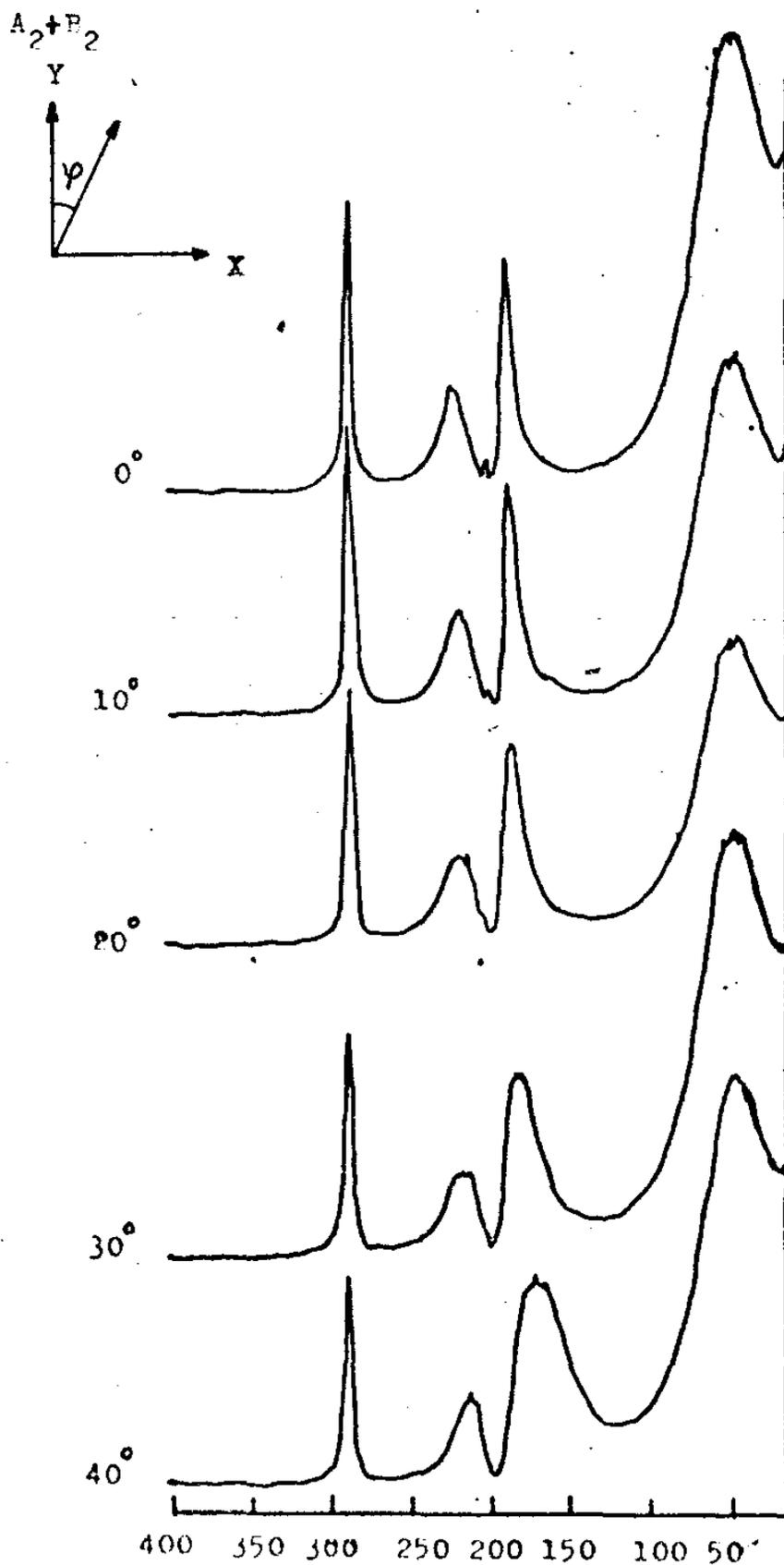


Figura (IV.08)

$A_2 + P_2$

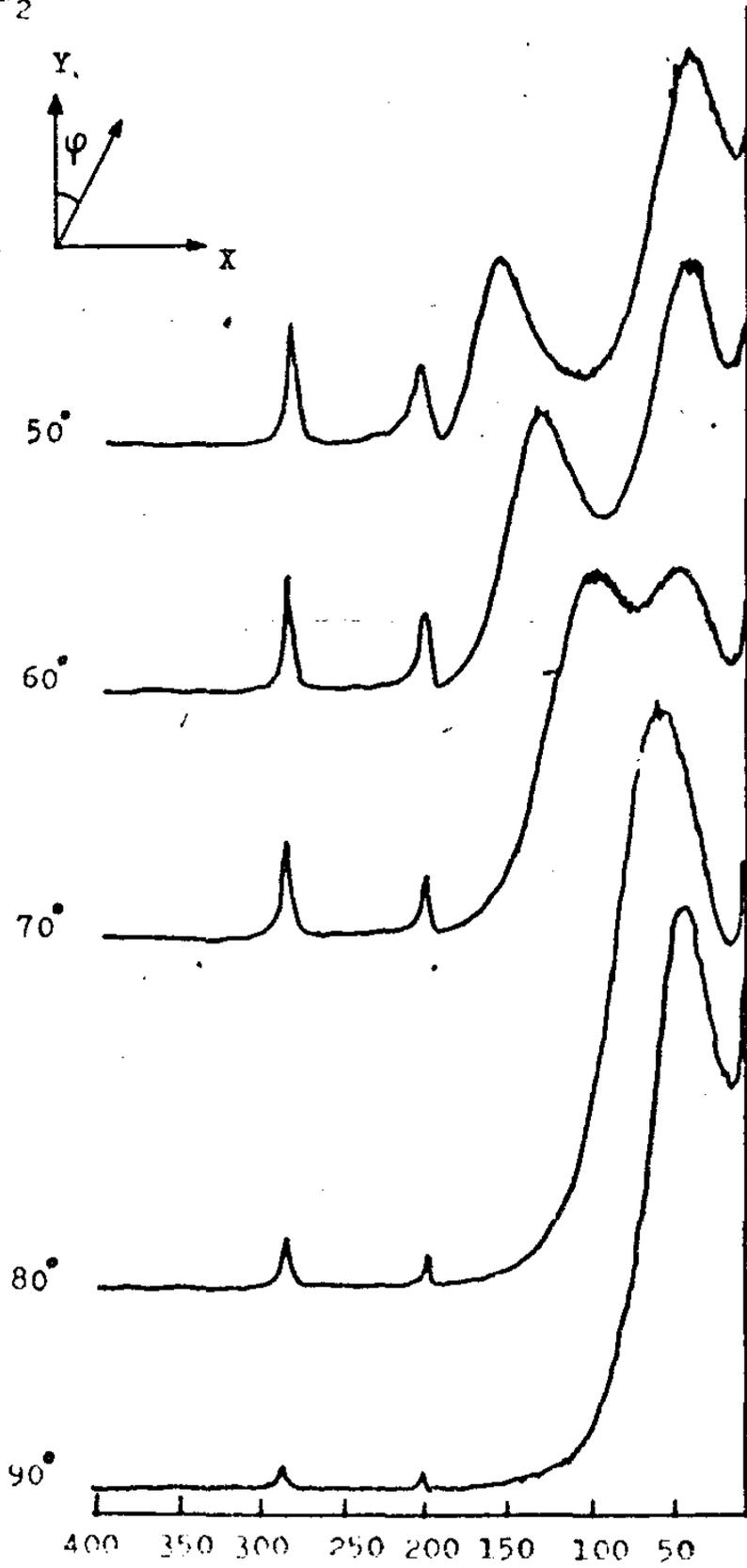


Figura (IV.09)

Na tabela (IV.B) apresentamos as frequências e as larguras de linha do modo dispersante como função de sua direção de propagação, representada pelo ângulo ψ anteriormente definido. As frequências e larguras de linha, que não foi possível medir devido a sobreposição do modo dispersante em estudo com o modo $B_2(TO)$ mais baixo presente em todos os espectros, foram deixadas em branco.

IV.4. Análise dos Resultados e Conclusões

Analisaremos os resultados experimentais apresentados nas secções (IV.2.1) e (IV.2.2), aplicando a teoria de modos oblíquos exposta no capítulo II.

Restringindo a propagação dos fonons oblíquos ao plano (001) or, a equação (II.51) fica reduzida a uma expressão explícita simples para a dispersão angular dos modos com simetrias $B_1(Xor)$ e $B_2(Yor)$, da forma:

$$\cos^2 \alpha_x \epsilon_\infty^x \sum_{j=1}^{N_x} \frac{\{|\omega_j^x(LO)|^2 - \omega_i^2\}}{\{|\omega_j^x(TO)|^2 - \omega_i^2\}} + \cos^2 \alpha_y \epsilon_\infty^y \sum_{k=1}^{N_y} \frac{\{|\omega_k^y(LO)|^2 - \omega_i^2\}}{\{|\omega_k^y(TO)|^2 - \omega_i^2\}} = 0 \quad (IV.01)$$

Definindo o vetor \vec{q} da forma seguinte

$$\vec{q} = |q| (\sin \psi \bar{x} + \cos \psi \bar{y}) \quad (IV.02)$$

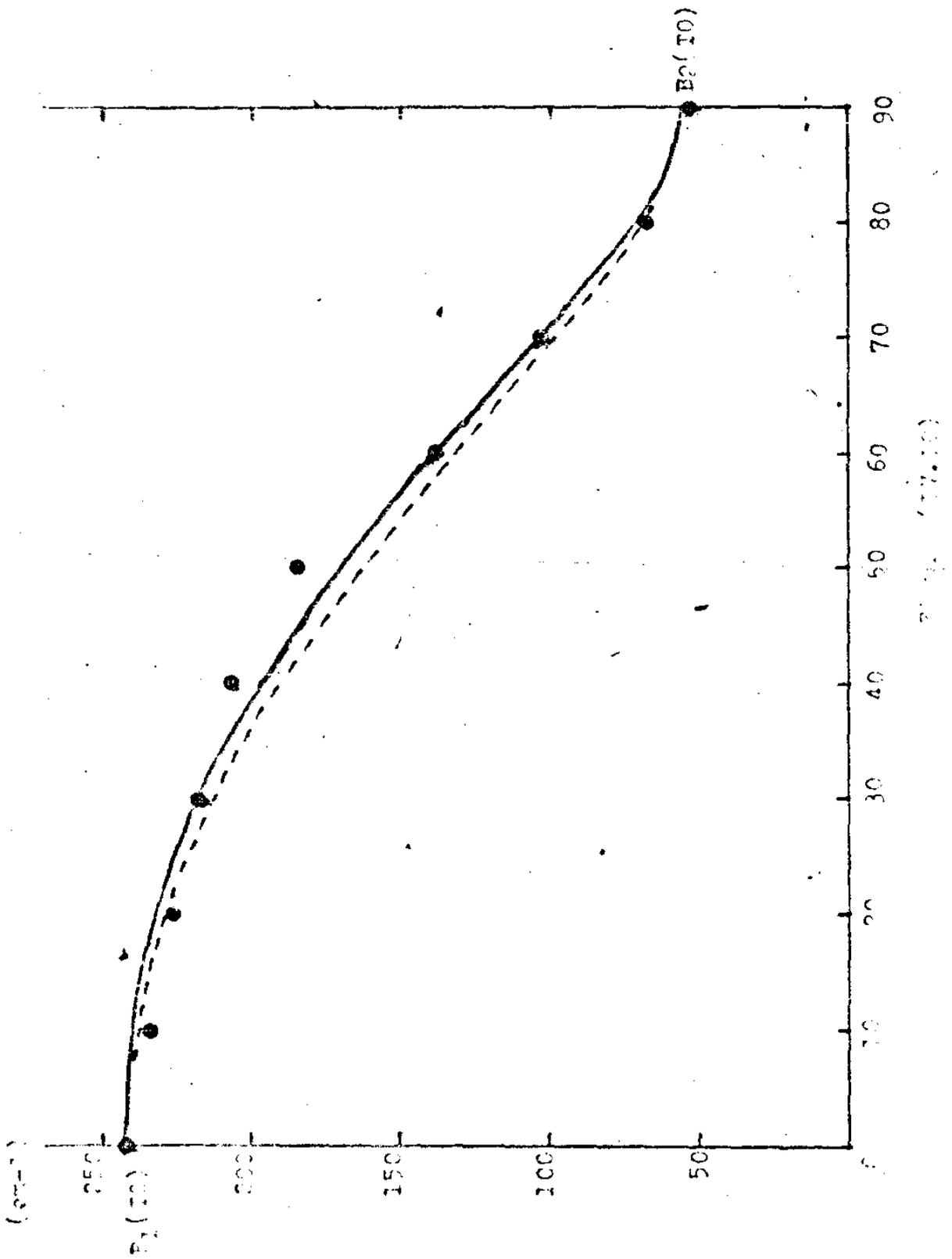
onde ψ é o ângulo entre a direção de propagação do fonon oblíquo e o eixo Yor.

Substituindo as frequências fundamentais dos modos $\omega(LO)$ e $\omega(TO)$, e as constantes dielétricas ϵ_∞^x e ϵ_∞^y pelos valores medidos na referência (04), a equação (IV.) transforma-se em:

$$\operatorname{tg}^2 \psi = - \frac{4.9}{4.8} \frac{(243^2 - \omega^2)(270^2 - \omega^2)(425^2 - \omega^2)(534^2 - \omega^2)(838^2 - \omega^2)}{(56^2 - \omega^2)(264^2 - \omega^2)(413^2 - \omega^2)(511^2 - \omega^2)(842^2 - \omega^2)} \quad (\text{IV.03})$$

Onde desprezamos todos os modos cuja diferença entre suas frequências (L0) e (T0) é menor que 5 cm^{-1} .

Na figura (IV.10) mostramos com círculos, os dados experimentais da dispersão angular no KNbO_3 obtidos com filtro (XorZor), a curva cheia representa a predição teórica feita pela equação (IV.03), quando aplicada ao ramo mais baixo de dispersão, para os fonons com simetrias $B_1(T0)$ e $B_2(T0)$, apresentando um excelente ajuste com os dados experimentais ao longo de todo intervalo de dispersão. A curva quebrada representa a predição teórica obtida quando usamos a equação (II.29) da aproximação de Loudon, que prevê a permanência do caráter transversal em toda faixa angular e supõe $\epsilon_\infty^x = \epsilon_\infty^y$, mudando entretanto a identidade do modo nos extremos do ramo, comportamento que aproxima-se bastante do observado em nossos experimentos. Todavia, a linha quebrada da figura (IV.10) está mais afastada dos pontos experimentais que a linha cheia, indicando que a inclusão da interação entre todos os modos das suas simetrias produz uma curva teórica mais coerente com os resultados experimentais. Em conclusão, o problema de fonons oblíquos confinados a propagar-se num plano principal de um cristal, é facilmente interpretado pela análise prévia. A figura (IV.10) engloba as conclusões do presente trabalho, pela apresentação da curva de dispersão oblíquos para a linha Raman a 56 cm^{-1} , que está em excelente concordância com as predições teóricas para modos de simetria $B_2(T0)$, ao mesmo tempo que demonstra a existência de uma componente do chamado modo ferroelétrico de frequência baixa com largura de linha comparável a sua frequência $\frac{\gamma}{\omega} = 1$. A dispersão angular do modo $B_2(T0)$ a 56 cm^{-1} para o modo $B_1(T0)$ a 243 cm^{-1} , implica na existência de for



ças elétricas de longo alcance associadas com estes modos normais que dão lugar a um grande "splitting" LO-TO, responsável pela alta constante dielétrica ϵ_0^y do material. Currat et al(06) mediram a dispersão dos fonons acústicos, cujas frequências no extremo da primeira zona de Brillouin coincide com a do modo $B_2(TO)$ em estudo. Foi essa coincidência que levou Scott(07) a teorizar sobre a presença da estrutura observada perto de 56 cm^{-1} , como uma densidade de estados causada pela desordem que acopla o fonon ótico com o fonon acústico. Esta interpretação implicaria necessariamente na existência de outro fonon de frequência ainda menor, que poderia ser o chamado "soft" fonon do cristal.

Nossos experimentos mostram que não há evidência de qualquer fonon observável abaixo de 56 cm^{-1} . Se tal fonon existe, sua intensidade Raman deverá ser fraquíssima, a ponto de não ser observado. Ainda assim, como o fator de Bose $(n+1)$ é muito grande para $\omega \rightarrow 0$, isto daria lugar a uma forma de linha considerável a ponto de ser claramente observável. Por outro lado, demonstramos que o comportamento da linha Raman a 56 cm^{-1} está em completa concordância com as regras de seleção impostas pela simetria da rede cristalina, para modos $B_2(TO)$. Existe, entretanto, um argumento irrefutável que reforça a coerência desta interpretação, que é a perfeita concordância entre o valor da constante dielétrica $\epsilon_0^y \approx 720$, calculada pela (L-S-T), com a medida feita por capacitância $\epsilon_0^y = 780 \pm 50(08)$, em contraste com o valor de $\epsilon_0^y = 3000$ calculada com dados de espalhamento de neutrons. Estamos inclinados pela sólida evidência dos dados de espalhamento Raman a acreditar na validade das conclusões aqui apresentados.

REFERÊNCIAS

- 01- W. Cochran, Adv. in Physics, 9 , 387 (1960)
- 02- F.X. Winter, E. Wiesendanger e R. Claus, Phys. Stat. Sol.(b), 72 , 189(1975)
- 03- J.P.Hurrell e D.G. Boziniis, Solid State Comm., 17 , 1541 (1975)
- 04- D.G. Boziniis e J.P. Hurrell, Phys. Rev. B, 13 , 3109 (1976)
- 05- T. Fukumoto, A. Okamoto, T. Hattori, A. Mitsuishi e T. Fukuda, Solid State Comm.,17 , 427(1975)
- 06- R. Currat, R. Comès, B. Dorner e E. Wiesendanger, J. Phys. C:Solid State Phys., 7,2521(1974)
- 07- J. F. Scott, Phys. Rev. B, 15, 2826(1977)
- 08- E. Wiesendanger, Ferroelectrics, 6, 263(1974)
- 09- H. Poulet, Ann. Phys., (France 12:10), 208(1955)
- 10- C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, John Wiley and Sons, Inc, New York,(1967)
- 11- R. Loudon, Advan. Phys., 13,423(1964)
- 12- A. S. Barker e R. Loudon, Rev. Mod. Phys.,44,18(1972)
- 13- A. Chaves, Tese Doutorado USC (1973)
- 14- C. M. Hortwig, Tese Doutorado USC (1971)
- 15- M. Born e K. Huang, Dynamical Theory of Crystal Lattices, Oxford University Press, London(1966)
- 16- F. Jona e G. Shirane, Ferroelectric Crystals, Pergamon Press,New York(1962)

- 17- E. A. Wood, Acta Cryst., 4, 353(1951)
- 18- I. Ktz e H. D. Megaw, Acta Crys., 22,639(1967)
- 19- E. Wiesendanger, Ferroelectrics, 1, 141(1970)
- 20- A. M. Quittet, M. I. Bell. M. Krauzman e P. M. Raccah, Phys. Rev. B, 14, 5068(1976)