

ESTUDO DOS FONONS DIPOLARES NO RUTILO ( $\text{TiO}_2$ ) EM FUNÇÃO DA  
TEMPERATURA, USANDO-SE TÉCNICAS DE INFRAVERMELHO

87-2082  
Mario Pereira da Silva

Orientador: Dr. Ram Sharam Katiyar

Tese apresentada ao Instituto de Física  
"Gleb Wataghin" da Universidade Esta-  
dual de Campinas, para a obtenção do tí-  
tulo de Mestre em Ciências.

Março, 1978

**A Jeane e**

**Marcos Fabiano**

## AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. Ram Shran Katiyar, orientador deste trabalho, pelo seu grande interesse e incentivo na elaboração do mesmo.

Ao Professor Dr. Sérgio Pereira da Silva Porto pelo seu interesse, orientação e discussão.

Ao Professor Dr. Enrique E. Silberman pela prestimosa ajuda e sugestões na montagem dos sistemas de medidas.

Ao amigo Sanjurjo pelas valiosas sugestões e discussões.

Ao técnico Danilo Dini pela sua colaboração.

Aos colegas do departamento de Física da UFRN que com seus incentivos muito contribuíram para este trabalho.

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.

A todos que de uma forma ou de outra contribuíram para a realização deste trabalho.

## SUMÁRIO

O Dióxido de Titânio ( $\text{TiO}_2$ ) quando na estrutura do Rutilo, pertence ao grupo espacial  $D_{4h}^{14}$  contendo duas fórmulas em sua célula unitária, portanto possuindo no total 18 modos normais de vibração, três dos quais acústicos.

A partir de técnicas de grupos foram determinados aqueles modos de vibração cujos movimentos dos átomos têm como resultante um dipolo elétrico permanente, ativos no infravermelho. Existem em 1ª ordem, um modo  $A_{2u}$  e três modos  $E_u$  duplamente degenerados.

Usando-se um monocristal de  $\text{TiO}_2$ , um espectrômetro de infravermelho PE-180 e um sistema Displex do tipo Ciclofechado que permite medidas desde  $10^0\text{K}$  até  $300\text{K}$ , foram obtidos espectros da reflectividade deste cristal em função da temperatura.

A aplicação, tanto de um modelo clássico de osciladores harmônicos amortecidos que usa o método de "fitting" dos parâmetros de dispersão, como da análise de Kramers-Krönig que calcula a diferença de fase entre as ondas incidente e refletida, permitiu a determinação das constantes óticas do Rutilo e a identificação das frequências dos modos ativos no infravermelho.

Determinou-se o comportamento dos modos  $A_{2u}(T_0)$  e  $E_u^{(1)}(T_0)$  em função da temperatura, concluindo-se serem eles os responsáveis pelo aumento da constante dielétrica estática, nas respectivas polarizações. A constante dielétrica estática é calculada, fazendo-se uso da relação de LST, e uma análise do modo  $A_{2u}(T_0)$  com a temperatura mostra ser este um modo "soft", cuja frequência não chega a zero pelo fato do  $\text{TiO}_2$  não possuir transição de fase no intervalo de temperatura medido.

## ÍNDICE

Introdução . . . . .	1
CAPÍTULO I	
A. Espectroscopia no Infravermelho . . . . .	5
B. Propriedades Óticas de um meio . . . . .	6
C. Coeficiente de Absorção e Condutividade Ótica . . . . .	9
D. Teoria de Dispersão Clássica . . . . .	12
E. Análise de Kramers-Krönig . . . . .	17
F. A relação de Lyddane-Sachs-Teller . . . . .	20
G. Mecanismos não harmônicos e Efeitos de Superfície do meio . . . . .	23
H. Ferroeletricidade e Modos Normais . . . . .	24
CAPÍTULO II	
A. A estrutura do Rutilo . . . . .	27
B. Teoria de Grupos . . . . .	29
C. Análise Vibracional . . . . .	30
D. Atividades Raman e Infravermelho . . . . .	33
E. Classificação dos modos normais de vibração do Rutilo por teoria de grupos . . . . .	35
F. Discussão dos modos normais para o centro de zona . . . . .	38
CAPÍTULO III	
A. Instrumentação . . . . .	41
B. Algumas Características do Espectrômetro PE-180 . . . . .	42
a. Resolução . . . . .	42
b. Fontes . . . . .	42
c. Detetores . . . . .	43
d. Polarizadores . . . . .	43

e. Filtros e Redes de Difração . . . . .	44
C. Unidade de Secagem. . . . .	45
D. Unidade de Reflectância . . . . .	45
E. Equipamentos de Baixas Temperaturas . . . . .	47
F. Amostra. . . . .	48
G. Medidas . . . . .	48

#### CAPÍTULO IV

A. Análise Espectral à Temperatura Ambiente . . . . .	51
1. Espectros de Reflectividade . . . . .	51
2. Análise de Dispersão Clássica . . . . .	52
a. Modo $A_{2u}$ . . . . .	53
b. Modo $E_u$ . . . . .	54
3. As Intensidades $S_j$ . . . . .	56
4. Índice de Refração e Coeficiente de Extinção . . . . .	57
B. Análise de Kramers-Krönig . . . . .	57
C. Reflectividade em Baixas Temperaturas . . . . .	60
1. Simetrias $A_{2u}$ e $E_u$ . . . . .	60
2. Constantes de Amortecimento . . . . .	63
3. A Constante Dielétrica Estática e a Relação de LST . . . . .	64
D. Conclusões . . . . .	66

Referências

## INTRODUÇÃO

O estudo do Dióxido de Titânio ( $TiO_2$ ) na estrutura do Rutilo é de interesse por várias razões: Ele tem uma estrutura do tipo de mais de vinte compostos (1), tendo propriedades elétricas, magnéticas, dinâmicas e ligações químicas interessantes. Além disso, embora o cristal de Rutilo não seja nem iônico, nem molecular, ele possui propriedades de ambos os tipos de estruturas.

Por um lado, sua natureza iônica pode ser vista através do grande valor da sua constante dielétrica estática, enquanto sua natureza molecular é vista pelo fato de que alguns dos seus modos de vibração de rede podem ser vistos como movimento molecular.

O Rutilo não-estoiquiométrico (deficiente de Oxigênio) é de interesse como um possível material semicondutor (2). Uma amostra estoiquiométrica, opticamente transparente, torna-se opaca quando reduzida. Estas mudanças afetam fortemente as propriedades óticas do cristal, e poderão ter efeitos nos espectros de fonons do mesmo. Lange (3) encontrou uma diminuição de um fator de onze ordens de grandeza na resistividade do Rutilo após a redução do Oxigênio.

Trabalhos experimentais anteriores na dinâmica de rede do Rutilo incluíram medidas de todos os modos ativos Raman (4,5,6), assim como dos modos ativos no infravermelho à temperatura ambiente (7,8).

Medidas de ultrassom das constantes elásticas foram realizadas por alguns pesquisadores (9,10) e uma revisão geral das propriedades do Rutilo é dada por Grant (2).

Algumas propriedades físicas do Rutilo à temperatura ambiente, encontram-se dadas na tabela 1.

Foram feitos trabalhos teóricos na dinâmica de rede do Rutilo, principalmente visando encontrar um modelo capaz de prever medidas de infravermelho e Raman de primeira ordem, das frequências com modos óti-

cos de grandes comprimentos de onda.

Narayanan em 1950 (5) publicou as primeiras medidas de frequências de Raman para o Rutilo e fez uma identificação dos vários modos através de considerações de Teoria de Grupos. Dayal (11), juntamente com uma descrição das coordenadas de simetria dos modos com  $\vec{k} \approx 0$ , encontrou uma relação para a determinação das frequências destes modos. Em 1951, Matossi (12) tentou comparar os dados óticos com um modelo de sete parâmetros de forças de "bond-bending" e "bond-stretching" com segundos vizinhos.

Em 1962, Spitzer et al (8) fizeram medidas de reflectividade no infravermelho distante para o  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$  e  $\text{TiO}_2$ . Os dados obtidos por Spitzer foram usados por Eagles (13) em 1964, para discutir os modos polares e o efeito do campo de Coulomb na dinâmica de rede.

Uma outra tentativa teórica de comparação com as frequências determinadas opticamente, foi feita em 1965 por Gubanov e Shur (14), usando um modelo iônico rígido para primeiros vizinhos. Mais tarde, Porto et al (4) fizeram novas medidas dos espectros Raman de cinco compostos com a estrutura do Rutilo, e determinaram algumas inconsistências nas medidas de Raman feitas previamente.

Katiyar e Krishnan (15) em 1967, desenvolveram um modelo iônico rígido que se adapta bem a todos os modos opticamente ativos, exceto para o modo  $A_{2u}(\Gamma_1^-)$ . Entretanto, um cálculo dos espectros das frequências dos fonons para todos os comprimentos de onda usando os parâmetros de forças interatômicas de Katiyar e Krishnan produz algumas frequências imaginárias o qual é fisicamente inaceitável.

Em 1968, Shur e Tsarev (16) publicaram "fittings" para dados com  $\vec{k} \approx 0$  para vários compostos com a estrutura do Rutilo, usando um modelo iônico-rígido.

TABELA I

## PROPRIEDADES FÍSICAS DO RUTILO À TEMPERATURA AMBIENTE

PROPRIEDADE	QUANTIDADE	UNIDADE	
PARÂMETRO DE REDE	$a = 4.59373$	Å	
	$c = 2.95812$	Å	
	$u = 0.3053$	adimensional	
CONSTANTES ELÁSTICAS	$C_{11} = 2.660 \pm 0.066$	$10^{12}$ dinas/cm <sup>2</sup>	
	$C_{12} = 1.733 \pm 0.071$		
	$C_{13} = 1.362 \pm 0.081$		
	$C_{33} = 4.699 \pm 0.081$		
	$C_{44} = 1.239 \pm 0.007$		
	$C_{66} = 1.886 \pm 0.050$		
CONSTANTES DIELÉTRICAS	eixo-a $\epsilon_0 = 89$	eixo-c $\epsilon_0 = 170$	adimensional
	$\epsilon_\infty = 6.843$	$\epsilon_\infty = 8.427$	
PARÂMETRO DE ESPALHAMENTO	$b_{Ti} = -0.34$	$10^{12}$ cm	
	$b_0 = 0.577$		
SECÇÃO DE CHOQUE PARA NEUTROS		$T_i$ 0	$10^{-24}$ cm <sup>2</sup>
	$\sigma$ coerente	1.45 4.2	
	$\sigma$ incoerente	2.95 0.04	
	$\sigma$ absorção	3.5 0.0001	
MASSA ATÔMICA	$A_{Ti} = 47.90$	AMU	
	$A_O = 16.00$		
DENSIDADE	$\rho = 4.26$	gm/cm <sup>3</sup>	

Traylor em 1970 (17), fez medidas de difração de neutros das relações de dispersão de fonons do Rutilo à temperatura ambiente, e determinou experimentalmente a dependência com a temperatura do modo transverso  $A_{2u}$ , desde  $4^{\circ}\text{K}$  até  $300^{\circ}\text{K}$ . Gervais e Piriou em 1974, mediram a dependência com a temperatura dos modos do Rutilo, desde a temperatura ambiente até  $1500^{\circ}\text{K}$ , usando espectros de Reflectividade na região de  $275-900\text{ cm}^{-1}$  (18).

Neste trabalho, são dados os resultados obtidos para as frequências dos fonons  $E_u$  e  $A_{2u}$  à temperatura ambiente, usando-se o modelo clássico de osciladores para comparação dos resultados teóricos e experimentais, assim como a dependência experimental destes modos com a temperatura, desde  $10^{\circ}\text{K}$  até  $300^{\circ}\text{K}$ , usando técnicas de Reflectividade no infravermelho.

Pretende-se aplicar a análise de Kramers-Krönig aos espectros na temperatura ambiente, com a finalidade de determinação das constantes óticas, como também comparar as frequências produzidas por esta e as frequências produzidas pela Dispersão Clássica.

Sendo este o primeiro trabalho em medidas de reflectividade no Rutilo, na escala de baixas temperaturas, propõe-se o exame dos modos  $A_{2u}$  e  $E_u(T_0)$  mais baixo, objetivando-se em saber se são eles realmente os responsáveis pelo aumento da constante dielétrica estática em baixas temperaturas, aumento este determinado por Parker (57), usando medida de capacitância.

É dado enfase também ao problema de possíveis deslocamentos nas frequências desses modos como função da temperatura, principalmente do modo  $A_{2u}(T_0)$ , examinado como um possível modo "soft", pois o mesmo apresenta um comportamento quase semelhante a de certos ferroelétricos, embora o  $\text{TiO}_2$  seja considerado um dielétrico comum.

Discrepâncias encontradas por outros autores nos valores das frequências dos modos  $E_u(L_0)$  a  $300^{\circ}\text{K}$ , torna importante neste trabalho, suas determinações e comparação com valores já existentes.

## A. ESPECTROSCOPIA DO INFRAVERMELHO

A Espectroscopia do Infravermelho é uma técnica analítica que encontra muitas aplicações em laboratórios químicos e físicos. Ela pode ser entendida como o uso de instrumentação para medir uma propriedade física ou química de um certo material e a relação dos dados obtidos à composição desse material. Os instrumentos usados são os espectrômetros de infravermelho, enquanto a propriedade medida é a capacidade que tem aquele material de absorver, transmitir ou refletir radiação infravermelha.

O termo Infravermelho é geralmente aplicado a dispositivos que dependem, para suas informações básicas, de energia eletromagnética de comprimento de onda entre  $0.7\mu$  e  $1000\mu$  ( $\sim 1.4 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$  e  $10 \text{ cm}^{-1}$ ). Esta região é subdividida em três: entre  $0.7\mu$  e  $2.5\mu$  tem-se a região do infravermelho próximo; de  $2.5\mu$  a  $20\mu$ , o infravermelho médio e de  $20\mu$  a  $1000\mu$ , o infravermelho distante.

Nem todo material é capaz de exibir um espectro no infravermelho. Para interagir com este tipo de radiação; a molécula ou cristal deve possuir um momento de dipolo elétrico permanente. Em outras palavras, nem todos os modos normais podem ser excitados pela absorção da radiação. Outrossim, existem regras de seleção determinadas pela simetria das moléculas ou cristais, que prevêm qual modo será excitado pela radiação.

Através da espectroscopia do infravermelho, torna-se possível a observação de bandas de absorção nos espectros de absorção de cristais. Tais absorções são devido a vibrações da própria rede do cristal, e elas são normalmente de frequências muito baixas, de forma que a maior parte delas situa-se na região do infravermelho distante.

Algumas transições cristalinas estudadas em semicondutores, por

exemplo, não estão associadas com o movimento vibracional, mas sim a elêtrons no sólido. É sabido que elétrons de condução fornecem um espectro de absorção contínuo, aumentando de intensidade em baixas frequências, e elétrons de valência dão mais ou menos absorções discretas ou bandas de absorções.

Entretanto, a espectroscopia do infravermelho não está limitada apenas a medidas de absorção. Existem várias outras técnicas, entre as quais a de Reflexão, que é muito usada no estudo de sólidos, particularmente na determinação das constantes óticas.

A vantagem desta técnica sobre a de transmissão é que esta última requer amostras muito pequenas, de dimensões típicas de  $2 \times 10 \text{ mm}$  com espesura de alguns microns. Isto porque a espessura não deve exceder algumas vezes o coeficiente de penetração  $\delta$  do material (skin depth), pois a intensidade transmitida decresce na forma  $\exp(-4\pi\ell/\delta)$  onde  $\ell$  é a espesura da amostra. Enquanto isso na Reflexão, são requeridas apenas amostras com uma superfície orientada e polida de dimensões muito maiores.

Uma outra aplicação da espectroscopia no infravermelho é a determinação de estruturas cristalinas de muitos cristais. Estas estruturas cristalinas podem ser determinadas por difração de raios-X. Entretanto, este método tem fornecido resultados falhos para certas configurações moleculares na qual os átomos podem tunelar entre duas ou mais estruturas equivalentes. Nestes casos, a determinação de estruturas de cristais através da interpretação dos seus espectros vibracionais pode ser extremamente importante de forma que o uso dos espectros completamente polarizados dos espalhamentos Raman e Infravermelho da mesma amostra orientada, juntamente com as representações do grupo de fator do cristal, pode levar a uma determinação única da estrutura do mesmo.

## B. PROPRIEDADES ÓTICAS DE UM MEIO

A resposta de uma substância a um campo elétrico externo pode

ser descrita mediante a função dielétrica apropriadamente definida. O conhecimento dessa resposta dielétrica pode conduzir a informações bem detalhadas, em escala atômica, do meio dielétrico.

Descreve-se um campo eletromagnético no vácuo pelos vetores  $\vec{E}$  (campo elétrico) e  $\vec{H}$  (campo magnético), de forma que as propriedades macroscópicas desse meio ficam descritas pelas equações de Maxwell.

Supondo-se que o meio exibe um comportamento linear para a radiação, o relacionamento entre os vetores Deslocamento Elétrico e Campo Elétrico se apresenta na forma:

$$D_i = \sum_{j=1}^2 \epsilon_{ij} E_j \quad (1.1)$$

onde,  $D_i$  e  $E_i$  são as componentes dos vetores deslocamento elétrico  $\vec{D}$  e campo elétrico  $\vec{E}$ , respectivamente, e  $\epsilon_{ij}$  são as componentes do tensor dielétrico  $\epsilon$ .

As componentes  $\epsilon_{ij}$  necessárias para descrever as propriedades de um meio, dependem das propriedades deste último (simetria, por exemplo), como também da direção de polarização da radiação de prova incidente. A seleção destes três parâmetros experimentais permite que o tensor dielétrico seja descrito por dois valores principais independentes para cristais com simetria hexagonal ou tetragonal e por três valores para cristais de simetria triclinica ou monoclinica. Se o meio é isotrópico "simetria cúbica", tem-se:

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} \quad (1.2)$$

e neste caso,  $\epsilon$  é o escalar Constante Dielétrica, o qual em geral é uma função da frequência da radiação incidente.

Considerando-se um meio isotrópico e eletricamente neutro, a apli

cação das equações de Maxwell a esse meio permite o relacionamento entre grandezas tais como o Índice de Refração  $n(\omega)$  e o Coeficiente de Extinção  $K(\omega)$  com a constante dielétrica complexa do meio  $\epsilon(\omega)$  (19).

Sendo  $\epsilon(\omega)$  escrito na forma

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) - i\epsilon_2(\omega) \quad (1.3)$$

o relacionamento é dado pelas equações:

$$\epsilon_1(\omega) = n^2(\omega) - K^2(\omega) \quad (1.4)$$

$$\epsilon_2(\omega) = 2n(\omega)K(\omega) \quad (1.5)$$

onde  $n(\omega)$  e  $K(\omega)$  são as partes real e imaginária do índice de refração complexo do meio  $N(\omega)$ , o qual caracteriza completamente as propriedades óticas do meio. A quantidade  $K(\omega)$  está ligada à absorção da radiação pelo meio. A equação 1.5 descreve portanto a perda dielétrica do meio e se essas perdas são muito baixas,  $K^2(\omega)$  pode ser desprezado e a constante dielétrica terá seu valor igual ao de sua parte real.

Em geral, se uma onda eletromagnética incide numa superfície separando dois meios de índices de refração diferentes uma fração dessa onda é refletida. A combinação das equações 1.4 e 1.5 com a equação de Fresnel para a reflectividade de um meio absorvedor em incidência normal (20), resulta na Reflectividade escrita na forma:

$$R(\omega) = \frac{[n(\omega) - 1]^2 + K^2(\omega)}{[n(\omega) + 1]^2 + K^2(\omega)} \quad (1.6)$$

Da equação anterior é aparente que, medidas da reflectividade  $R(\omega)$  de um cristal fornecem valores para  $n(\omega)$  e  $K(\omega)$  e portanto, para a constante dielétrica  $\epsilon(\omega)$ .

### C. COEFICIENTE DE ABSORÇÃO E CONDUTIVIDADE ÓTICA

A intensidade  $I$  da energia eletromagnética é proporcional ao quadrado da amplitude do seu campo elétrico  $\vec{E}_0$ . A lei de Lambert,

$$I = I_0 e^{-\alpha z} \quad (1.7)$$

onde  $I_0$  é a intensidade incidente,  $z$  é a distância medida dentro do meio a partir da superfície e  $\alpha$  é o coeficiente de absorção do meio, mostra que:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{-\frac{\alpha z}{2}} \quad (1.8)$$

de forma que para um campo oscilante de frequência  $\omega/2\pi$ , comprimento de onda  $\lambda$  e se propagando na direção  $z$  resulta em,

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{-(\alpha/2)z} e^{i(kz - \omega t)} \quad (1.9)$$

Se  $\alpha/2 = 2\pi K/\lambda$ , onde  $K$  é o coeficiente de extinção, então:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{-i\omega t} e^{(ik - 2\pi K/\lambda)z}$$

ou

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{-i\omega \left[ t - \frac{(n + iK)}{c} z \right]} \quad (1.10)$$

com  $n = \frac{ck}{\omega}$ . Esta relação anterior identifica o índice de refração complexo  $N = n + iK$ , e a relação entre  $\alpha$  e  $K$ , ou seja,

$$\alpha = \frac{4\pi K}{\lambda} \quad (1.11)$$

Isto posto, conclui-se que o campo elétrico depende de  $K$ , enquanto a intensidade da onda eletromagnética depende de  $\alpha$ .

O exame da condutividade ótica complexa  $\sigma(\omega) = \sigma_1(\omega) - i\sigma_2(\omega)$  permite o cálculo dos modos transversos fundamentais de um cristal. Se é su posto que

$$\vec{E}(\omega) = \vec{E}_0 e^{-i\omega t} + \vec{E}_0^* e^{i\omega t},$$

então

$$\vec{D}(\omega) = \epsilon(\omega) \vec{E}_0 e^{-i\omega t} + \epsilon^*(\omega) \vec{E}_0^* e^{i\omega t} \quad (1.12)$$

Aqui é assumida uma relação linear entre  $\vec{D}(\omega)$  e  $\vec{E}(\omega)$ . Logo, para campos elétricos reais,  $\vec{D}(\omega)$  deve ser real, assegurando-se assim que  $\epsilon^*(\omega) = \epsilon(-\omega)$ . Isto é uma consequência direta da definição para uma função resposta de um sistema no tempo  $\epsilon(t-t')$ , cuja transformada de Fourier é a função dielétrica  $\epsilon(\omega)$ .

Se  $\vec{J}(\omega)$  é a densidade de corrente, então, a taxa média da energia de dissipação  $W$ , é dada por:

$$W = \langle \vec{E}(\omega) \cdot \vec{J}(\omega) \rangle = \frac{1}{2} \text{Re} | \vec{E}(\omega) \cdot \vec{J}^*(\omega) | \quad (1.13)$$

e o uso da equação  $\vec{J}(\omega) = \frac{1}{4\pi} \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}$ , fornece

$$W = \frac{\omega \epsilon_2(\omega)}{4\pi} \langle E^2 \rangle \quad (1.14)$$

ou seja, a dissipação da radiação por um meio está ligada à parte imaginária da constante dielétrica.

Para um campo elétrico oscilante da forma  $e^{i\omega t}$ , usando-se as relações,

$$\vec{P}(t) = \chi(\omega)\vec{E}(t) \quad , \quad (1.15)$$

e

$$\vec{J}(t) = \sigma(\omega)\vec{E}(t) \quad , \quad \text{"Lei de Ohm"} \quad (1.16)$$

pode-se relacionar (21) a suscetibilidade elétrica  $\chi(\omega)$  e a condutividade  $\sigma(\omega)$  através de suas correspondentes funções respostas, na forma:

$$\sigma(\omega) = i\omega\chi(\omega) \quad (1.17)$$

além disso, a constante dielétrica é dada por

$$\epsilon(\omega) = 1 + 4\pi\chi(\omega) \quad (1.18)$$

A comparação das partes reais e imaginárias dessas duas relações, dará como resultado:

$$\sigma_1(\omega) = \frac{\omega\epsilon_2}{4\pi}(\omega) \quad (1.19)$$

$$\sigma_2(\omega) = \frac{\omega}{4\pi} [\epsilon_1(\omega) - 1] \quad (1.20)$$

$\sigma_1(\omega)$  e  $\sigma_2(\omega)$  aplicam-se para a corrente em fase com o campo elétrico, permitindo a interpretação de que o máximo na parte real da condutividade dá a absorção máxima do campo elétrico transversal do feixe incidente. Frequentemente, usa-se a condutividade ótica  $\sigma_1(\omega)$  como a absorção, pois a potência absorvida para uma dada amplitude do campo é simplesmente  $\sigma_1(\omega)\langle E^2 \rangle$ , sem o fator adicional de dependência na frequência. Quando a frequência tende a zero, a condutividade ótica torna-se igual a condutividade elétrica  $\sigma_1(0)$ .

A interpretação do espectro da reflectividade de um cristal pode ser feita usando-se um dos dois métodos abaixo:

1. Método usando-se a Análise de Dispersão Clássica
2. Método usando a Análise de Dispersão de Kramers-Krönig

A análise de Dispersão Clássica assume que um sistema de osciladores harmônicos amortecidos podem representar moléculas ou ions vibrando em um cristal. Esta técnica requer procedimentos de "fitting" de parâmetros para no mínimo três variáveis (parâmetros de Dispersão), que podem descrever processos de multifonons, intensidades de bandas e mudanças de intensidades, assim como acoplamento de campos cristalinos.

Enquanto isso, o método de Kramers-Krönig, que é puramente matemático relaciona as reflectividades em todas as frequências com a diferença de fase entre a onda incidente e a onda refletida. Este método entretanto, introduz certos problemas analíticos e experimentais, como serão visto posteriormente.

Os resultados imediatos, tanto da Análise de Dispersão Clássica como da Análise de Kramers-Krönig, são a obtenção do índice de Refração  $n(\omega)$  e do Coeficiente de Extinção  $K(\omega)$  do cristal.

Helmholtz, Lorentz e Drude foram os primeiros responsáveis pelo desenvolvimento da Análise de Dispersão Clássica aplicada ao espectro de Reflexão, perto dos modos de ressonância. Este, é um modelo fenomenológico visando relacionar a constante dielétrica com os parâmetros de dispersão de um cristal, ou seja, ele utiliza frequências de modos ajustáveis  $\omega_j$ , intensidades de osciladores "Strengths"  $S_j$  e funções de amortecimento  $\gamma_j$ , para cada modo de oscilação  $j$ .

Em seu trabalho, Wood (22) fornece um desenvolvimento histórico e faz algumas verificações experimentais deste método. Sptizer et al (8) foi quem primeiro usou esta análise ao espectro de Reflectividade do Rutilo.

Uma onda eletromagnética incidindo na superfície de um cristal pode ser descrita como

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{-i\omega t} \quad (1.21)$$

onde  $\vec{E}_0$  é a amplitude do campo e  $\omega$ , sua frequência. O vetor de onda do foton incidente tem seu módulo  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ , o qual é suposto muito menor do que o espaçamento da célula unitária do cristal. Logo, pode-se supor que são os modos fundamentais ( $k \approx 0$ ) serão excitados e apenas estes serão usados nesta análise. Isto implica que na equação 1.21, o campo elétrico  $\vec{E}$ , os deslocamentos iônicos  $\vec{x}$  e quaisquer quantidades relacionadas com eles, terão a mesma forma da equação anterior.

A equação de movimento dos ions executando um movimento harmônico co possuindo uma frequência fundamental da rede, pode ser escrita como:

$$\mu \ddot{\vec{x}} + \mu \gamma \dot{\vec{x}} + \mu \omega_0^2 \vec{x} = e^* \vec{E}_{loc} \quad (1.22)$$

onde,

$\vec{x}$  = deslocamento relativo dos ions

$\omega_0$  = frequência de oscilador apropriada

$e^*$  = carga iônica efetiva

$\mu$  = massa reduzida

$\gamma$  = fator de amortecimento

$\vec{E}_{loc}$  = campo elétrico local

Lorentz mostrou que o campo elétrico local pode ser escrito na forma:

$$\vec{E}_{loc} = \vec{E}_{ext} + \vec{E}_a + \vec{E}_b \quad (1.23)$$

onde,

$\vec{E}_{ext}$  = valor médio do campo macroscópico

$\vec{E}_a$  = contribuição para o campo de dipolos fora de uma cavidade fictícia em torno do local da rede considerado. Este campo, também conhecido como Campo de Lorentz, tem valor  $\frac{4\pi}{3} \vec{P}$  para uma onda transversa, e  $-\frac{8\pi}{3} \vec{P}$  para uma onda longitudinal.

$\vec{E}_b = s\vec{P}$  é a contribuição dos dipolos dentro da cavidade, e o fator  $s$  depende da estrutura cristalina. Lorentz (23), mostrou que para cristais cúbicos,  $s = 0$ . Parker (24), mostrou que para o Rutilo (simetria tetragonal)  $E_b \neq 0$ .

No caso de  $\vec{E}_b = 0$ , a substituição da equação 1.23 na 1.22, resulta em:

$$\mu\ddot{x} + \mu\gamma\dot{x} + \mu\omega_0^2 x = e^*(\vec{E}_{ext} + \vec{E}_a) \quad (1.24)$$

Como  $\vec{x}$  é da forma  $\exp(-i\omega t)$ , sua substituição direta na equação anterior dará

$$\vec{x} = \frac{e^*/\mu(\vec{E}_{ext} + \vec{E}_a)}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega} \quad (1.25)$$

Por outro lado, a relação entre a polarização macroscópica  $\vec{P}$  e o campo elétrico local é dada pela equação:

$$\vec{P} = \chi(\omega)\vec{E}_{loc} \quad (1.26)$$

onde,  $\chi(\omega)$  é a suscetibilidade elétrica. Por sua vez, esta pode constar

de duas partes:

$$\chi(\omega) = \chi_{\text{elet}}(\omega) + \chi_{\text{ion}}(\omega) \quad (1.27)$$

ou seja,  $\chi_{\text{elet}}(\omega)$  é devido à distorção da distribuição eletrônica provocada pelo campo elétrico, enquanto  $\chi_{\text{ion}}(\omega)$  surge de deslocamentos iônicos devido às vibrações da rede. Logo, a polarização macroscópica fica constituída de duas partes: uma eletrônica  $\vec{P}_{\text{elet}}$  e a outra iônica ou molecular  $\vec{P}_{\text{ion}}$ , que inclui contribuições de deslocamentos atômicos assim como a orientação de momentos de dipolos permanentes orientados ao acaso. Logo,

$$\vec{P} = \frac{Ne^*}{V} \vec{x} + \chi_{\text{elet}}(\omega) \vec{E}_{\text{loc}} \quad (1.28)$$

onde  $N$  é o número de ions de uma mesma espécie e  $V$  é o volume do cristal.

A substituição da equação 1.25 na 1.28 e a comparação com a equação 1.26, resulta em:

$$\chi(\omega) = \chi_{\text{elet}} + \frac{Ne^{*2}}{\mu V} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega} \quad (1.29)$$

Usualmente define-se  $\epsilon_\infty = 1 + 4\pi\chi_{\text{elet}}$  como a Constante Dielétrica de Alta Frequência. Isto se deve ao fato de que as frequências eletrônicas são muito maiores do que as frequências vibracionais, e além disso para baixas frequências,  $\epsilon_\infty$  é essencialmente constante.

A intensidade "Strength" de um determinado modo  $S = \frac{4\pi Ne^{*2}}{\mu V \omega_0^2}$ , é definida como a contribuição dada a constante dielétrica  $\epsilon(\omega)$ , pelas vibrações eletrônicas. Portanto,

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{S\omega_0^2}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega} \quad (1.30)$$

A relação acima pode ser generalizada para o caso de  $n$  osciladores independentes, cada um deles possuindo um "Strength"  $S_j$ , amortecimento  $\gamma_j$  e frequência  $\omega_j$ . A equação 1.30 fica escrita na forma:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_{j=1}^n \frac{S_j \omega_j^2}{\omega_j^2 - \omega^2 + i\gamma_j \omega} \quad (1.31)$$

Determinando-se as partes real e imaginárias da equação 1.31, e comparando-as com as equações 1.3, 1.4 e 1.5, chega-se ao seguinte resultado:

$$\epsilon_1(\omega) = n^2(\omega) - K^2(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_{j=1}^n S_j \omega_j^2 \frac{(\omega_j^2 - \omega^2)}{(\omega_j^2 - \omega^2)^2 + \omega_j^2 \gamma_j^2} \quad (1.32)$$

$$\epsilon_2(\omega) = 2n(\omega)K(\omega) = \sum_{j=1}^n S_j \omega_j^2 \frac{\gamma_j \omega}{(\omega_j^2 - \omega^2)^2 + \omega_j^2 \gamma_j^2} \quad (1.33)$$

Nota-se que se  $\omega \rightarrow 0$  nas equações anteriores, obtêm-se a Constante Dielétrica Estática,

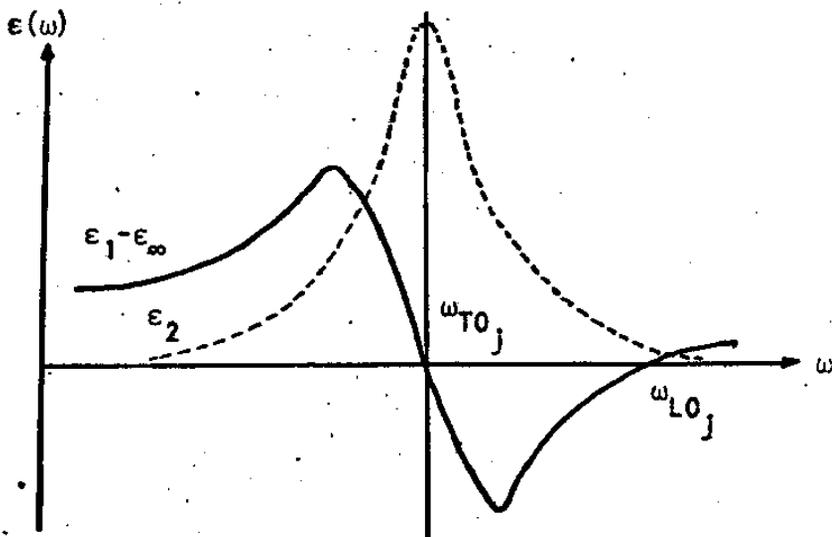


fig. 1.1 - Partes real e imaginária da constante dielétrica perto de um determinado modo de frequência  $\omega_j$

$$\epsilon_1(0) = \epsilon_0 = \epsilon_\infty + \sum_{j=1}^n S_j \quad (1.34)$$

A figura 1.1 exibe as curvas para  $\epsilon_1(\omega)$  e  $\epsilon_2(\omega)$ , e apresenta seu comportamento para uma frequência igual àquela de um determinado modo  $\omega_j$ .

O método de dispersão clássica consiste então em usar as equações 1.32 e 1.33 juntamente com a equação 1.6, quando os dados disponíveis são os valores da reflectividade do cristal. Esta técnica requer procedimentos de "fitting" de parâmetros com as três variáveis  $S_j$ ,  $\omega_j$  e  $\gamma_j$  para cada vibração fundamental.

Uma análise mais generalizada deste método exige que os n osciladores sejam acoplados, e mais que os termos de amortecimentos  $\gamma_j$  sejam dependentes da frequência da onda incidente. (25,26)

#### E. ANÁLISE DE KRAMERS-KRÖNIG

Este método, aplicado à análise de espectros de reflexão foi primeiramente discutido por Simon (27) e aplicado por Robinson (28) e Price (29). Uma das primeiras substâncias a qual se aplicou este método foi o  $\text{NaNO}_3$ .

O coeficiente de reflexão  $\rho(\omega)$  de um cristal é uma função complexa definida na superfície do cristal como a razão do campo elétrico refletido  $E_r$  em relação ao campo elétrico incidente  $E_i$ , ou seja,

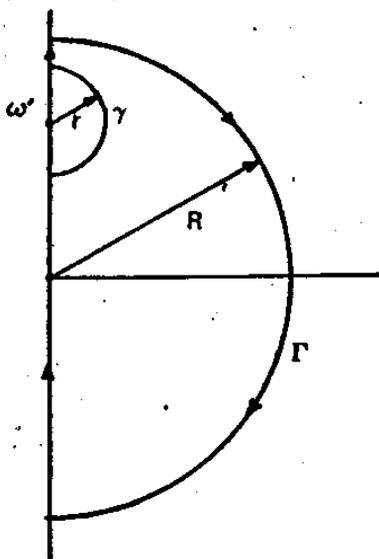
$$\frac{E_r}{E_i} = \rho(\omega) = r(\omega)e^{i\theta(\omega)} \quad (1.35)$$

onde  $r(\omega)$  é a amplitude de coeficiente de reflexão e  $\theta(\omega)$  é a fase da onda refletida. É difícil medir  $\theta(\omega)$  mas neste método, pode-se mostrar que o conhecimento da reflectividade  $R(\omega) = \rho(\omega)\rho^*(\omega)$  permite o conhecimento desta grandeza através de uma das relações de Kramers-Krönig.

Seja  $F(z)$  uma função da variável  $z$ , analítica na parte direita do plano complexo  $z$ , e no eixo imaginário. Se  $F(\infty)$  tem significado e é -

finita, o teorema de Cauchy (30) pode ser aplicado a função  $G(z)$ ,

$$G(z) = \frac{F(z)}{z - i\omega'} \quad (1.36)$$



Integrando-a em torno do con torno da figura 1.2. Isto dá como resultado:

fig. 1.2

$$\int_{\Gamma} G(z) dz = \int_{\Gamma} G(z) dz + \int_{\gamma} G(z) dz + \int_{-R}^{\omega' - R} G(z) dz + \int_{\omega' + R}^R G(z) dz = 0$$

fazendo-se  $z = re^{i\theta}$  em  $\Gamma$  e  $z = i\omega + re^{i\theta}$  em  $\gamma$ , tem-se:

$$\lim_{\substack{r \rightarrow 0 \\ R \rightarrow \infty}} \left[ \int_{-R}^{\omega' - R} \frac{F(i\omega)}{\omega - \omega'} d\omega + \int_{\omega' + R}^R \frac{F(i\omega)}{\omega - \omega'} d\omega \right] = i\pi [F(\omega) - F(i\omega')] ]$$

Por outro lado, a equação 1.6 pode ser escrita na forma:

$$R(\omega) = \frac{n+iK-1}{n+iK+1} \cdot \frac{n-iK-1}{n-iK+1} = \rho(\omega)\rho^*(\omega) = \left[ r(\omega)e^{i\theta(\omega)} \right] \left[ r^*(\omega)e^{-i\theta(\omega)} \right]$$

e da equação 1.35, resulta em

$$\ln \rho(\omega) = i\theta(\omega) + \ln r(\omega)$$

Assumindo-se que  $\rho(\omega)$  possa ser analiticamente contínua no plano complexo (31) com a integral sobre o semicírculo apropriado aproxima

do-se de zero, e substituindo-se  $\ln p(\omega)$  por  $F(i\omega)$ , resulta

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\ln r(\omega) + i\theta(\omega)}{\omega - \omega'} d\omega = \pi [\ln r(\infty) + i\theta(\omega) - \ln r(i\omega') - i\theta(\omega')] ]$$

Equacionando-se as partes reais e imaginárias, com  $\theta(\infty) = 0$  pois ela é uma função ímpar, resultará em:

$$\theta(\omega') = \left(\frac{1}{\pi}\right) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\ln r(\omega)}{\omega - \omega'} d\omega \quad (1.37)$$

$$\ln r(\omega') = \ln r(\infty) - \left(\frac{1}{\pi}\right) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\theta(\omega)}{\omega - \omega'} d\omega \quad (1.38)$$

Pode ser mostrado com o uso do Teorema de Cauchy, que:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\ln r(\omega')}{\omega - \omega'} d\omega = 0$$

de forma que este termo pode ser subtraído da equação 1.37 sem alterá-la, ou seja,

$$\theta(\omega') = \left(\frac{1}{\pi}\right) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\ln r(\omega) - \ln r(\omega')}{\omega - \omega'} d\omega$$

e como  $r(\omega)$  é uma função par, tem-se

$$\theta(\omega') = \frac{2\omega'}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\ln r(\omega) - \ln r(\omega')}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega \quad (1.39)$$

Esta relação entre o módulo da reflectividade  $r(\omega)$  e a diferença de fase  $\theta(\omega')$  é um caso particular de uma relação mais geral entre as partes real e imaginária de uma função resposta para um sistema causal,

linear (31). Uma função resposta não pode simplesmente descrever a absorção de uma simples componente de Fourier de uma onda incidente, mas deve também descrever a maneira na qual todas as outras componentes de frequências sejam separadas em fase, produzindo o cancelamento de qualquer componente absorvida. Portanto, as relações de dispersão de Kramers-Krönig são fórmulas integrais relacionando um processo dispersivo a um processo de absorção.

A reflectividade  $R(\omega)$  é medida experimentalmente e a partir da equação 1.6 pode-se ter

$$re^{i\theta} = \frac{n+iK-1}{n+iK+1} \quad (1.40)$$

de forma que, equacionando-se sua parte real e imaginária, obtém-se

$$n(\omega) = \frac{1 - r^2(\omega)}{1 - 2r(\omega) \cos \theta(\omega) + r(\omega)} \quad (1.41)$$

$$K(\omega) = \frac{2r(\omega) \sin \theta(\omega)}{1 - 2r(\omega) \cos \theta(\omega) + r(\omega)} \quad (1.42)$$

Portanto, medindo-se  $R(\omega) = r^2(\omega)$  e aplicando-se a integral de Kramers-Kronig 1.27, obtém-se a diferença de fase  $\theta(\omega)$ . Isto permite o cálculo de  $n(\omega)$  e  $K(\omega)$  usando-se as equações 1.41 e 1.42, podendo-se ainda usar as equações 1.4 e 1.5 para se calcular  $\epsilon_1(\omega)$  e  $\epsilon_2(\omega)$ .

#### F. A RELAÇÃO DE LYDDANE-SACHS-TELLER

É possível derivar uma equação relativamente simples (32) capaz de relacionar os modos óticos longitudinais ( $\omega_{LO}$ ) e os modos óticos transversais ( $\omega_{TO}$ ). A equação,

$$\omega_{LO} = \left( \frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty} \right)^{1/2} \omega_{TO} \quad (1.43)$$

onde,  $\epsilon_0$  e  $\epsilon_\infty$  são as constantes dielétricas estática e de alta frequência, respectivamente; é conhecida como a Relação de Lyddane-Sachs-Teller, ou relação de LST (33).

Cochran e Barker generalizaram a relação de LST para cristais cúbicos com mais de dois átomos por célula unitária,

$$\frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty} = \frac{\sum_j^n \omega_{L0j}^2}{\sum_j^n \omega_{T0j}^2} \quad (1.44)$$

onde  $j$  identifica a frequência do  $j$ -ésimo modo.

Para simetria não cúbica,  $\epsilon(\omega)$  depende da direção de polarização do campo. Para cristais com estrutura tetragonal, por exemplo, a constante dielétrica em relação ao campo polarizado na direção do eixo principal  $c$ , é diferente daquela em relação ao campo polarizado na direção do eixo  $a$ . Portanto neste caso, as relações LST ficam escritas na forma:

$$\frac{\epsilon_{0,c}}{\epsilon_{\infty,c}} = \frac{\sum_j \pi_j (\omega_{L0j}^2)_c}{\sum_j \pi_j (\omega_{T0j}^2)_c} \quad (1.45)$$

$$\frac{\epsilon_{0,a}}{\epsilon_{\infty,a}} = \frac{\sum_j \pi_j (\omega_{L0j}^2)_a}{\sum_j \pi_j (\omega_{T0j}^2)_a} \quad (1.46)$$

Experimentalmente, a determinação dos  $\omega_{T0j}$  e  $\omega_{L0j}$  são feitas a partir da equação 1.31, para  $\epsilon(\omega)$ . O comportamento dos modos óticos de acordo com a polarização do campo incidente é dado a seguir.

Se são removidas todas as fontes arbitrarias, desprezados os efeitos de retardo e usada a relação  $\vec{D} = \epsilon(\omega)\vec{E}$ , a equação de Maxwell fica

$$\nabla \cdot \vec{D} = \epsilon(\omega) \nabla \cdot \vec{E} = 0$$

Para soluções do tipo ondas planas, ou seja, da forma  $\exp(i\vec{k}\cdot\vec{r}-i\omega t)$ , existem duas alternativas:

1ª  $\nabla\cdot\vec{E} = 0$ , então  $\vec{k}$  é perpendicular a  $\vec{E}$  (modos transversais)

2ª  $\epsilon(\omega) = 0$ , então  $\nabla\cdot\vec{E} \neq 0$ , e  $\vec{E}$  terá uma componente na direção de  $\vec{k}$  (modos longitudinais)

Estas duas proposições quando substituídas na equação  $\vec{D}=\vec{E}+4\pi\vec{P}$ , darão os seguintes resultados:

Para os modos transversais,

$$\vec{D} = 4\pi\vec{P} \quad , \quad \vec{E} = 0 \quad (1.47)$$

Para os modos Longitudinais,

$$\vec{D} = 0 \quad , \quad \vec{E} = -4\pi\vec{P} \quad (\text{Campo de Depolarização}) \quad (1.48)$$

Portanto na equação 1.44, as frequências longitudinais  $\omega_{L0_j}$  são as raízes da equação  $\epsilon(\omega_{L0_j}) = 0$ , o que corresponde aos zeros da parte real da constante dielétrica, ou seja, aos zeros da equação 1.32. Enquanto isso, as frequências transversais  $\omega_{T0_j}$  são definidas com os polos da constante dielétrica. Isto equivale aos polos da equação 1.33.

O campo local exerce uma grande influência para a separação dos modos T0 e L0. Já foi visto que, para cristais de simetria cúbica,

$$\vec{E}_{loc} = \frac{4\pi}{3} \vec{P} \quad , \quad \text{para ondas transversas}$$

$$\vec{E}_{loc} = \frac{4\pi}{3} \vec{P} - 4\pi\vec{P} = -\frac{8\pi}{3} \vec{P} \quad , \quad \text{para ondas longitudinais}$$

pois o modo  $L_0$  estabelece o campo de depolarização calculado anteriormente.

O efeito de  $\vec{E}_{loc}$  na frequência de oscilação do modo, é o de baixar o valor de  $\omega_{T0}$  e aumentar o valor de  $\omega_{L0}$ . Devido a este fato, duas frequências previstas serem degeneradas pela simetria cristalina, podem - portanto, ser separadas.

#### G. MECANISMOS NÃO HARMÔNICOS E EFEITOS DE SUPERFÍCIE DO MEIO

A derivação da análise Clássica de Dispersão é uma consequência direta da suposição de que os ions da rede realizam movimento do tipo oscilador harmônico. Entretanto, espectros de reflexão podem exibir estruturas ou picos adicionais na região de "Reststrahlen", devido a outros - mecanismos, como por exemplo:

1. Acoplamento anarmônico entre fonons resultantes dos termos de terceira ou mais alta ordem na energia potencial (34).
2. Termos de segunda ou mais alta ordem no momento elétrico (35).
3. Efeitos devido a irregularidades na superfície do cristal.

No primeiro caso, devido ao mecanismo anarmônico, o foton incidente é acoplado com um fonon ótico transverso, que por sua vez acopla-se com dois fonons. O resultado final é a criação de dois fonons, ou a criação de um fonon com a subsequente destruição do segundo. As restrições para este processo são a conservação da energia e do momento entre os estados inicial e final do sistema. Em termos de vetores de onda e frequência, tem-se:

$$\omega = \omega_j \pm \omega_j'$$

$$\vec{k} = \vec{k}_j \pm \vec{k}_j'$$

onde  $\omega_j$  e  $\omega_j'$  são as frequências dos dois fonons,  $\vec{k}_j$  e  $\vec{k}_j'$  são seus vetores de onda.  $\omega$  e  $\vec{k}$  são a frequência e o vetor de onda do modo TO. Como  $\vec{k}=0$ , este processo pode levar a bandas dos tipos soma ( $\omega_j + \omega_j'$ ) ou diferença ( $\omega_j - \omega_j'$ ) com os dois fonons tendo aproximadamente o mesmo vetor de onda absoluto (36).

O segundo caso resulta do acoplamento direto de um foton com dois fonons. O resultado final é idêntico ao do primeiro caso, com as mesmas restrições na energia e no momento. Entretanto estes dois processos diferem nas magnitudes dos seus elementos de matriz, os quais envolvem produtos de momentos elétricos de 1ª ordem para o primeiro caso e momento elétrico de 2ª ordem no segundo caso.

As irregularidades na superfície podem produzir também outros picos nesta região do espectro. O valor da intensidade do campo do dipolo induzido por um campo elétrico incidente numa pequena imperfeição pode ser estendido ao efeito coletivo de imperfeições situadas aleatoriamente na superfície. Surgem campos de polarização superficiais cujas forças restauradoras produzem pequenos máximos ou mínimos no espectro da reflectividade entre os modos TO e LO correspondentes (37).

#### H. FERROELETRICIDADE E MODOS NORMAIS

Os Ferroelétricos são uma classe de cristais que apresentam certas propriedades peculiares, sendo que as essenciais são aquelas de possuírem fenômenos de histerese e piroeletricidade.

Estes cristais pertencem a uma outra classe maior de substâncias conhecidas como piroelétricas. Um cristal piroelétrico possui a propriedade de que um monocristal, sem cargas superficiais, é polar. Entretanto, esta polaridade só é detectada se o cristal é aquecido.

Então o cristal ferroelétrico além de possuir esta propriedade, possui uma outra adicional de que a polarização pode ser invertida pela aplicação de um campo elétrico suficientemente grande.

Este tipo de cristal é muito usado em aplicações tais como: transdutores, condensadores de alta capacitância, elementos de memória, amplificadores paramétricos, controladores de frequência, medidores térmicos e muitas outras aplicações.

Por outro lado, as propriedades dielétricas de um cristal iônico podem ser relacionadas em termos dinâmicos, ao comportamento de certos modos óticos deste cristal. Experimentalmente foi encontrado que a constante dielétrica estática  $\epsilon_0$ , torna-se muito grande para materiais ferroelétrico,  $\text{BaTiO}_3$  por exemplo, na temperatura de transição ferroelétrica, enquanto que a constante dielétrica de alta frequência, permanece essencialmente invariante.

A equação de LST  $\frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty} = \frac{\omega_{LO}^2}{\omega_{TO}^2}$ , mostra que para tal transição, ou  $\omega_{LO}^2 \rightarrow \infty$ , ou  $\omega_{TO}^2 \rightarrow 0$ .

Como não é razoável, supondo-se a primeira hipótese, imaginar massas iônicas relativamente pesadas vibrando com uma frequência extremamente alta, implicando em forças interatômicas muito grandes, é mais razoável a escolha da segunda hipótese, ou seja, a de que o modo transversal  $\omega_{TO}$  tende a zero. Este modo é conhecido como o modo mole "soft mode". Este resultado tem como consequência o fato de que, se um modo de vibração desaparece, desaparece também sua força restauradora associada, de forma que o cristal muda de estrutura, como é observado nas transições ferroelétricas (38).

Uma implicação adicional na relação de LST, é aquela para materiais que não possuem uma fase ferroelétrica,  $\text{TiO}_2$  por exemplo, mas que a relação  $\epsilon_0/\epsilon_\infty$  é muito maior do que a unidade. Neste caso, o material terá uma grande diferença de frequência "gap"  $\omega_{LO} - \omega_{TO}$ . No caso do Rutilo, este fenômeno acontece visivelmente com os modos  $A_{2U}(LO)$  e  $A_{2U}(TO)$ .

O fato de uma determinada frequência de um modo transversal ótico depender da temperatura, deve-se a que as constantes de forças determinantes desta frequência incluem termos cúbicos, quádruplos ou de ordens mais altas na energia potencial, além dos termos quadráticos apresentados na discussão de forças harmônicas. O efeito destes termos anarmônicos (39) é que torna o quadrado da frequência transversal  $\omega_{T0}^2$ , linearmente dependente da temperatura.

A combinação desses fatores pode fazer com que  $\omega_{T0}^2$  desapareça em alguma temperatura e, conseqüentemente,  $\epsilon_0 \rightarrow \infty$ . Este fato levou Cochran a sugerir que

$$\omega_{T0}^2 = \gamma(T - T_c) \quad (1.49)$$

onde  $\gamma$  é um coeficiente de temperatura e  $T_c$  é a temperatura na qual  $\omega_{T0}$  desaparece e o cristal torna-se instável.  $T_c$  é conhecida como Temperatura Crítica.

A diminuição da frequência com o decréscimo da temperatura - pode ser relacionada a constante dielétrica estática, através da relação de LST, discutida anteriormente.

Acima da temperatura de transição, a constante dielétrica obedece a uma Lei de Curie-Weiss,

$$\epsilon_0(T) \propto \frac{1}{T - T_c} \quad (1.50)$$

semelhante a lei da suscetibilidade para materiais ferromagnéticos.

A determinação experimental de  $\epsilon_0(T)$  pode ser feita usando-se diretamente a relação de LST e o conhecimento do produto  $\omega_{L0}^2 \epsilon_\infty$ , que é basicamente independente da temperatura. O valor de  $\omega_{L0}$  é fornecido diretamente da análise de dispersão clássica ou ainda da análise de Kramers-Krönig.

## A. A ESTRUTURA DO RUTILO

O Dióxido de Titânio " $TiO_2$ " existe em três estruturas cristalinas: Rutilo, Brookite e Anatase. A estrutura cristalina do Rutilo é descrita usualmente em termos de um modelo iônico, baseado nos ions  $Ti^{4+}$  e  $O^{2-}$ , embora a maior parte dos autores considerem ter o Rutilo um tipo intermediário de rede, entre iônica e molecular (2).

Na verdade, a rede admite uma descrição em termos de moléculas do tipo  $TiO_2$ , (fig. 11.1). Entretanto, os átomos de Titânio são centros de octaedros distorcidos formados por seis átomos de Oxigênio a distâncias  $Ti-O$  quase iguais. Ora, estas distâncias aproximadamente iguais sugerem forças iguais entre o Titânio e os Oxigênios, de forma que este fato elimina a possibilidade de se considerar moléculas  $TiO_2$  separadas (12).

Além disso, usando técnicas de fotografia de Weissenberg, Baur (40) determinou uma projeção de Fourier da célula unitária do Rutilo no plano perpendicular a direção  $[001]$ . Este trabalho concluiu que a densidade eletrônica não cai a zero em nenhum ponto entre os ions de Oxigênio e o ion do Titânio, identificado como o número 2 na figura 11.1, como era de se esperar caso o cristal fosse puramente iônico. Portanto, essa ponte entre cations e anions é uma indicação de uma contribuição covalente para a ligação.

Em seu trabalho, Matossi sugere que, qualquer que seja a evidência para a afirmação de que o Rutilo possui uma rede do tipo de transição entre iônica e molecular, a estrutura geométrica dessa rede necessariamente não sugere isto. No mesmo trabalho, ele conclui que a rede do Rutilo é geometricamente uma rede de coordenação, dinamicamente uma rede molecular e espectroscopicamente, uma rede do tipo de transição.

Nas figuras 11.1 e 11.2 pode-se ver que cada Ion de Oxigênio possui três ions de Titânio vizinhos e que estas ligações são coplanares. Is

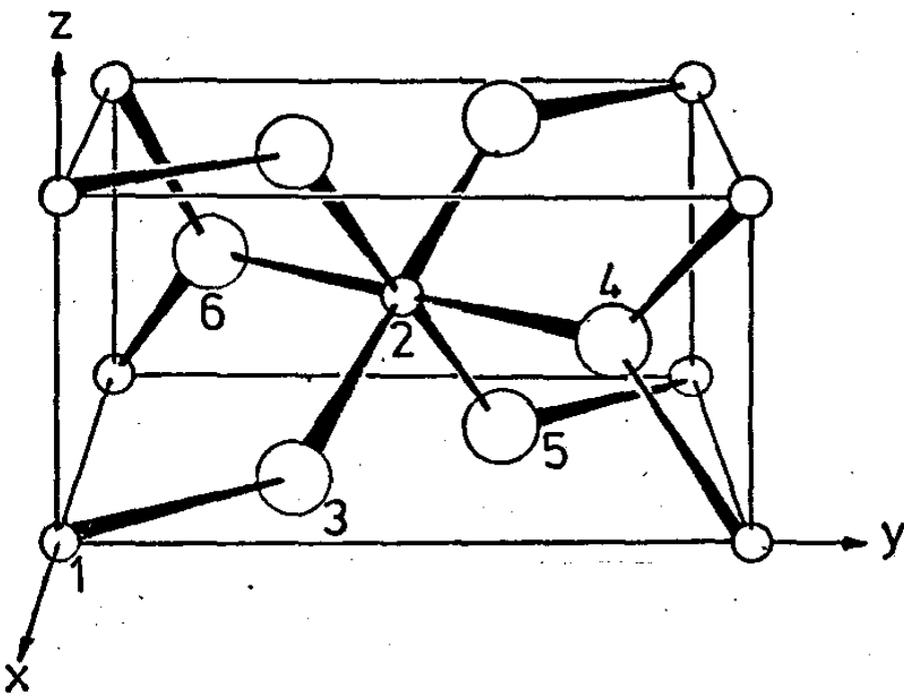


Fig. 2.1 - Célula unitária de cristais possuindo a estrutura do Rutilo. Os números 1 e 2 para os Titanios e 3,4,5 e 6 para os Oxigênios denotam posições não equivalentes.

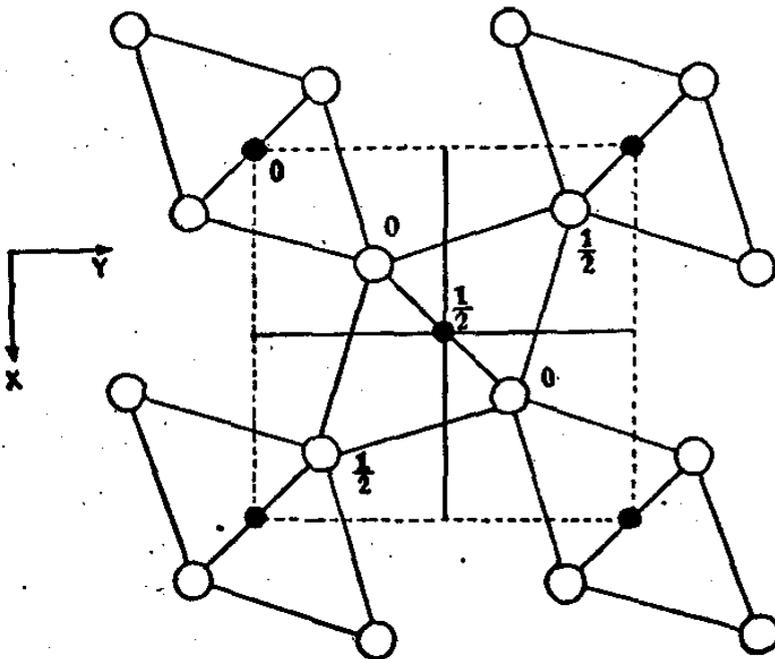


Fig. 2.2 - Projeção no plano (001). Os Ions assinalados com o número zero estão situados no plano basal xy, os outros assinalados com 1/2 estão num nível  $\frac{1}{2}c$  acima do plano xy.

to sugere um arranjo mais de caráter homopolar do que iônico.

Alternativamente, a estrutura do Rutilo pode ser visualizada como uma cadeia de ions  $-O-Ti-O-O-Ti-O-$ . Todas as cadeias na mesma camada são paralelas e as cadeias em camadas adjacentes são perpendiculares uma a outra e ao eixo  $c$ . Nota-se ainda (fig. 11.2), que a separação  $Ti-O$  no grupo  $O-Ti-O$  é ligeiramente diferente (maior) do que os quatro espaçamentos  $Ti-O$  restantes. Esta maior separação é explicada (41) como resultante da repulsão entre um ion de Oxigênio e os quatro outros ions de Oxigênio equidistantes, no mesmo octaedro.

TABELA 11.1

Posições dos ions para a estrutura do Rutilo

Nº. do ion (K)	tipo do ion	carga	coordenadas
1	Titânio	positiva	(0,0,0)
2	Titânio	positiva	(1/2, 1/2, 1/2)
3	Oxigênio	negativa	(u, u, 0)
4	Oxigênio	negativa	(1/2+u, 1/2-u, 1/2)
5	Oxigênio	negativa	(1-u, 1-u, 0)
6	Oxigênio	negativa	(1/2-u, 1/2+u, 1/2)

O Dióxido de Titânio, assim como todos os cristais com a estrutura do Rutilo, cristaliza-se no sistema tetragonal, com um grupo espacial  $D_{4h}^{14}$ .

Denotando-se os dois átomos de Titânio com os Índices atômicos  $K = 1, 2$  e os de Oxigênio com os Índices  $K = 3, 4, 5$  e  $6$ , as posições dos átomos na célula unitária são aquelas especificadas na tabela 11.1.

As translações das bases primitivas podem ser escritas como:

$$\vec{t}_1 = a\hat{i} \quad , \quad \vec{t}_2 = a\hat{j} \quad \text{e} \quad \vec{t}_3 = c\hat{k}$$

onde o vetor  $\vec{t}_3$  define um eixo de simetria "4-fold" com um comprimento igual a  $c$ , enquanto os vetores  $\vec{t}_1$  e  $\vec{t}_2$  têm comprimentos iguais a  $a$ .

## B. TEORIA DE GRUPOS

O uso da técnica de Teoria de Grupos ligada a cristais se baseia no fato de que qualquer estrutura cristalina pode ser descrita por um dos 230 grupos espaciais, isto é, todas as operações de simetria de um cristal estão contidas dentro de algum desses grupos espaciais.

Sejam  $\vec{t}_1$ ,  $\vec{t}_2$  e  $\vec{t}_3$  três vetores linearmente independentes da rede primitiva. Os pontos gerados pelos vetores

$$\vec{\zeta}_n = n_1\vec{t}_1 + n_2\vec{t}_2 + n_3\vec{t}_3 \quad , \quad n_1, n_2 \text{ e } n_3 \text{ inteiros}$$

formam a rede. O sistema de translações  $\{E/\zeta_n\}$  constitui o grupo de translação  $\tau$  da rede cristalina.

Por outro lado, se  $U$  é o Grupo de Fator ou Grupo da Célula Unitária, formalmente um grupo espacial fica definido (42) como:

$$G = U \otimes \tau \tag{2.1}$$

Os grupos de fator  $U$  são sempre isomorfos com um dos 32 Grupos Pontuais (Classes Cristalinas), isto é, têm a mesma tabela de carácter do grupo pontual correspondente, e suas representações irredutíveis incluem todas as representações irredutíveis de  $G$ , as quais, são invariantes sob translações primitivas.

Os grupos espaciais podem ser Simórficos ou Não-simórficos. Eles são simórficos se todas as operações de translações do mesmo são translações primitivas da rede, enquanto os grupos espaciais são não-simórficos

se possuem operações de translações não primitivas, seguidas por rotações próprias ou impróprias. Essas operações são as reflexões de deslizamento "glide" e rotações de parafusos "screw".

Dos 230 grupos espaciais, 73 são simórficos e 157 são não-simórficos.

Como exemplo de um grupo não-simórfico tem-se o grupo espacial  $D_{4h}^{14} \equiv P_{42}/\text{mm}$  que é o grupo espacial do Rutilo.

As operações de ponto do grupo  $D_{4h}^{14}$  estão dadas na tabela 11.2, usando-se as notações de Koster (43), Slater (44) e Turrell (51).

### C. ANÁLISE VIBRACIONAL

O estudo das vibrações de uma rede cristalina pode ser feito usando-se teoria de grupos para a classificação dos fonons, de acordo com a simetria da rede. Para se fazer uma comparação entre as frequências calculadas teoricamente e as medidas experimentalmente, o problema-se torna-se complexo quando existem muitos ramos de fonons e a análise de grupo é de grande ajuda na resolução deste problema.

Os problemas usuais de teoria de grupos podem ser aplicados para a classificação das simetrias e atividade ótica dos modos fundamentais. De acordo com Bhagavantam e Venkatarayudu (45) que introduziram o método, a célula unitária é tratada como uma grande molécula e dessa forma pode-se obter, para cada operação de simetria R do grupo ao qual pertence a molécula, o carácter  $\chi(R)$  da representação redutível. Este carácter corresponde aos vários graus de liberdade de átomos ou unidades estruturais na célula unitária.

Se  $n_i$  é o número de vezes que uma representação irreduzível particular  $\Gamma_Y$  está contida numa representação redutível  $\Gamma$ , então n é dado pela chamada "Fórmula Mágica".

$$n_i(\Gamma_Y) = \frac{1}{h} \sum_R \chi(R) \chi_Y(R) \quad (2.2)$$

onde  $h$  é a ordem do grupo pontual,  $\chi(R)$  e  $\chi(R)$  são os caracteres das representações redutível e irredutível, respectivamente; para cada operação  $R$  do grupo pontual.

TABELA II.1

As 16 operações de ponto para o grupo espacial  $D_{4h}^{14}$

Operações de Ponto (Notações)			Translação	Descrição
Turrel	Koster	Slater	não-primitiva	
E	E	$X_0$	0	Identidade
$2C_4$	$C_4^+$	$X_{-1}$	$\zeta$	rotação de $\pi/2$ em torno do eixo z
	$C_4^-$	$X_1$	$\zeta$	rotação de $-\pi/2$ em torno do eixo z
$C_2$	$C_2$	$X_2$	0	rotação de $\pi$ em torno do eixo z
$2C_2'$	$CV_1$	$Y_0'$	$\zeta$	rotação de $\pi$ em torno do eixo z
	$CV_2$	$Y_2'$	$\zeta$	rotação de $\pi$ em torno do eixo y
$2C_2''$	$Cd_1$	$Y_1'$	0	rotação de $\pi$ em torno de x+y
	$Cd_2$	$Y_{-1}'$	0	rotação de $\pi$ em torno de x-y
i	i	$X_2'$	0	inversão
$2S_4$	$S_4^+$	$X_1'$	$\zeta$	inversão mais a operação $C_4^+$
	$S_4^-$	$X_{-1}'$	$\zeta$	inversão mais a operação $C_4^-$
$\sigma_h$	$\sigma_h$	$X_0'$	0	reflexão no plano XY
$2\sigma_v$	$\sigma V_1$	$Y_2$	$\zeta$	reflexão no plano YZ
	$\sigma V_2$	$Y_0$	$\zeta$	reflexão no plano XZ
$2\sigma_d$	$\sigma d_1$	$Y_{-1}$	0	reflexão no plano (X-Y), Z
	$\sigma d_2$	$Y_1$	0	reflexão no plano (X+Y), Z

$\zeta \equiv (1/2, 1/2, 1/2)$  = vetor de translação não primitiva

Os caracteres da representação redutível  $\chi(R)$  podem ser determi

nados através da seguinte relação:

$$\chi(R) = \chi_C(R) \otimes \chi_E(R) \quad (2.3)$$

onde  $\chi_C(R)$  = número de unidades (átomos, moléculas, ions) que são invariantes sob a operação R

$\chi_E(R)$  = traço da matriz de transformação dos vetores de base, associada a operação de simetria R, ou seja, considerando-se os três graus de liberdade de uma unidade, tem-se

$$\chi_E(R) = 2 \cos\left(\frac{2\pi K}{n}\right) \pm 1 \quad (2.4)$$

onde o sinal positivo é usado para as rotações próprias  $C_n^k$  e o sinal negativo para as rotações impróprias  $S_n^k$ .

A dimensão da representação redutível da célula unitária é igual a três vezes o número de átomos que compõem a célula (cada átomo é tomado como uma unidade), como pode ser visto diretamente da relação  $\chi_C(R)\chi_E(R)$  para a operação identidade E do grupo da célula.

Além disso, as operações de translação da rede, incluindo os modos acústicos, podem ser obtidas de maneira análoga, apenas levando-se em consideração o fato de que cada grupo estrutural é tomado como uma unidade. Essas unidades são ions em cristais iônicos, ou moléculas em cristais moleculares.

Em resumo, tem-se como caracteres das diversas representações:

$$\chi(R) = \chi_C(R)\chi_E(R) \text{ para todos os modos da célula unitária}$$

$$\chi(R) = \chi_E(R) \text{ para os modos acústicos}$$

Dessa forma, obtendo-se a representação redutível para determinados modos da célula unitária, pode-se facilmente obter o número e as

representações irredutíveis nas quais aquela se decompõe, através da Fórmula Mágica. Pode-se calcular o número de modos internos  $n_i$  de cada espécie, subtraindo-se o número de modos translacionais  $n_T$  do número total de modos  $n_i$ .

Na tabela 11.2 encontram-se determinados os valores de  $n_i$ ,  $n_T$  e  $n_i$  e as representações nas quais eles se decompõem, assim como os valores de  $\chi_c(R)$  para redes com a estrutura do Rutilo ( $TiO_2$ ).

Aqui vale ressaltar que as representações irredutíveis do grupo espacial foram encontradas considerando-se as propriedades de simetria do vetor de onda  $\vec{k}$ , pois para cada  $\vec{k}$  particular existirão sempre algumas operações do grupo de fator que o deixará invariante. Estas operações formam o chamado Grupo do Vetor de Onda.

Neste trabalho são considerados apenas aqueles modos que podem ocorrer como fundamentais nos espectros vibracionais dos cristais, isto é, aqueles modos para os quais  $\vec{k} = 0$ .

#### D. ATIVIDADES RAMAN E INFRAVERMELHO

Uma determinada espécie é ativa Raman se ela se transforma como as componentes de um tensor simétrico de 2ª ordem (Tensor Polarizabilidade Elétrica). Para sua determinação usa-se o fato de que o traço ou caráter de um tensor simétrico de 2ª ordem é dado pela equação:

$$\chi_{RAM}(R) = \pm 2 \cos\left(\frac{2\pi k}{n}\right) + 4 \cos\left(\frac{2\pi k}{n}\right) \quad (2.5)$$

Dai, determina-se o caráter da representação redutível de acordo com as operações de simetria do grupo. As espécies ativas Raman são determinadas usando-se a fórmula mágica. O resultado para o Grupo  $D_{4h}$  encontra-se na tabela 11.2.

Uma determinada espécie é ativa no Infravermelho se ela se transforma como as componentes de um vetor (Vetor Momento de Dipolo Elétrico).

TABELA 11.2

Caracteres e representações para o grupo  $D_{4h}$ 

$D_{4h}$														Atividade	
	E	$2C_4$	$C_2$	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	$\sigma_h$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	$n_i$	$n_T$	$n_i'$	R	IV
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	1	A	I
$A_{2g}$	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1	0	1	I	I
$B_{1g}$	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	0	1	A	I
$B_{2g}$	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	0	1	A	I
$E_g$	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0	1	0	1	A	I
$A_{1u}$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	0	0	0	-	-
$A_{2u}$	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	2	1	1	I	A
$B_{1u}$	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	2	0	2	I	J
$B_{2u}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	0	0	0	-	-
$E_u$	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0	4	1	3	I	A

$\chi(r)$  6 0 2 0 4 2 0 6 0 4 A  $\equiv$  ativo

$\chi_E(R)$  3 1 -1 -1 -1 -3 -1 1 1 1 I  $\equiv$  inativo

$\chi_{RAM}(R)$  18 0 -2 0 -4 -6 0 6 0 4

Na determinação dessa espécie usa-se o fato de que o traço ou caráter da matriz de transformação de um vetor é dado por:

$$\chi_E(R) = \pm 1 + 2\cos\left(\frac{2\pi k}{n}\right) \quad (2.6)$$

Então, de acordo com as operações de simetria do grupo, determina-se o caráter da representação redutível  $\chi_E$ , a qual pode ser decomposta nas representações irredutíveis do grupo, através da fórmula mágica. O resultado dessas operações encontra-se na tabela 11.2.

O grupo  $D_{4h}$  possui centro de inversão, de forma que as suas representações ou são pares "g  $\equiv$  gerade", ou são ímpares "u-ungerade".

Em geral, pode ser mostrado que para estruturas pertencentes a grupos com centro de inversão, as representações que são centrossimétricas (gerade) não podem ter atividade no infravermelho, enquanto que as representações que não são centrossimétricas (ungerade) não têm atividade Raman.

## E. CLASSIFICAÇÃO DOS MODOS NORMAIS DE VIBRAÇÃO DO RUTILO POR TEORIA DE GRUPOS

Algumas aproximações foram introduzidas à teoria de grupos a fim de permitir sua aplicação a análises de estruturas mais complicadas, como no caso do Rutilo, cujo grupo espacial é não-simórfico.

Doring em 1959 (46) e Lyubarskii em 1960 (47) usaram a aproximação de Grupo Multiplicador para tratar de grupos espaciais não-simórficos, introduzindo o conceito de Produto Direto entre dois Espaços Lineares. Este método tem a vantagem de permitir a visualização dos deslocamentos dos átomos num modo normal sem ser necessário entrar em cálculos muito complexos.

Por outro lado, Gay et al (48) derivou as representações irreduzíveis do grupo espacial  $D_{4h}^{14}$  para os pontos da zona de Brillouin indicados na figura 11.3, usando a aproximação do Grupo de Fator o qual difere do método usado por Lyubarskii apenas por fatores de fase. Gubanov e Shur (14) em 1966, Katiyar (49) em 1970, Albert et al (50) em 1971 e outros, aplicaram teoria de grupos a materiais com a estrutura do Rutilo.

Katiyar usou a aproximação de Grupo Multiplicador e analisou os modos normais do Rutilo, considerando-os como vetores de um espaço linear, o qual é fatorizado em um Espaço de Célula  $S_c$ , n-dimensional, e o Espaço Euclidiano Complexo  $S_E$ , tri-dimensional. O produto direto entre estes dois espaços dá a representação mecânica para os modos normais de

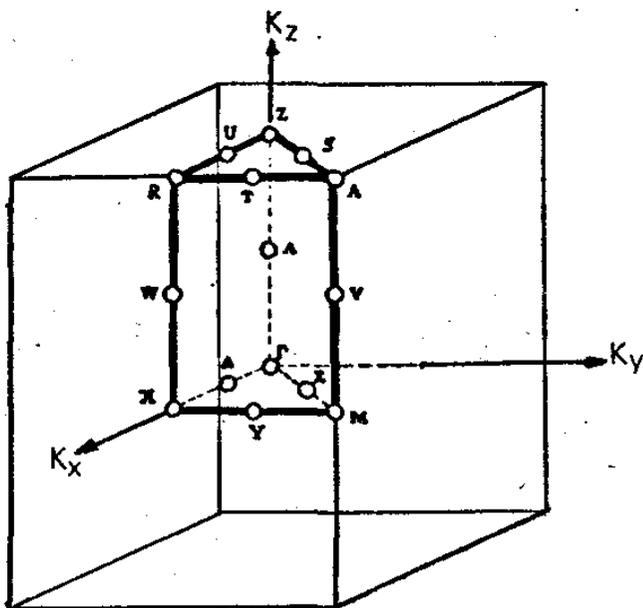


Fig. 2.3 - Zona de Brillouin para a rede de Bravais Tetragonal, usando a notação de Koster para os pontos de simetria.

vibração.

Para o ponto  $\Gamma(\vec{q} = 0,0,0)$ , também chamado Centro da Zona de Brillouin, a análise de vibração para o Rutilo, incluindo as direções dos movimentos dos Titânios e Oxigênios é a seguinte:

$$\Gamma(\vec{q}=0,0,0) \equiv (A_{1g} \oplus A_{2g} \oplus B_{1g} \oplus B_{2g})(O_{x,y}) \oplus 2(A_{2u} \oplus B_{1u})(Ti_z; O_z) \oplus 4E_u(Ti_{x,y}; O_{x,y}) \oplus E_g(O_z)$$

ou seja, para os modos cujas representações são  $A_{1g}$ ,  $A_{2g}$ ,  $B_{1g}$  e  $B_{2g}$  os átomos de Titânio estão fixos, enquanto os átomos de Oxigênio movem-se no plano XY. Nos modos  $A_{2u}$  e  $B_{1u}$ , os Titânios e Oxigênios movem-se na direção z. Nos modos  $E_u$  os Titânios e Oxigênios movem-se no plano XY e por último em  $E_g$ , os Titânios permanecem fixos, enquanto os Oxigênios se movem na direção z. A figura 11.4 dá uma idéia qualitativa dos movimentos dos átomos nos vários modos de vibração, excluídos os modos acústicos.

Embora com a descrição anterior os movimentos dos átomos possam ser visualizados, ela não diz quais são os vetores de base para cada modo de vibração.

Esses vetores de base podem ser determinados pela teoria de grupos, fazendo-se o uso dos chamados Operadores de Projeção, que neste caso é definido por:

$$P_{\lambda\mu}^s(|\kappa\rangle_i)_\beta = \frac{n_s}{h} \sum_{\gamma} |\gamma\kappa\rangle \exp(-i\vec{k}_\gamma^{-1} \cdot \vec{r}_\kappa) (\gamma i)_\beta M_{\lambda\mu}^{s*}(\gamma) \quad (2.7)$$

onde:

$n_s$  = número de elementos de uma mesma classe

$h$  = ordem do grupo

$M_{\lambda\mu}^{s*}(\gamma)$  = elemento da matriz da representação irredutível  $s$ , sob a operação de simetria do grupo pontual

$\vec{k}_\gamma^{-1}$  = vetor da rede recíproca

$|\kappa\rangle_i$  = vetores deslocamento do átomo  $\kappa$ , para  $\beta = 1, 2, 3$ .

Da equação acima foram determinados (49) todos os vetores de base correspondentes aos pontos críticos indicados na figura 11.3.

Como neste trabalho, o interesse maior é apenas na análise do centro de zona, o fator exponencial na equação 2.7 é igual a unidade, pois nesse caso  $\vec{k}_\gamma^{-1} = 0$ . Logo,

$$P_{\lambda\mu}^s(|\kappa\rangle_i)_\beta = \frac{n_s}{h} \sum_{\gamma} |\gamma\kappa\rangle (\gamma i)_\beta M_{\lambda\mu}^{s*} \quad (2.8)$$

e com o uso desta equação, foram determinados os vetores de base da tabela 11.3.

Algumas representações ocorrem mais de uma vez, como é o caso de  $A_{2u}$ ,  $B_{1u}$  e  $E_u$ . Dessa forma, os modos normais para estas representações são obtidos tomando-se combinações lineares dos vetores de base. Se a representação ocorre apenas uma vez, como é o caso de  $A_{1g}$ ,  $A_{2g}$ ,  $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$  e  $E_g$ , o modo normal coincide como o vetor de base. Convém notar que o número

ro de vetores de base sob as diferentes representações é igual ao número de modos normais de vibração, como era de se esperar.

TABELA 11.3

Vetores de base irreduzíveis para os modos normais de vibração da estrutura do Rutilo para o ponto  $\Gamma$

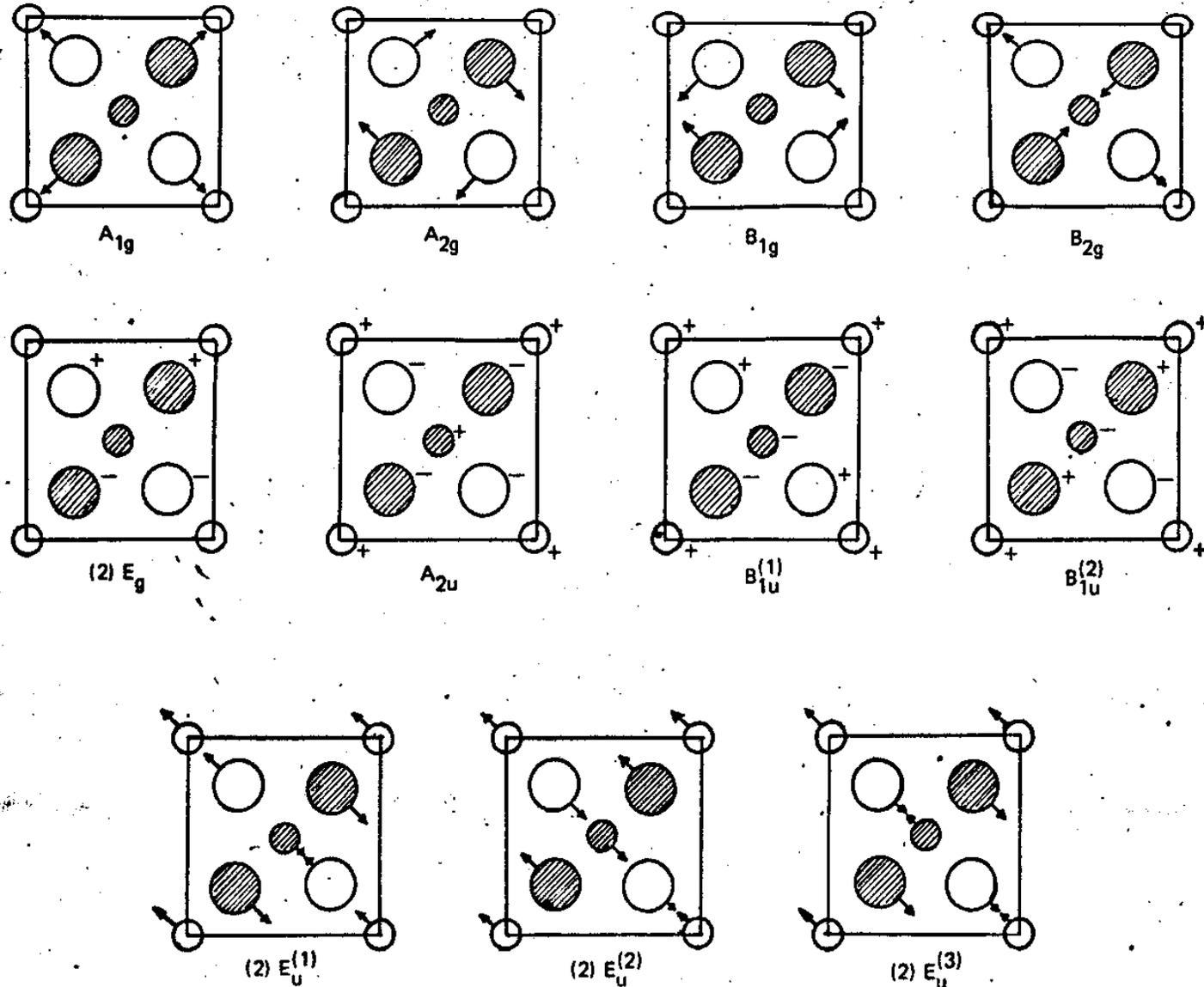
Rep. Irreduzíveis	Vetores de base irreduzíveis	
	a	b
$A_{1g}$	$x_3+x_4-x_5-x_6+y_3-y_4-y_5+y_6$	
$A_{2g}$	$x_3-x_4-x_5+x_6-y_3-y_4+y_5+y_6$	
$B_{1g}$	$x_3+x_4-x_5-x_6-y_3+y_4+y_5-y_6$	
$B_{2g}$	$x_3-x_4-x_5+x_6+y_3+y_4-y_5-y_6$	
$(*)E_g$	$z_3-z_5+z_4-z_6$	$z_3-z_5-z_4+z_6$
$A_{2u}$	$z_1+z_2$ , $z_3+z_4+z_5+z_6$	
$B_{1u}$	$z_1-z_2$ , $z_3-z_4+z_5-z_6$	
$(*)E_u$	$x_1+x_2$ , $x_3+x_4+x_5+x_6$ $y_1-y_2$ , $y_3-y_4+y_5-y_6$	$y_1+y_2, y_3+y_1+y_5+y_6$ $x_1-x_2, x_3-x_4+x_5-x_6$

(\*)  $E_g$  e  $E_u$  são representações duplamente degeneradas

#### F. DISCUSSÃO DOS MODOS NORMAIS PARA O CENTRO DE ZONA

Como foi visto da análise do Grupo  $D_{4h}$ , as representações  $A_{1g}$ ,  $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$  e  $E_g$  são ativas Raman enquanto  $A_{2u}$  e  $E_u$  são ativas no infravermelho.

Excluindo-se os modos acústicos, sobram 15 modos de vibração que podem ser classificados em dois grupos:



**Fig. 2.4** - Simetria dos modos óticos da estrutura do Rutilo para  $\vec{k} = 0$ . Os círculos sombreados são os Oxigênios (maiores) e Titânio (menor) em  $c/2$  do plano (001), enquanto os círculos em branco são os Oxigênios (maiores) e Titânios (menores) no plano basal (001).

Um deles no qual os deslocamentos atômicos estão confinados no plano xy e o outro no qual os átomos movem-se ao longo do eixo z.

A simetria do grupo  $D_{4h}$  requer que os modos E sejam duplamente degenerados. Então para cada modo E da figura 11.4, existirá um modo similar que possui vetores de deslocamento girados de  $\pi/2$  em relação aos da figura.

Entretanto essa degenerescência pode ser levantada, considerando-se que estes modos podem ser decompostos em L0 e T0, dependendo da direção de aproximação de vetor de onda  $\vec{k}$  de zero.

Para os modos  $E_u$ , por exemplo, pode-se ver que para vetores de onda de fonons nas direções x ou y, esses modos são separados em modos distintos L0 e T0 correspondentes a esses vetores de onda devido a presença do campo elétrico macroscópico.

Isto não acontece se o vetor de onda  $\vec{k} \rightarrow 0$  ao longo do eixo z, pois os modos normais correspondentes a essas representações são transversais puros em relação a direção de propagação dos fonons, de modo que ambas as vibrações experimentam o mesmo campo coulombiano transversal e portanto não são separadas em energia. Isto significa que a frequência T0 medida ao longo de z é idêntica a frequência T0 medida no plano xy.

O modo ativo Raman  $E_g$  entretanto, permanece degenerado pois os movimentos opostos dos ions  $O^-$  na direção z dão como resultado e cancelamento da polarização dielétrica macroscópica.

Na discussão do modo  $A_{2u}$  existem dois fatos interessantes a ressaltar: O primeiro, é que esse modo é de natureza longitudinal para vetores de onda  $\vec{k} \rightarrow 0$  ao longo de z, e de natureza transversal para vetores de onda  $\vec{k} \rightarrow 0$  no plano xy; O segundo fato é que, esse modo cria um estado polar no cristal, como pode ser visto na figura 11.4. Neste modo, todos os Oxigênios movem-se num determinado sentido ao longo de z, enquanto os Titânios movem-se nessa mesma direção mas sempre em sentido oposto aos Oxigênios. Dessa forma, o modo  $A_{2u}$  provoca uma polarização elétrica instantânea de todo o cristal, similar à polarização permanente do estado fer-

roelétrico de um cristal. Este fato leva a crer que o modo  $A_{2u}$  do Rutilo está relacionado com uma possível transição ferroelétrica e ao comportamento da constante dielétrica na direção c.

## A. INSTRUMENTAÇÃO

Todos os espectros de reflectividade foram obtidos usando-se o espectrômetro PERKIN ELMER, modelo 180 (PE-180), com a câmara da amostra adaptada para medidas de reflexão polarizada usando-se o acessório de reflectância da figura III.2. O PE-180 permite medidas desde  $4000 \text{ cm}^{-1}$  ( $2.5\mu$ ) até  $180 \text{ cm}^{-1}$  ( $\sim 55\mu$ ), podendo ainda com acessório opcional, realizar medidas até  $32 \text{ cm}^{-1}$  ( $\sim 310\mu$ ).

O espectrômetro PE-180 divide-se em duas unidades básicas: A unidade eletrônica e de registro, e a outra ótica e de acessórios. Ele opera tanto no modo Feixe Único "Single Beam" como no modo Feixe Duplo "Double-Beam", possibilitando inclusive a operação automática em muitas das suas funções, como é o caso de mudanças de Redes de Difração, Filtros, término da operação de Varredura, etc. Ele fornece também versatilidades tais como modos alternativos de controle automático de ganho e largura de fenda, assim como possui um banco de memórias para armazenar até quatro sistemas separados de valores de espectros.

A figura III.1 mostra um arranjo ótico do espectrômetro PE-180. Um feixe da fonte GLOBAL  $F_1$  ou da fonte de Mercúrio  $F_2$  é dirigido por uma série de espelhos planos e toroidais (M-1, M-2, M-3, M-4 e M-5) para um obturador do tipo "Chopper" CH-1 que opera com uma frequência de 15Hz, separando o feixe em dois; um de Referência  $I_0$ , e o outro da amostra  $I$ . As fontes e os espelhos são dispostos de tal forma que os dois feixes "vêm" a mesma área global, e seus focos são localizados exatamente no centro do compartimento da amostra.

Após passar pelo compartimento da amostra, os dois feixes são recombinados pelos espelhos M-9, M-9', M-10, M-10', M-11 e pelo obturador "Chopper" CH-2 com uma frequência de 30 Hz. O feixe resultante é ago



ra transferido por uma outra série de espelhos planos e toroidais (M-12, M-13, M-14 e M-15) e forçado a incidir na fenda S-1 de um monocromador "single-pass" Ebert f/6. Lá o feixe é difratado por uma das redes de difração dispostas num carrocel movido automaticamente de acordo com a região de frequência desejada, e enviado à fenda S-2, passando por um dos filtros localizados num suporte em forma de disco, o qual impede a passagem da radiação indesejada. Após isto, dependendo do tipo do detetor em uso, o feixe ou é refletido pelos espelhos M-19 e M-20 incidindo depois no detetor tipo Termopilha, ou é refletido pelo M-21 incidindo depois no detetor TGS.

## B. ALGUMAS CARACTERÍSTICAS DO ESPECTRÔMETRO PE-180

### a. Resolução

No modo Feixe Duplo, a resolução máxima é de  $0.4 \text{ cm}^{-1}$  em  $3000 \text{ cm}^{-1}$  ( $\sim 3.3\mu$ ) e de  $0.25 \text{ cm}^{-1}$  em  $1000 \text{ cm}^{-1}$  ( $10\mu$ ). No modo Feixe Simples, a máxima resolução é de menos de  $0.4 \text{ cm}^{-1}$  em  $3000 \text{ cm}^{-1}$  e de menos de  $0.2 \text{ cm}^{-1}$  em  $1030 \text{ cm}^{-1}$  ( $\sim 9.7\mu$ ). Na prática, entretanto, a resolução real está limitada pelas larguras da fenda, necessárias a se obter uma relação Sinal/Ruído aceitável.

### b. Fontes

As fontes de radiação usadas são as fontes GLOBAL e de MERCÚRIO. O Global pode ser usado em medidas desde  $4000 \text{ cm}^{-1}$  até  $100 \text{ cm}^{-1}$  ( $100\mu$ ), embora sua eficiência seja maior para medidas até  $180 \text{ cm}^{-1}$ . A fonte de Mercúrio, que faz parte do acessório opcional para uso no infravermelho distante, pode ser usada em medidas abaixo de  $525 \text{ cm}^{-1}$ , embora seu uso seja mais eficiente em medidas abaixo de  $125 \text{ cm}^{-1}$ .

### c. Detetores

A função do detetor é a de converter a radiação infravermelha em um sinal elétrico. O PE-180 é dotado de dois detetores, cujo uso depende da região desejada para medidas.

O detetor Termopilha, consta basicamente de uma associação de termopares em série, cujo sinal se origina de uma geração de voltagem - quando as junções estão a diferentes temperaturas. Ele é usado principalmente na região de  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $525\text{ cm}^{-1}$ .

O detetor TGS é composto de um cristal piroelétrico "Sulfato de Triglicina" e de um pre-amplificador. O cristal desenvolve um sinal proporcional a taxa de variação de sua temperatura, a qual é proveniente da radiação infravermelha obturada incidente. O cristal TGS é higroscópico, e água adsorvida provoca uma perda de sensibilidade no detetor. Sua sensibilidade é máxima quando o TGS está à temperatura de  $38^{\circ}\text{C}$  e é totalmente perdida se o mesmo estiver acima de sua temperatura de Curie que é de  $39^{\circ}\text{C}$ .

O uso do TGS é feito para medidas abaixo de  $525\text{ cm}^{-1}$ .

### d. Polarizadores

O uso de polarizadores no espectrômetro permite a realização de medidas de polarização e análise de amostras opticamente orientadas. Os elementos polarizadores são usados com dois tipos de substratos: Brometo de Prata "AgBr" e Polietileno. Eles são posicionados na entrada da fenda S-1 da figura III.1. Um dos controles da unidade ótica pode ajustar o ângulo de polarização. Este controle é graduado de 5 em 5 graus e varia - desde  $-55^{\circ}$  a  $+100^{\circ}$ . Quando o mesmo é colocado na posição  $0^{\circ}$ , a direção de polarização é vertical, e quando colocado na posição  $90^{\circ}$ , a direção de polarização é horizontal.

O elemento polarizador com substrato de AgBr pode ser usado na região espectral de  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $286\text{ cm}^{-1}$  (de  $2.5\mu$  a  $3.5\mu$ ) enquanto o elemento polarizador com substrato de Polietileno é para ser usado desde  $667\text{ cm}^{-1}$  ( $15\mu$ ) até  $32\text{ cm}^{-1}$  ( $\sim 310\mu$ ).

#### e. Filtros e Redes de Difração

O PE-180 é dotado de um sistema automático de mudança de filtros de redes de difração com o objetivo de selecionar a frequência da radiação na região desejada.

Os filtros, no total de 15, são filtros de interferência do tipo passa banda para grandes comprimentos de onda, completamente transparentes as frequências desejadas, rejeitando radiação de menores comprimentos de onda ou de ordens mais altas. O requerimento de rejeição depende tanto das características de eficiência das redes quanto das características de emissão da fonte.

As redes de difração, no total de 5, estão localizadas em um sistema do tipo carrocel. Elas cobrem todo o espectro de  $4000\text{ cm}^{-1}$  até  $125\text{ cm}^{-1}$ . Usando-se um acessório adicional pode-se usar mais duas redes as quais tomam possíveis medidas até  $32\text{ cm}^{-1}$ .

As diversas redes são usadas nas seguintes regiões, em unidades de  $\text{cm}^{-1}$ .

Rede	1	de	4200	a	2000
	2	de	2100	a	1000
	3	de	1050	a	500
	4	de	525	a	250
	5	de	262.5	a	125
	6	de	131.2	a	62.5
	7	de	65.5	a	31.3

## C. UNIDADE DE SECAGEM

O vapor d'água e o  $\text{CO}_2$  têm um grande número de bandas de absorção, algumas delas muito intensas, em posições importantes no espectro do infravermelho.

É portanto essencial minimizar o "background" provocado por estes elementos, a fim de que se possa obter máxima relação sinal/ruído, ou para se evitar a perda completa do sinal. Interferências consideráveis - ocorrem quando as larguras espectrais das fendas são da ordem da meia largura das bandas do vapor d'água.

Particularmente, as maiores interferências ocorrem na região do infravermelho distante, pois ali as absorções da água são muito fortes enquanto a emissão da fonte decresce.

Inicialmente nas medidas deste trabalho, foi usada a unidade de secagem da Perkin-Elmer modelo 186-0421, dotada de um agente secante que absorve tanto o vapor d'água quanto o  $\text{CO}_2$ .

Depois foi usado vapor de Nitrogênio, pois o mesmo tem a propriedade de retirar toda a umidade do sistema. A vantagem de se usar Nitrogênio é que o mesmo não apresenta bandas de absorção no infravermelho.

## D. UNIDADE DE REFLECTÂNCIA

Para medidas a temperatura ambiente foi usado um sistema ótico de Reflectância Micro Especular PE 186-0324, adaptável ao PE-180, no compartimento da amostra da figura III.1. Uma das vantagens deste acessório é que nele podem ser usadas amostras de tamanhos variáveis, desde alguns milímetros até algumas dezenas de milímetros.

A figura III.2 mostra o esquema deste acessório. O ângulo total incidido da radiação incidente na amostra é de aproximadamente  $20^\circ$  graus e o ângulo de incidência do raio do centro é de exatamente  $20^\circ$  graus.

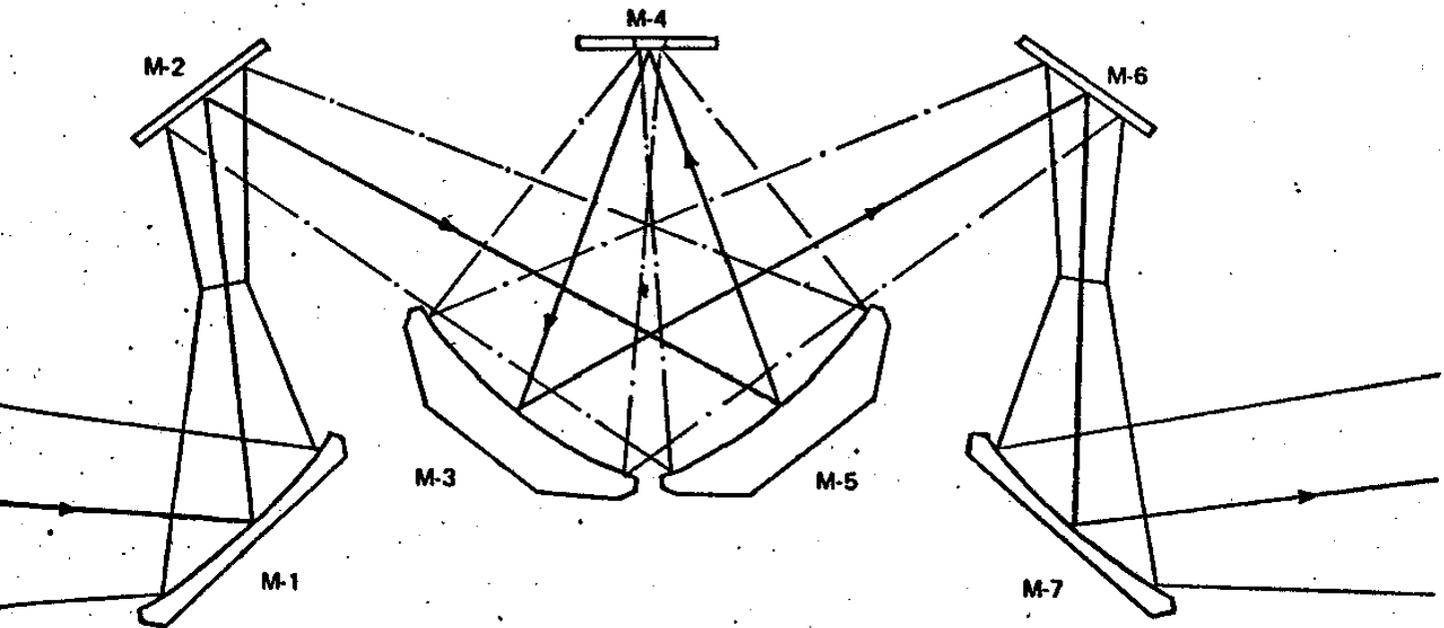


Fig. 3.2 - Unidade de Reflectância Micro-Especular modelo 186-0324.

Para medidas a baixas temperaturas, foi usado o sistema de reflexão da figura III.3. Este sistema, colocado no compartimento da amostra, permitiu a obtenção dos espectros de reflexão no modo feixe duplo. Neste sistema, o feixe da amostra é refletido por seis espelhos, quatro dos quais são planos e os dois restantes são côncavos. Este sistema foi constituído pelo prof. E.E. Silberman no Instituto de Física da Unicamp.

Os espelhos  $M_1$ ,  $M_2$  e  $M_3$  focalizam o feixe incidente na amostra com um ângulo de incidência de aproximadamente  $10^\circ$  graus. Após isto, o feixe é refletido pela amostra e incide no espelho côncavo  $M_4$  que por sua vez envia o feixe para os espelhos  $M_5$  e  $M_6$ . Estes direcionam o mesmo para a saída do sistema. Os espelhos  $M_3$  e  $M_4$  têm seus raios de curvatura iguais a suas distâncias a amostra.

Vale ressaltar aqui que, como o ângulo de incidência na amostra é de  $\theta = 20^\circ$ , em princípio, o uso da equação para a reflectividade em incidência normal (eq. 1.6) não seria aplicável neste caso. Acontece que a diferença das reflectividades  $R_{0^\circ} - R_{20^\circ}$  é tão pequena, menos de 1% principalmente para meios não absorvedores (52) que aproximações para incidência normal são razoáveis para ângulos de incidência relativamente grandes.

Por outro lado, no capítulo primeiro, foi visto que as análises de Dispersão Clássica e Kramers-Krönig dependem dos valores absolutos da reflectividade, de forma que este valor deve ser medido dentro de uma certa exatidão.

Uma das formas de se melhorar esta exatidão é se usar o modo feixe duplo (double-beam) do espectrômetro pois a operação feixe simples não oferece dados muito precisos, devido as absorções residuais do  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . Além disso, para garantir ainda mais coeficientes de reflexão absolutos, usa-se como um padrão, um espelho de alta reflectividade na região de fre

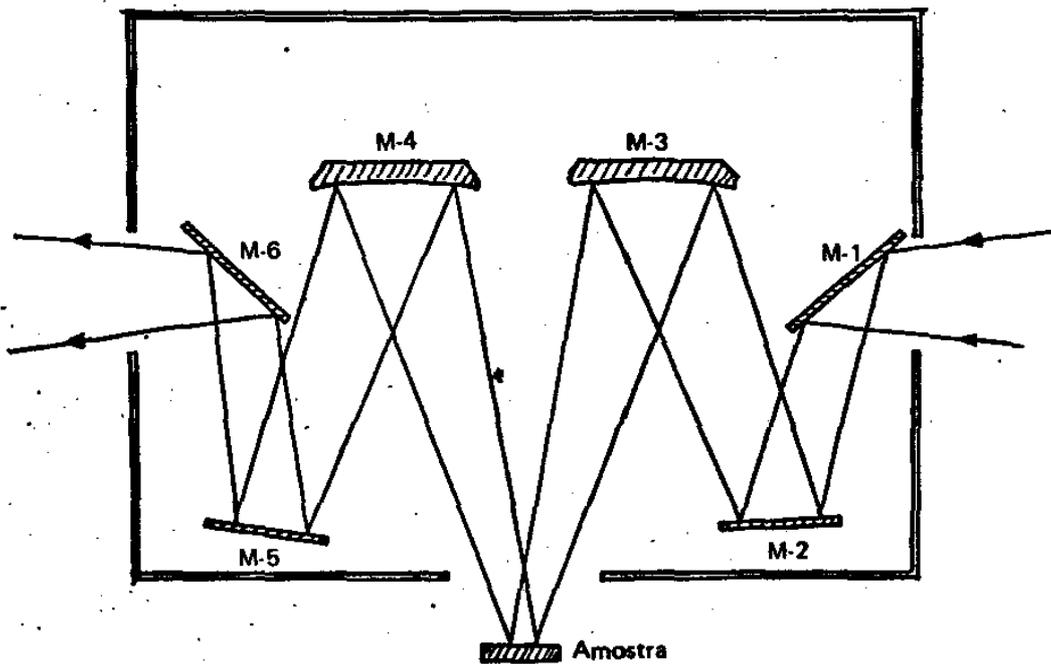


Fig. 3.3 - Sistema de Reflectância.

quências medidas, com o qual a reflectividade do cristal deve ser comparada.

O uso de um elemento refletor com substrato de alumínio ou ouro como padrão é aconselhável por serem estes bons refletores na região do Infravermelho.

#### E. EQUIPAMENTO DE BAIXAS TEMPERATURAS

Para medidas a baixas temperaturas, foi usado o sistema refrigerador DISPLEX CSA-202 do tipo ciclo-fechado da Air Products and Chemicals Inc., capaz de manter temperaturas desde  $10^{\circ}\text{K}$  até a temperatura ambiente.

Este sistema é composto de um módulo compressor (refrigerador), um módulo expensor (Criostato) de dois estágios, do tipo dedo frio, e um controlador de temperatura modelo APD-1C2, que monitorava a temperatura através de dois termopares do tipo Ouro-Cromel dopado de Ferro. Um dos termopares tinha sua junção situada no final do primeiro estágio, enquanto o outro tinha sua junção diretamente em contato com a amostra.

A amostra foi colada ao suporte da amostra, que por sua vez foi adaptada ao dedo frio do criostato.

A cola especial "VARNISH" usada para colar a amostra ao suporte permitiu uma boa condutividade térmica entre o suporte e a amostra.

Para a evacuação da célula de vácuo, foi usada uma bomba de vácuo da Edwards High Vacuum, modelo EO<sub>2</sub>. Esta bomba, dotada de bomba difusora, permitiu que fosse obtido o vácuo mínimo necessário ( $\sim 10^{-5}$  Torr), para o bom desempenho do sistema criogênico.

As janelas usadas na célula de vácuo para a obtenção dos espectros foram janelas de Polietileno, por ser este material um bom transmissor na região do infravermelho distante.

A figura III.4 dá em termos de blocos, um diagrama da instrumentação usada neste trabalho.



Para as medidas realizadas neste trabalho, foi usado um monocristal de Rutilo ( $TiO_2$ ) em forma de fatia, cujas dimensões são de aproximadamente de 12mmx10mmx2mm, ver figura III.5. Este cristal foi crescido usando-se a técnica de "bridgman" e foi obtido da NL Industries (Titanium Pigment Division). A transparência e birrefringência do cristal permitiram a identificação visual do seu eixo ótico, usando-se luz polarizada.

Sua orientação é do tipo domínio-a, ou seja, a orientação é tal que o eixo ótico, no caso o eixo c, é paralelo ao plano da superfície maior do cristal. Este fato permitiu a realização de medidas com o campo elétrico da radiação paralelo ao eixo ótico.

#### G. MEDIDAS

Para a obtenção dos espectros, deve-se levar em consideração três parâmetros importantes: Resolução, Constante de Tempo e Velocidade de Varredura do espectrômetro.

Em medidas de alta resolução é requerido o uso de fendas estreitas. Entretanto, fendas estreitas diminuem muito a relação espectral sinal/ruído, de forma que, para minimizar este problema, deve-se usar constantes de tempo de resposta do instrumento relativamente grandes. Este fato por sua vez, exige que sejam usadas baixas velocidades de varredura as quais tornam demasiado demorado a obtenção dos espectros.

Nas medidas realizadas neste trabalho, além do exposto acima, existiram ainda dois problemas adicionais: A região de medidas situava-se no infravermelho distante, ou seja, numa região de baixa energia, e além disso o uso de janelas para as medidas em baixas temperaturas, as quais absorvem grande parte da energia principalmente em se tratando de medidas de reflectividade.

Estes fatos fizeram com que a relação sinal/ruído se tornasse crítica, daí a dificuldade de se obter valores que realmente fossem confiáveis nessa região.

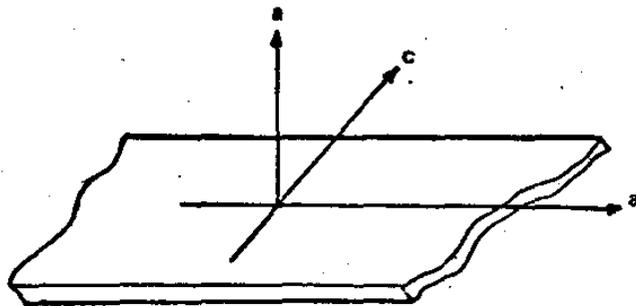


Fig. 3.5 - Amostra mostrando as orientações dos eixos  
a e c.

Uma forma encontrada de contornar esse problema, foi a de dividir toda a região de medidas em regiões distintas, onde em cada uma delas, foram feitos reajustes na resolução, constante de tempo e velocidade de varredura.

Os espectros de Reflexão para o  $TiO_2$  foram obtidos em duas etapas: Na primeira delas, a temperatura ambiente, foram feitas medidas desde  $4000\text{ cm}^{-1}$  ( $2.5\mu$ ) até  $32\text{ cm}^{-1}$  ( $\sim 313\mu$ ); e na segunda etapa, em baixas temperaturas, foram feitas medidas apenas na região do infravermelho distante já que qualquer variação no espectro com a temperatura iria ocorrer nesta região.

Foram realizadas medidas nas temperaturas de  $10^\circ\text{K}$ ,  $50^\circ\text{K}$ ,  $150^\circ\text{K}$ , e  $300^\circ\text{K}$ .

Como já foi citado, devido a problemas criados pelas interferências, assim como pelo decrescimento da emissão da fonte, houve necessidade de se dividir a região de medidas em várias regiões menores, onde foram ajustados os parâmetros Constante de Tempo, Resolução e Velocidade de Varredura. A tabela III.1 fornece os parâmetros usados para a obtenção dos espectros à temperatura ambiente nas diversas regiões.

O espectro de  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $1000\text{ cm}^{-1}$  foi obtido usando-se o controle "ENERGY MODE" em CONST 1<sub>0</sub>, com o controle "RATIO MODE" na posição 1/1<sub>0</sub>, enquanto a largura da fenda e portanto a resolução foi controlada pelo controle de ganho "GAIN" com a tecla "HIGH GAIN" na posição "OFF". A velocidade de varredura foi controlada pelo "SCAN TIME" e a constante de tempo pelo controle "TIME CONSTANT".

Abaixo de  $1000\text{ cm}^{-1}$ , o controle "ENERGY MODE" foi usado na posição "PROG(AGC ON)", e a resolução foi controlada pelo "SLIT WIDTH".

Neste modo o ganho fica controlado automaticamente pelo aparelho e abaixo de  $500\text{ cm}^{-1}$  deve-se usar a tecla "HIGH GAIN" na posição "ON".

Com estes valores foram obtidos os espectros das figuras ~~III.5~~<sup>3</sup>.

TABELA III.1

Parâmetros usados para as medidas à temperatura ambiente

Região( $\text{cm}^{-1}$ )	Constante de Tempo(S)	Resolução( $\text{cm}^{-1}$ )	Veloc.de Varredura ( $\text{cm}^{-1}/\text{min}$ )
4000-1000	0.8	8	120
1000- 500	1	5	60
500- 250	8	3	4.5
250- 100	16	3	2.2
100- 45	32	3	1.12
45- 32	64	3	0.55

III.6, III.7 e III.8, para as polarizações  $E_{\perp c}$  e  $E_{\parallel c}$  respectivamente, desde  $4000 \text{ cm}^{-1}$  a  $32 \text{ cm}^{-1}$ .

O uso de janelas para as medidas em baixas temperaturas fez com que os parâmetros usados a temperatura ambiente fossem mudados completamente.

Na tabela III.2 são indicados os parâmetros usados para a obtenção dos espectros na região do infravermelho distante desde  $10^{\circ}\text{K}$  a  $150^{\circ}\text{K}$ . Nestas temperaturas foram feitas medidas até  $100 \text{ cm}^{-1}$ .

TABELA III.2

Parâmetros usados para as medidas em baixas temperaturas

Região( $\text{cm}^{-1}$ )	Constante de Tempo(S)	Resolução ( $\text{cm}^{-1}$ )	Veloc.de Varredura ( $\text{cm}^{-1}/\text{min}$ )
500-350	2	3	18
350-250	4	3	9
250-200	16	3	2.25
200-150	32	3	1.12
150-100	65	3	0.55

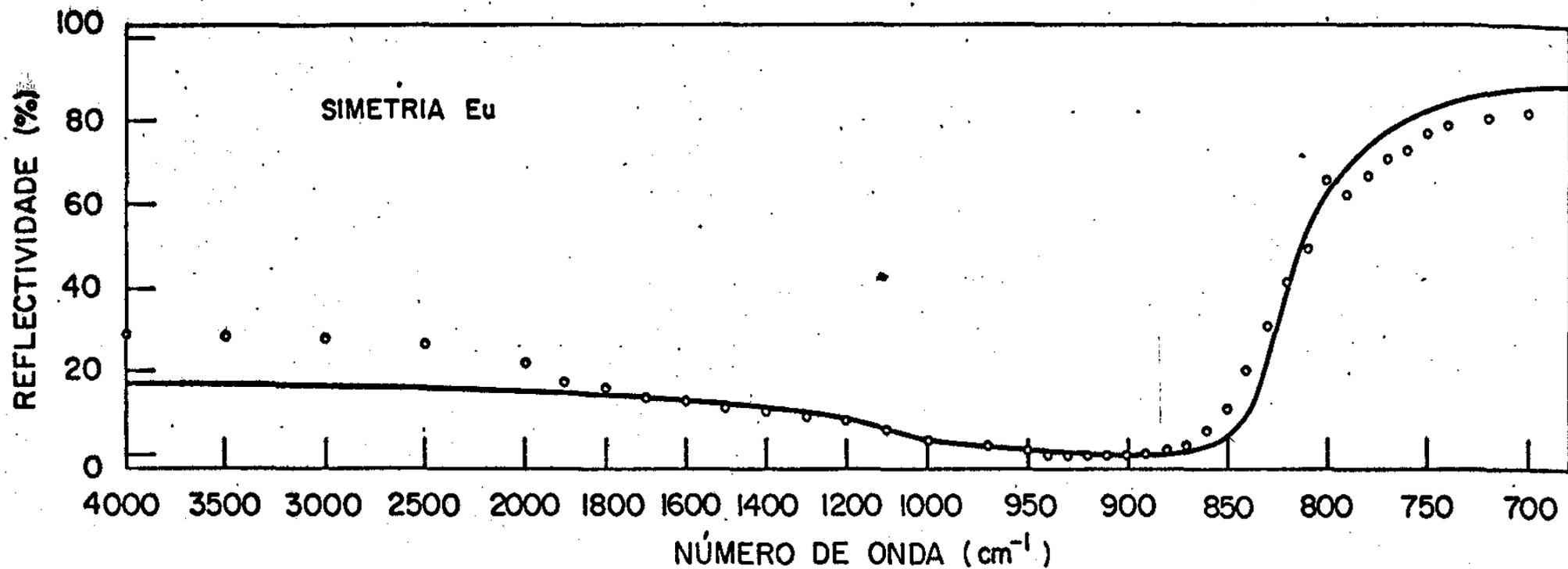


Fig. 3.6 - Reflectividade dos modos  $E_u$ . Os pontos são os valores experimentais enquanto a curva cheia são os valores teóricos calculados por DC.

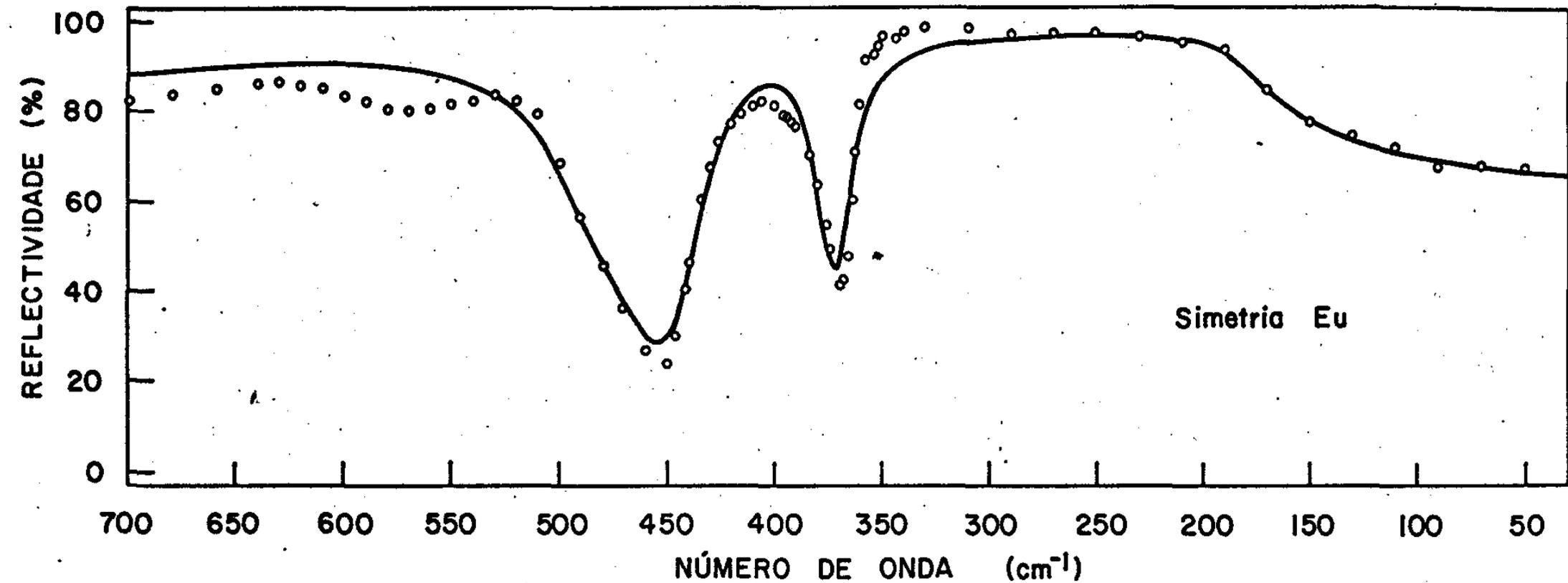


Fig. 3.7 - Reflectividade dos modos  $E_u$ . Os pontos são os valores experimentais e a curva cheia são os valores calculados por DC.

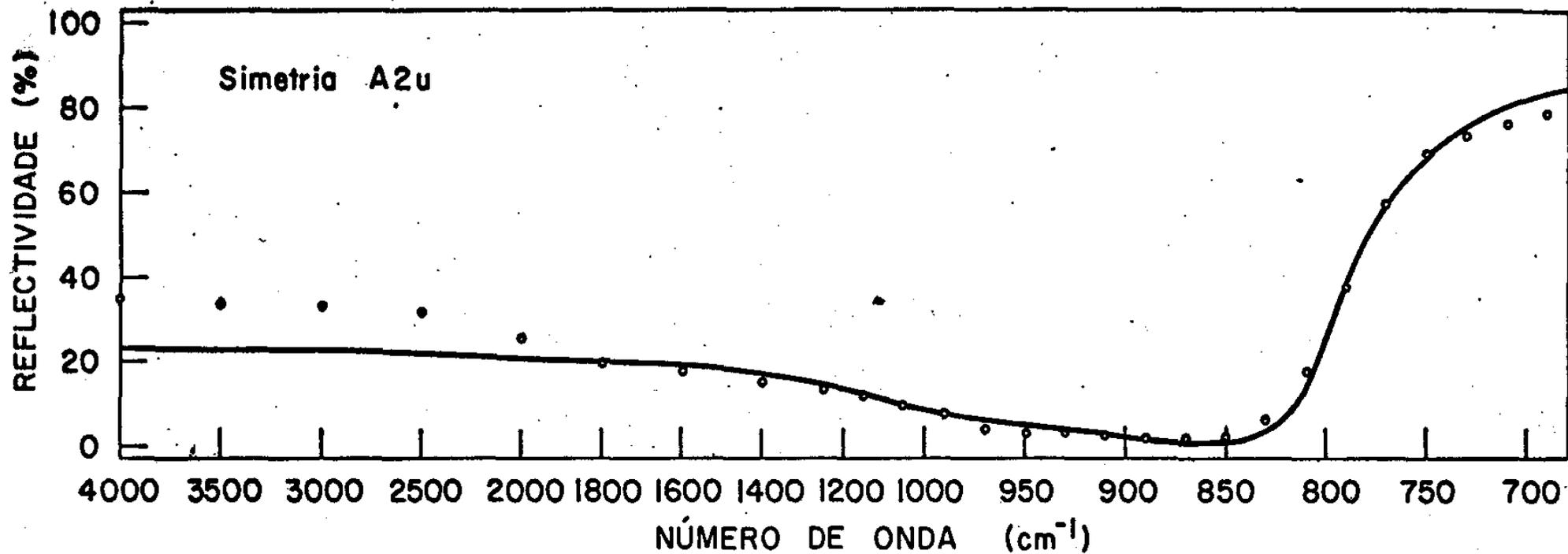


Fig. 3.8 - Reflectividade da região de alta frequência. Os pontos são os valores experimentais. A curva são os valores teóricos calculados por DC.

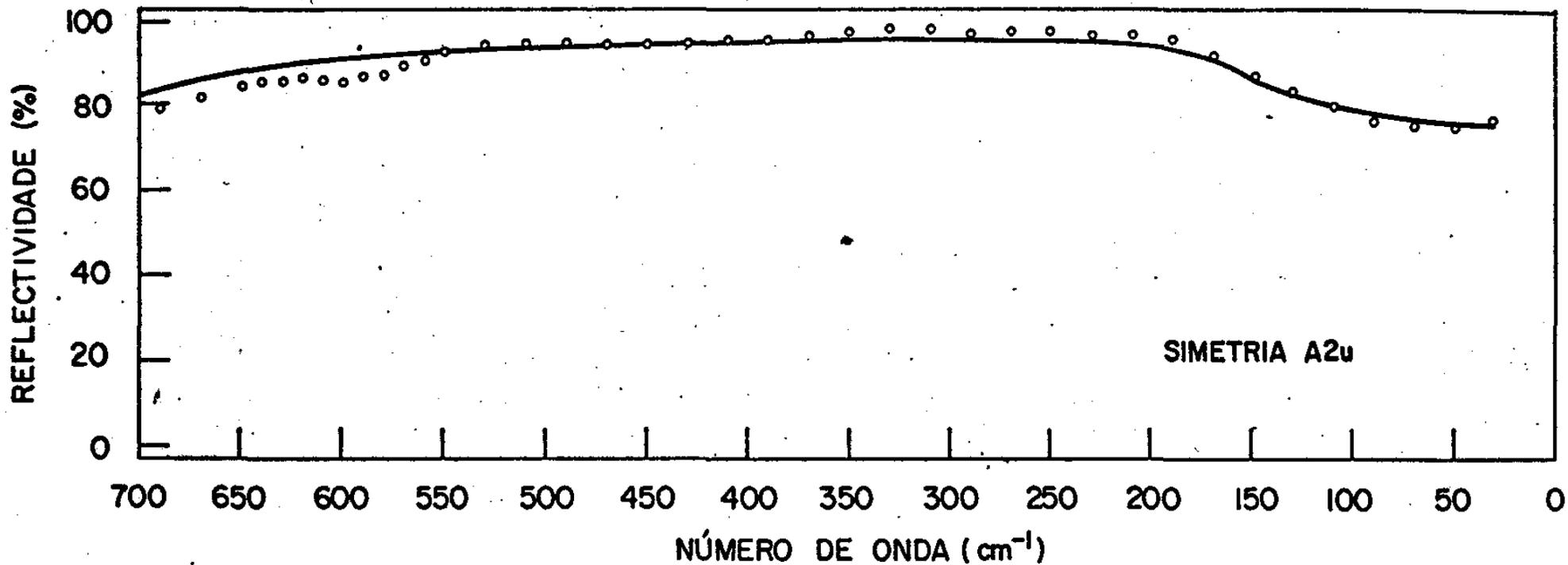


Fig. 3.9 - Reflectividade do modo  $A_{2u}$ . Os pontos indicam valores experimentais e a curva cheia os valores teóricos calculados por DC.

CAPÍTULO IV  
RESULTADOS E DISCUSSÕES

A. ANÁLISE ESPECTRAL A TEMPERATURA AMBIENTE

1. Espectros de Reflectividade

Os espectros de reflectividade do Rutilo nas polarizações  $E_u$  e  $A_{2u}$ , figuras III.6, III.7, III.8 e III.9, foram analisados usando-se a Teoria de Dispersão Clássica, citado no capítulo II. A excelente concordância obtida entre os valores calculados pela teoria e os experimentais, tende a indicar as validades das aproximações feitas.

As pequenas discrepâncias surgidas nas curvas já eram esperadas, devido ao fato de que para a comprovação teórica das mesmas os parâmetros usados foram aqueles de osciladores harmônicos amortecidos, onde os efeitos anarmônicos, os efeitos provocados por impurezas, etc., foram desprezados. Sabe-se entretanto que esses efeitos podem causar pequenas absorções na curva de reflectividade.

A identificação desses efeitos torna-se complexa, exigindo novas aproximações nas quais se poderia adicionar outros termos aos parâmetros de dispersão, como por exemplo, termos de acoplamento entre os osciladores (26).

Nas figuras III.7 e III.9 é visto por exemplo, um pequeno mínimo na região em torno de  $600 \text{ cm}^{-1}$ . Este mínimo é atribuído a um modo proveniente da absorção de dois fonons (18) e sem dúvida, picos de dois fonons são observados em espectros Raman (4,53).

Este modo secundário deve ser entendido alternativamente, como um modo proibido, pois as frequências do oscilador diferem apenas de 3% daquela do modo  $A_{1g}$ , que por sua vez é conhecido ter um espectro Raman muito forte. Esta hipótese é viável, pois uma pequena quantidade de impurezas ( $3+$ ), tal como  $\text{Fe}^{3+}$  substituído num "site"  $\text{Ti}^{4+}$ , remove localmen

te a neutralidade das cargas no modo de vibração  $A_{1g}$ , dando portanto um pequeno caráter polar ao modo. A intensidade e a largura da absorção dependerá do nível de impurezas do cristal.

O próprio instrumento de medidas induz problemas de polarização que o aumento ou diminuição da reflectividade numa determinada região. Como exemplo, pode ver que na simetria  $A_{2u}$  existe uma pequena queda na reflectividade entre  $350$  e  $500 \text{ cm}^{-1}$ . Esta é devido ao fato de que as absorções ocorridas nessa região na simetria  $E_u$  não são totalmente eliminadas pelos polarizadores quando são feitas medidas na outra simetria, isto é, os polarizadores permitem que certos efeitos de medidas que só existem numa determinada polarização, sejam de tal modo detectados em outras polarizações.

Por último, pode-se ver que na polarização  $A_{2u}$ , o espectro -  
exibe uma região de baixa reflectividade, de  $4000$  a  $1000 \text{ cm}^{-1}$ , e mostra  
mínimo acentuado em torno de  $870 \text{ cm}^{-1}$ . Depois ele apresenta uma região  
de alta reflectividade "Região de Reststrahlen" para então próximo a  
 $220 \text{ cm}^{-1}$ , começar a decair até atingir aproximadamente  $76\%$  em  $32 \text{ cm}^{-1}$ .

Enquanto isso na polarização  $E_u$ , a curva mostra uma região  
de baixa reflectividade de  $4000$  a  $1000 \text{ cm}^{-1}$ , apresentando um mínimo em  
torno de  $900 \text{ cm}^{-1}$  e outras bandas de absorção em  $455 \text{ cm}^{-1}$  e  $370 \text{ cm}^{-1}$ . Após  
isso, exibe uma região de alta reflectividade e começa a decair em torno  
de  $230 \text{ cm}^{-1}$  até atingir um nível de  $67\%$  em  $32 \text{ cm}^{-1}$ .

## 2. Análise de Dispersão Clássica

A equação 1.31 e um método de determinação do erro foram usadas para a obtenção dos parâmetros  $\omega_j$ ,  $S_j$  e  $\gamma_j$ .

Como teste para o programa, foram dados valores completamente arbitrários aos parâmetros e todos eles foram bem ajustados pelo "fitting", produzindo os mesmos valores finais.

O programa usado para esse fim, foi feito pelo método de Marquardt, modificado por Katiyar e Mathai para "Least Squares Fittings" (56).

Os valores usados para a constante dielétrica de alta frequência foram de  $\epsilon_{\infty}^c = 8.4$  e  $\epsilon_{\infty}^a = 6.0$  (8).

Feito isso, foram encontrados os parâmetros de dispersão, apresentados nas tabelas IV.1 e IV.2, além das curvas de reflectividade das figuras III.6 a III.9.

a. Modo  $A_{2u}$

Os valores da tabela IV.1, para os modos  $\omega_{TO}$  e  $\omega_{LO}$ , foram obtidos das partes imaginária e real da constante dielétrica, cujas curvas são mostradas nas figuras IV.1 e IV.2, respectivamente.

TABELA IV.1

VALORES OBTIDOS PARA O MODO  $A_{2u}$

$\omega_{TO} (\text{cm}^{-1})$	$S_j$	$\gamma_j$	$\omega_{LO} (\text{cm}^{-1})$
169.8	179.78	37.28	805.0

O valor de  $\omega_{TO}$  é aproximadamente igual a frequência onde se verifica o máximo de  $\epsilon_2(\omega)$ , enquanto o valor de  $\omega_{LO}$  corresponde ao zero de  $\epsilon_1(\omega)$ .

A intensidade "Strength" de um modo  $S_j$  depende do modelo de carga efetiva assumido tanto para o cristal como para os modos normais. Alternativamente ela pode ser vista como a contribuição de um determinado

Parte imaginária da constante dielétrica  $\epsilon_2$   
Simetria A2u

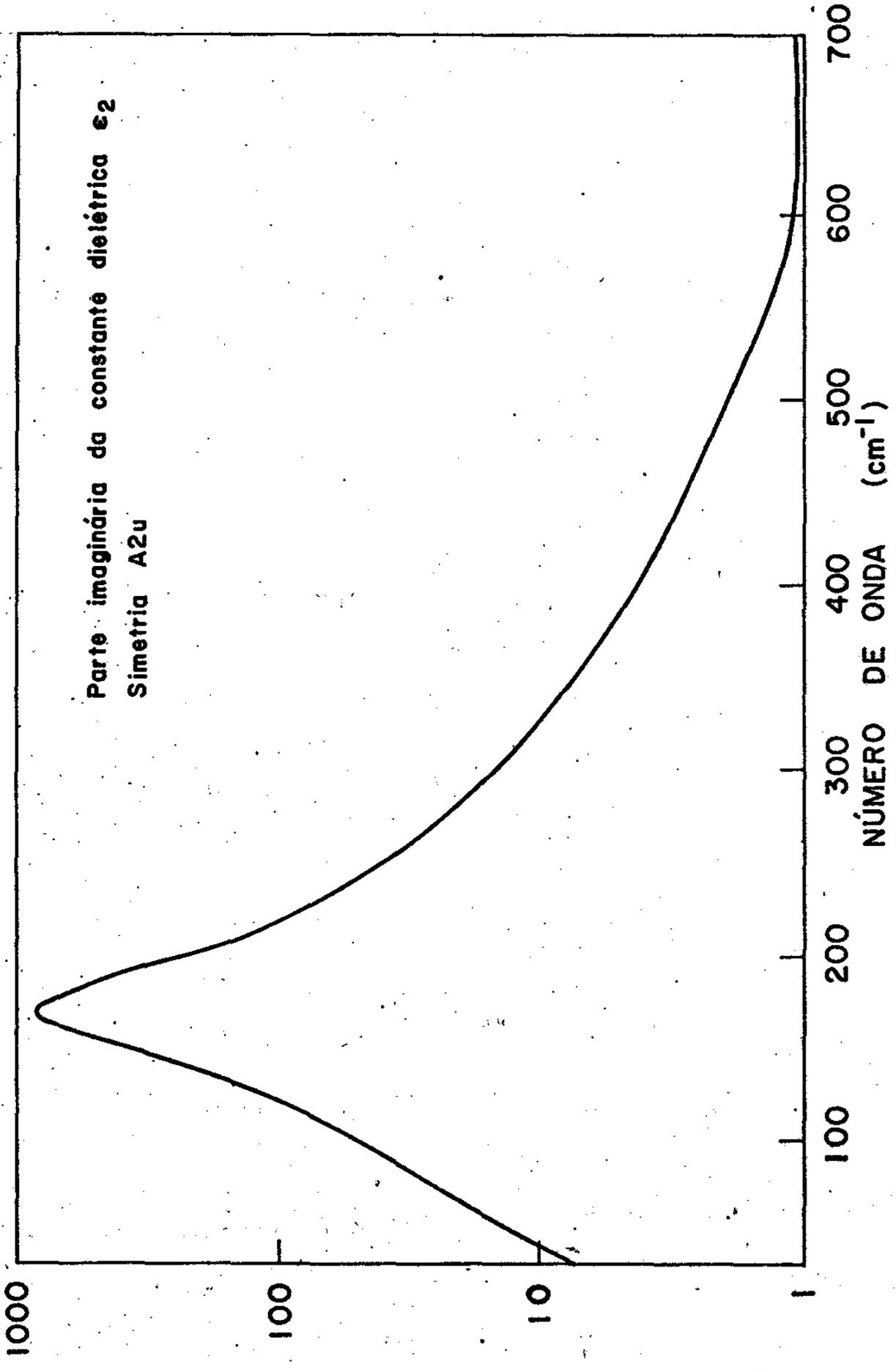


Figura 4.1

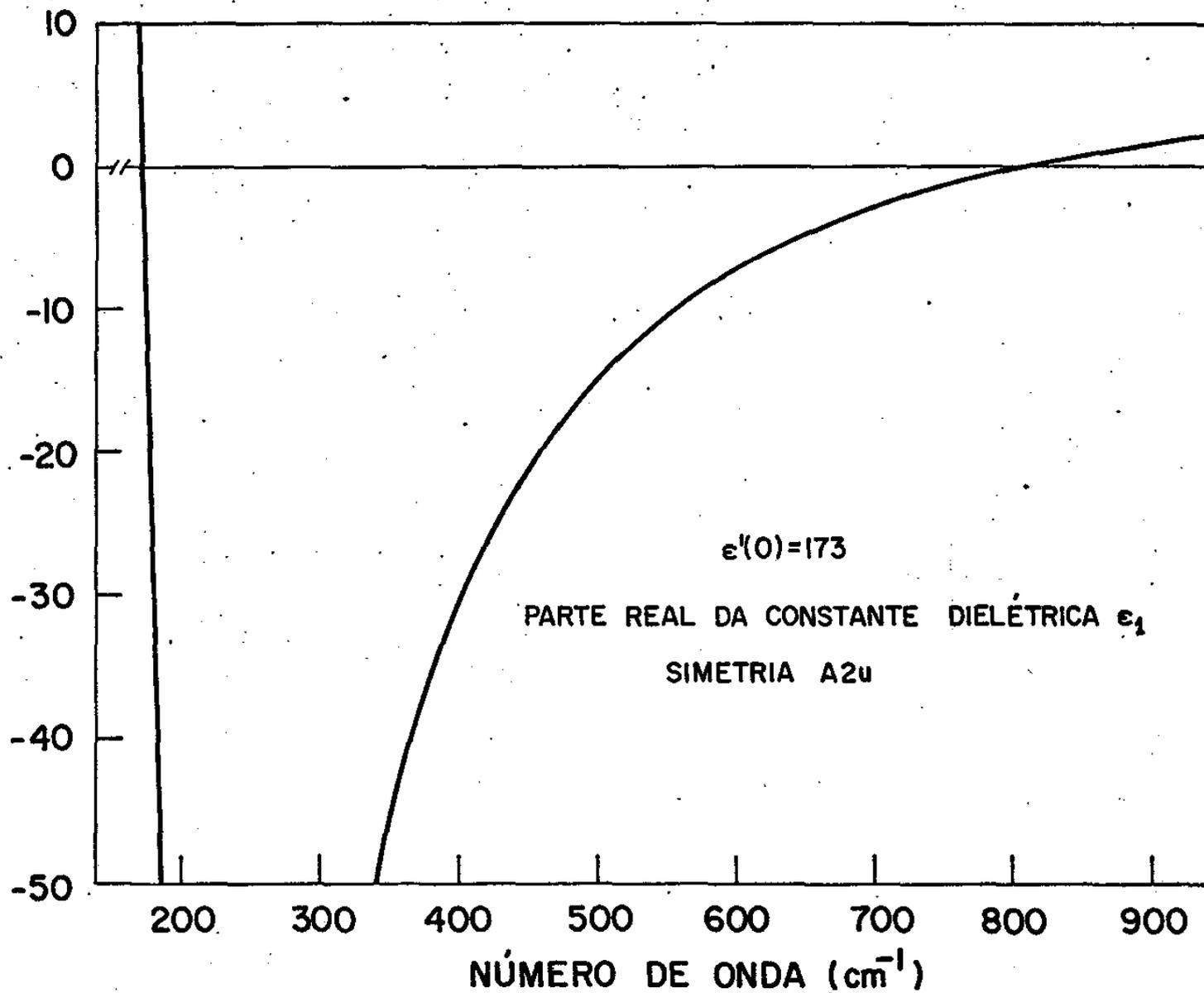


Figura 4.2

modo J a constante dielétrica de baixa frequência, de acordo com a equação 1.34.

$S_J$  tem um valor muito alto para o modo  $A_{2u}$ , fazendo com que a constante dielétrica estática  $\epsilon_0^c$  seja muito grande comparada com a constante dielétrica de alta frequência  $\epsilon_\infty$ , na direção c.

O grande valor de  $S_J$  para esse modo de baixa frequência surge de correções do campo local que é muito maior para o Rutilo do que para um dielétrico normalmente comportado. Uma discussão da importância das correções do campo local no Rutilo é feita por Parker (24).

A natureza das forças de ligação iônicas e o campo elétrico local no  $TiO_2$  são tais que o modo  $A_{2u}(T0)$  como função da temperatura, apresenta um comportamento quase semelhante a de certos ferroelétricos, embora ele seja um dielétrico comum. Este problema será discutido posteriormente neste capítulo.

#### b. Modo $E_u$

Na tabela IV.2 são dados os resultados finais dos parâmetros obtidos pela análise de dispersão clássica, para o modo  $E_u$ . Estes resultados concordam bem com aqueles encontrados por outros autores (8,18,54).

A curva da parte imaginária da constante dielétrica para a simetria  $E_u$ , fig. IV.3, indica que existem três ressonâncias e que o parâmetro S da frequência ressonante mais baixa é muito maior do que aqueles para as outras duas.

TABELA IV.2

VALORES OBTIDOS PARA O MODO  $E_u$

J	$\omega_{T0_j} (cm^{-1})$	$S_J$	$\gamma_J (cm^{-1})$	$\omega_{L0_j} (cm^{-1})$
1	182.01	80.98	17.07	375.0
2	382.08	0.92	13.83	447.0
3	503.03	2.75	36.26	830.0

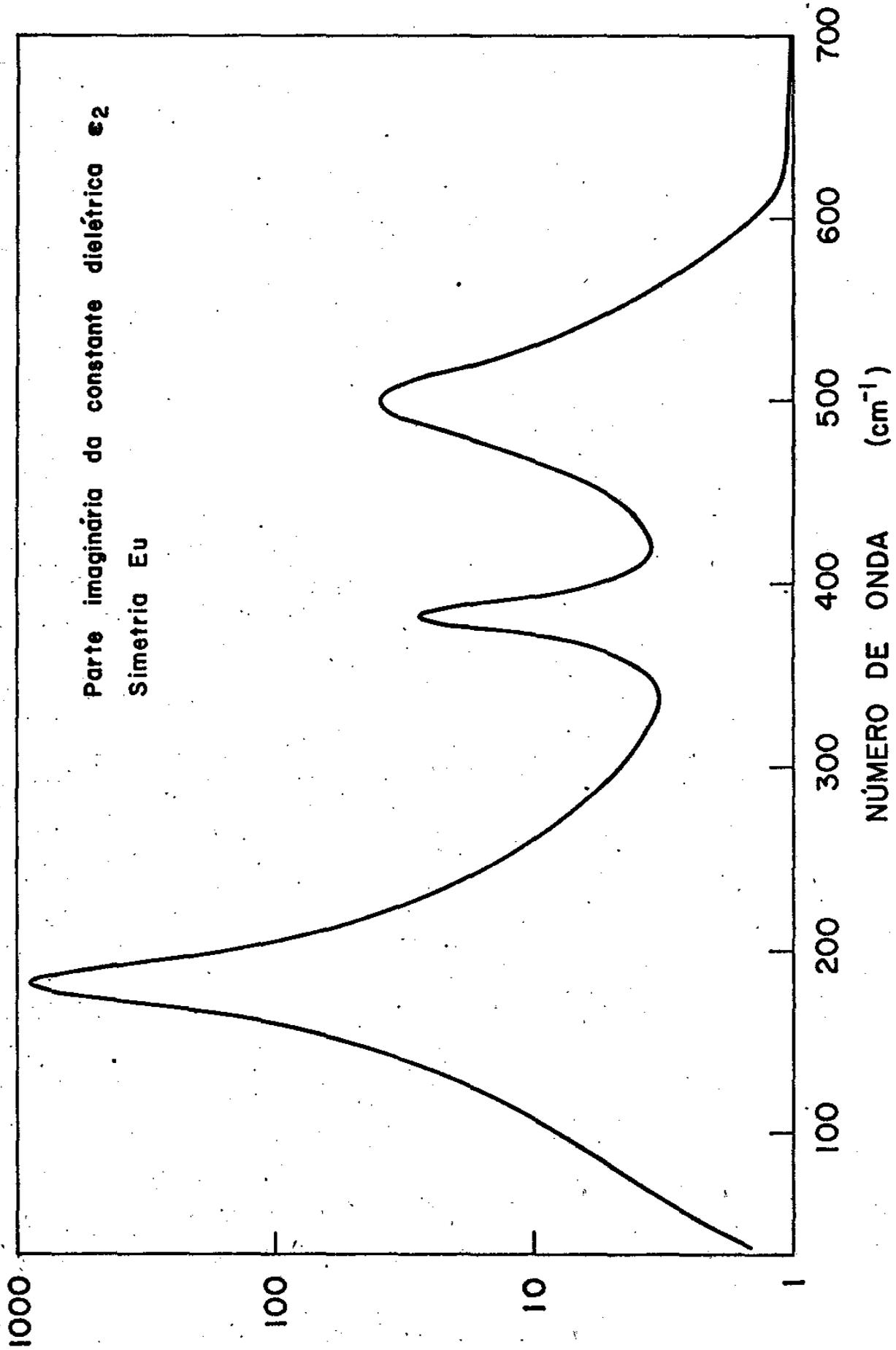


Figura 4.3

Nesta polarização, o "Strength"  $S_1$  é assinalado como o principal responsável pelo alto valor da constante dielétrica estática  $\epsilon_0^a$ .

Os modos longitudinais são calculados diretamente dos zeros da parte real da constante dielétrica, cuja curva é mostrada na figura IV.4.

Em resumo, os valores das frequências de todos os modos ativos no infravermelho na temperatura ambiente, determinados pela análise de dispersão clássica, são dados na tabela IV.4, em comparação com medidas feitas anteriormente por outros autores.

TABELA IV.3

FREQUÊNCIAS EM  $\text{CM}^{-1}$ , DETERMINADAS PELAS ANÁLISES DC e KK COMPARADAS COM RESULTADOS DE OUTROS AUTORES

Modo	Traylor*	Gervais	Spitzer	Este trabalho	
				DC	KK
$A_{2U}(TO)$	172	---	189	169.8	176
$E_U^{(1)}(TO)$	189	---	183	182	186
$E_U^{(2)}(LO)$	374.4	367	---	375	370
$E_U^{(2)}(TO)$	---	381.5	388	382	380
$E_U^{(3)}(LO)$	428.4	443.5	---	447	446
$E_U^{(3)}(TO)$	495	508	500	503	502
$A_{2U}(LO)$	---	796	---	805	808
$E_U^{(1)}(LO)$	841.3	831	---	830	836

(\*) Valores obtidos por Espalhamento de Neutrons

Nota-se da tabela IV.3, que a frequência de  $428.4 \text{ cm}^{-1}$  do modo  $E_U(LO)$  determinada por espalhamento de Neutrons difere de  $-18 \text{ cm}^{-1}$  dos valores determinados neste trabalho e de  $-15 \text{ cm}^{-1}$  do valor determinado por Gervais.

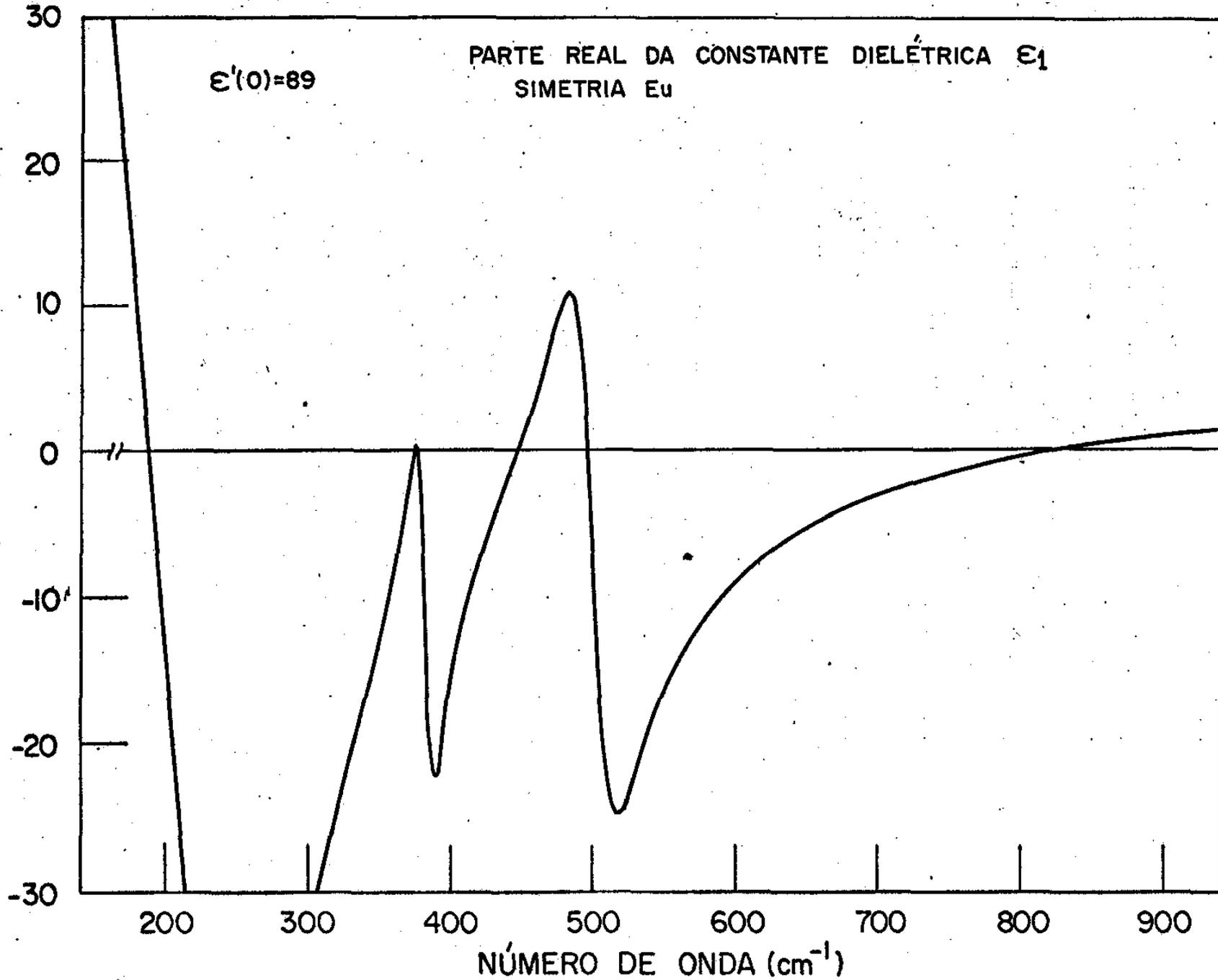


Figura 4.4

### 3. AS INTENSIDADES $S_j$

Os valores para as intensidades na temperatura ambiente resultantes da análise de dispersão clássica mostram claramente serem aquelas dos modos  $A_{2u}(T0)$  e  $E_u(T0)$  mais baixo, os principais responsáveis pelo grande valor da constante dielétrica estática em ambas polarizações.

Da equação 1.34,  $\epsilon_0 = \epsilon_\infty + \sum_{j=1}^n S_j$ , pode-se calcular a partir dos valores de  $S_j$ , o valor de  $\epsilon_0$ .

Na simetria  $A_{2u}$ , a intensidade assume o valor  $S = 179.8$  de forma que para  $j = 1$  na equação 1.34 tem-se  $\epsilon_0^c = 188.2$ .

Para a simetria  $E_u$ , as intensidades têm valores  $S_1 = 80.9$ ,  $S_2 = 0.91$  e  $S_3 = 2.7$ . Substituindo-os na equação 1.34 para  $j = 1, 2$  e  $3$  resulta em  $\epsilon_0^a = 90.5$ .

Os valores assumidos para  $S_j$  na simetria  $E_u$  propiciam a identificação a partir dos valores dos modos transversais, aos seus correspondentes modos longitudinais.

É visto, por exemplo, que o modo  $E_u(T0) = 182.01$  tem um "Strength" grande comparado com aqueles dos outros dois modos. Logo, é possível identificar o modo  $E_u(L0)$  correspondente a ele, usando-se a relação aproximada

$$\frac{\epsilon_0^a}{\epsilon_\infty^a} = \frac{[\omega E_u(L0)]^2}{[\omega E_u(T0)]^2}$$

Dessa forma, o modo  $E_u(L0)$  correspondente ao modo  $E_u(T0)$  mais baixo, é  $E_u(L0) = 706 \text{ cm}^{-1}$ . Se são adicionadas as contribuições dos outros modos, obtém-se o valor exato para  $\omega_{L0}$ .

Com alguns cálculos adicionais mas de maneira análoga, pois as intensidades dos outros modos são pequenas comparadas àquela do modo

$\omega_{T0}$  mais baixo, pode-se determinar a que modos transversais pertencem os outros dois modos longitudinais. O resultado encontra-se na tabela IV.3.

#### 4. Índice de Refração e Coeficiente de Extinção

Os índices de refração  $n(\omega)$  e os coeficientes de extinção  $K(\omega)$ , calculados das equações 1.32 e 1.33 para os modos  $A_{2u}$  e  $E_u$  à temperatura ambiente, são apresentados nas figuras IV.5 e IV.6, respectivamente.

Para a simetria  $A_{2u}$ ,  $n(\omega)$  vale 13.9 em  $32 \text{ cm}^{-1}$  crescendo rapidamente para um valor de 24.0 em  $158 \text{ cm}^{-1}$ , para depois cair rapidamente para valores menores do que 1.0 acima de  $290 \text{ cm}^{-1}$ . Por outro lado,  $K(\omega)$  é menor do que 1.0 abaixo de  $80 \text{ cm}^{-1}$ , atingindo seu valor máximo de 22.2 em  $180 \text{ cm}^{-1}$ , e decrescendo para valores menores do que 1.0 a partir de  $770 \text{ cm}^{-1}$ .

Para a polarização  $E_u$ , o índice de refração apresenta três picos entre  $32$  e  $800 \text{ cm}^{-1}$ . Possui o valor de 9.6 em  $32 \text{ cm}^{-1}$  e, em torno de  $176 \text{ cm}^{-1}$  atinge o seu valor máximo de 24.1. Os outros dois picos estão situados em  $380$  e  $492 \text{ cm}^{-1}$  com valores de 3.2 e 4.4 respectivamente. Enquanto isso,  $K(\omega)$  é menor do que 1.0 abaixo de  $134 \text{ cm}^{-1}$ , apresentando três máximos em  $186$ ,  $386$  e  $512 \text{ cm}^{-1}$  com valores respectivos de 23.1, 5.0 e 5.4.

#### B. ANÁLISE DE KRAMERS-KRÖNIG

A análise de Kramers-Krönig (KK), foi aplicada na região de frequências de 0 a  $100000 \text{ cm}^{-1}$ . O espectro obtido de  $32$  a  $4000 \text{ cm}^{-1}$  foi comparado com os valores da reflectividade medidos nessa região. Os pontos em todo o espectro foram criados usando-se uma função polinomial de grau três e a mesma também foi usada para extrapolar a reflectividade nas regiões de 0 a  $32 \text{ cm}^{-1}$  e de  $4000$  a  $100000 \text{ cm}^{-1}$ .

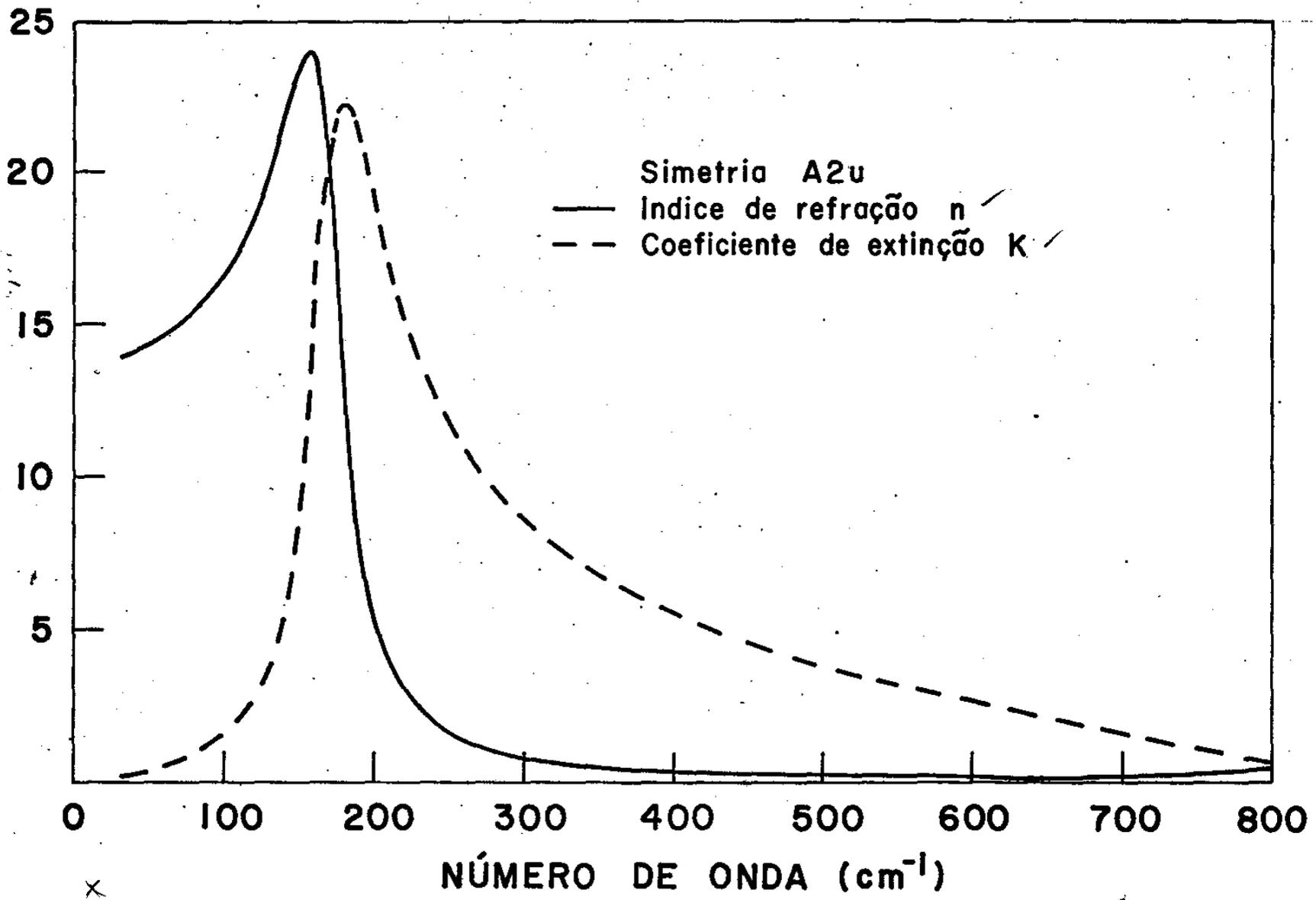


Figura 4.5

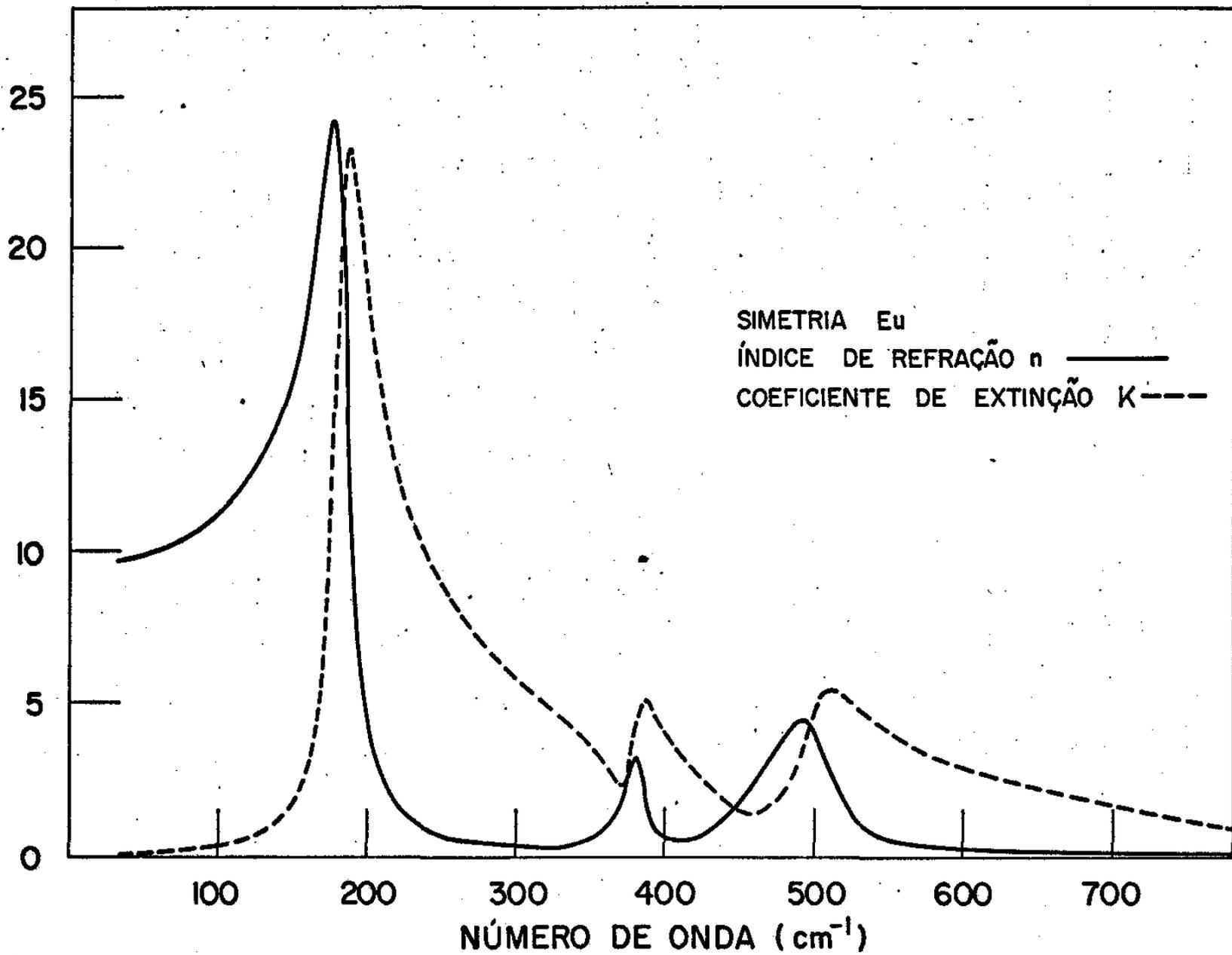


Figura 4.6

Tentativas foram feitas com polinômios de ordens mais altas. No entanto estes não deram bons resultados, porque as funções de ordens mais altas extrapolavam pontos que produziam erros bastante significativos no valor de  $\theta(\omega')$  e portanto nas constantes óticas. Os dados resultantes tornaram válida a realização da análise em duas regiões distintas, análise esta que determinou os efeitos de se desprezar mudanças de reflectividade em regiões fora daquela área de medidas.

Nesta análise  $R(\omega)$  acima de certa frequência  $\bar{\omega}_h$ , é suposta ser uma função que varia lentamente com a frequência. Isto permite a redução do intervalo de integração na integral de Kramers-Krönig.

Por outro lado, a extensão dos dados foi acompanhada pela inclusão dos valores limites da reflectividade, predita de valores conhecidos de  $\epsilon_0$  e  $\epsilon_\infty$ .

Nestes limites, supõe-se que  $K \ll n$ , de forma que usando-se a equação 1.6 e fazendo-se  $\epsilon = n^2$ , nos limites fica-se com:

$$R(\omega) = \frac{[\epsilon(\omega)^{1/2} - 1]^2}{[\epsilon(\omega)^{1/2} + 1]^2} \quad (4.1)$$

Essa aproximação é razoável porque a relação  $\frac{\epsilon_2}{\epsilon_1}$ , conhecida como "loss tangent", é muito pequena comparada com a unidade na região de microondas, possuindo um valor de  $3 \times 10^{-4}$  para frequências de 3KMc/seg (2), como também pelo fato do cristal ser transparente no visível.

Da equação 1-39, pode-se escrever

$$\theta(\omega') = \frac{\omega'}{\pi} \int_0^\infty \frac{\ln[R(\omega)/R(\omega')]}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega \quad (4.2)$$

Se  $R(\omega) = R(\bar{\omega}_h) = \text{cte.}$  para  $\omega \geq \bar{\omega}_h$ , então

$$\theta(\bar{\omega}') = \frac{\bar{\omega}'}{\pi} \int_0^{\bar{\omega}_h} \frac{\ln[R(\bar{\omega})/R(\bar{\omega}')] }{\bar{\omega}^2 - \bar{\omega}'^2} d\bar{\omega} + \frac{\bar{\omega}' \ln[R(\bar{\omega}_h)/R(\bar{\omega}')] }{\pi} \int_{\bar{\omega}_h}^\infty \frac{d\omega}{\omega^2 - \bar{\omega}'^2}$$

Portanto:

$$\theta(\bar{\omega}') = \frac{\bar{\omega}'}{\pi} \int_0^{\bar{\omega}_h} \frac{\ln [R(\bar{\omega})/R(\bar{\omega}')] d\bar{\omega}}{\bar{\omega}^2 - \bar{\omega}'^2} + \frac{1}{2\pi} \ln [R(\bar{\omega}_h)/R(\bar{\omega}')] \times \ln \left| \frac{\bar{\omega}_h - \bar{\omega}'}{\bar{\omega}_h + \bar{\omega}'} \right| \quad (4.3)$$

Com o uso de  $\epsilon_0$  e  $\epsilon_\infty$  dadas na tabela 1.1, para as duas polarizações, obteve-se os valores da tabela IV.4 para as frequências T0 e L0. Estas frequências são comparadas com aquelas obtidas por dispersão clássica (CD).

As curvas dos  $n(\omega)$  e  $K(\omega)$  para as polarizações  $E_u$  e  $A_{2u}$  são mostradas nas figuras IV.7, IV.8, IV.9 e IV.10, em comparação com as curvas obtidas usando-se dispersão clássica.

Diferenças significativas ocorrem nas regiões dos máximos, enquanto que entre eles,  $n(\omega)$  e  $K(\omega)$  assumem valores quase idênticos, nas duas análises. As diferenças surgem devido a contribuições de distorções no ângulo de fase  $\theta(\omega)$ , e estas derivam de, no mínimo, duas fontes:

- a. Da consideração de que  $R(\omega)$  é constante acima de  $\bar{\omega}_h$ , assim com o do valor escolhido para  $R(\omega)$ ;
- b. De erros nas medidas de Reflectividade

O termo que mais contribui para a distorção da fase é o fator  $\ln |R(\bar{\omega}_h)/R(\bar{\omega}')|$  na equação 4.3, pois  $\ln \left| \frac{\bar{\omega}_h - \bar{\omega}'}{\bar{\omega}_h + \bar{\omega}'} \right|$  é sempre pequeno e menor do que zero.

Estas diferenças produzem adições positivas à fase quando  $R(\bar{\omega}') > R(\bar{\omega}_h)$  e contribuições negativas quando  $R(\bar{\omega}_h) > R(\bar{\omega}')$ .

Este fato tanto pode permitir que  $K(\omega)$  assumam valores menores do que zero, como distorcer o valor de  $n(\omega)$ .

Pode ser visto a partir das equações 1.41 e 1.42 que se  $0 < \theta(\bar{\omega}') < \pi$  então  $K(\bar{\omega}') > 0$ , enquanto  $n(\bar{\omega}')$  é sempre positivo para qual

Índice de refração n

Simetria A2u

— KK

- - - D.C.

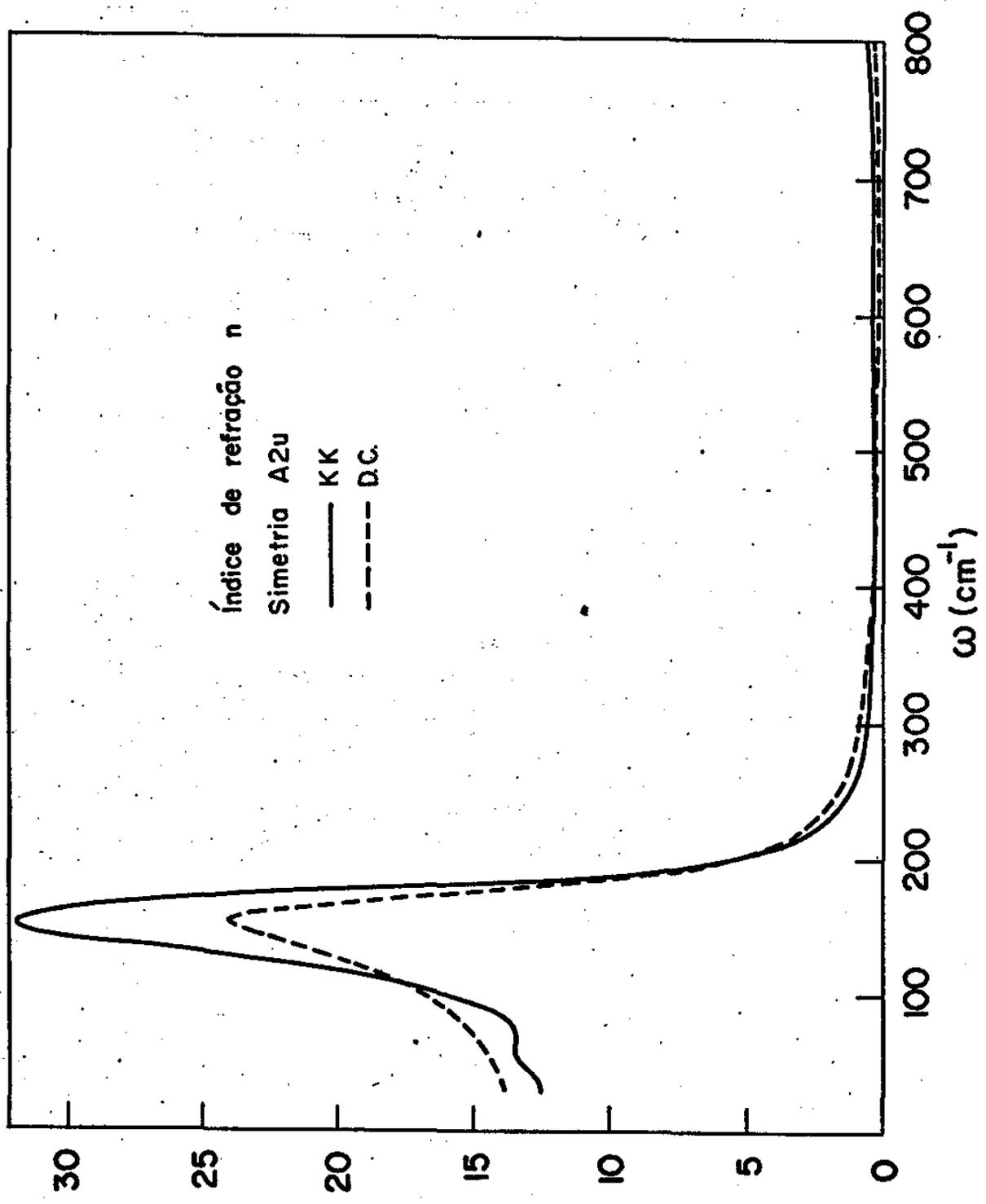


Figura 4.7

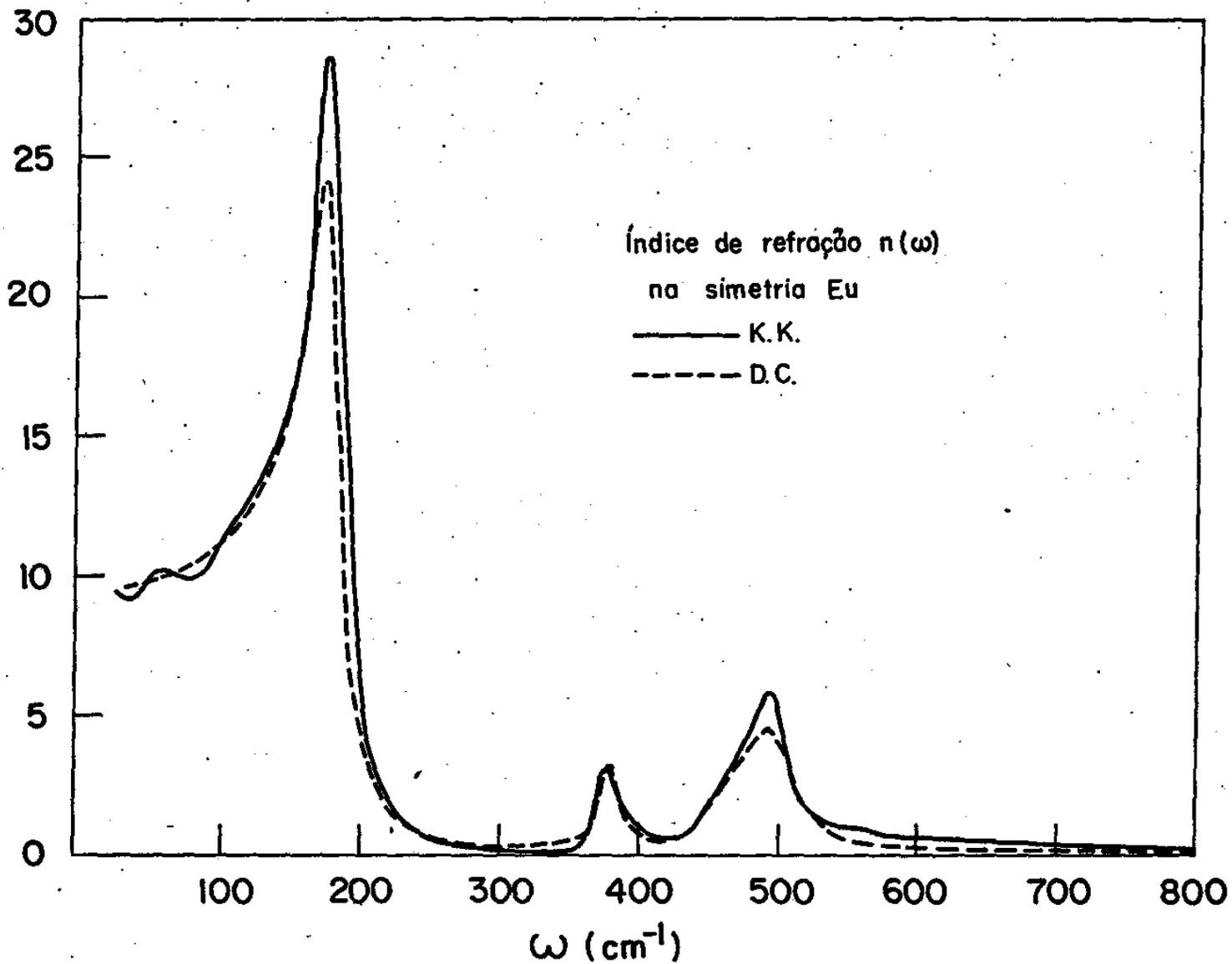


Figura 4.8

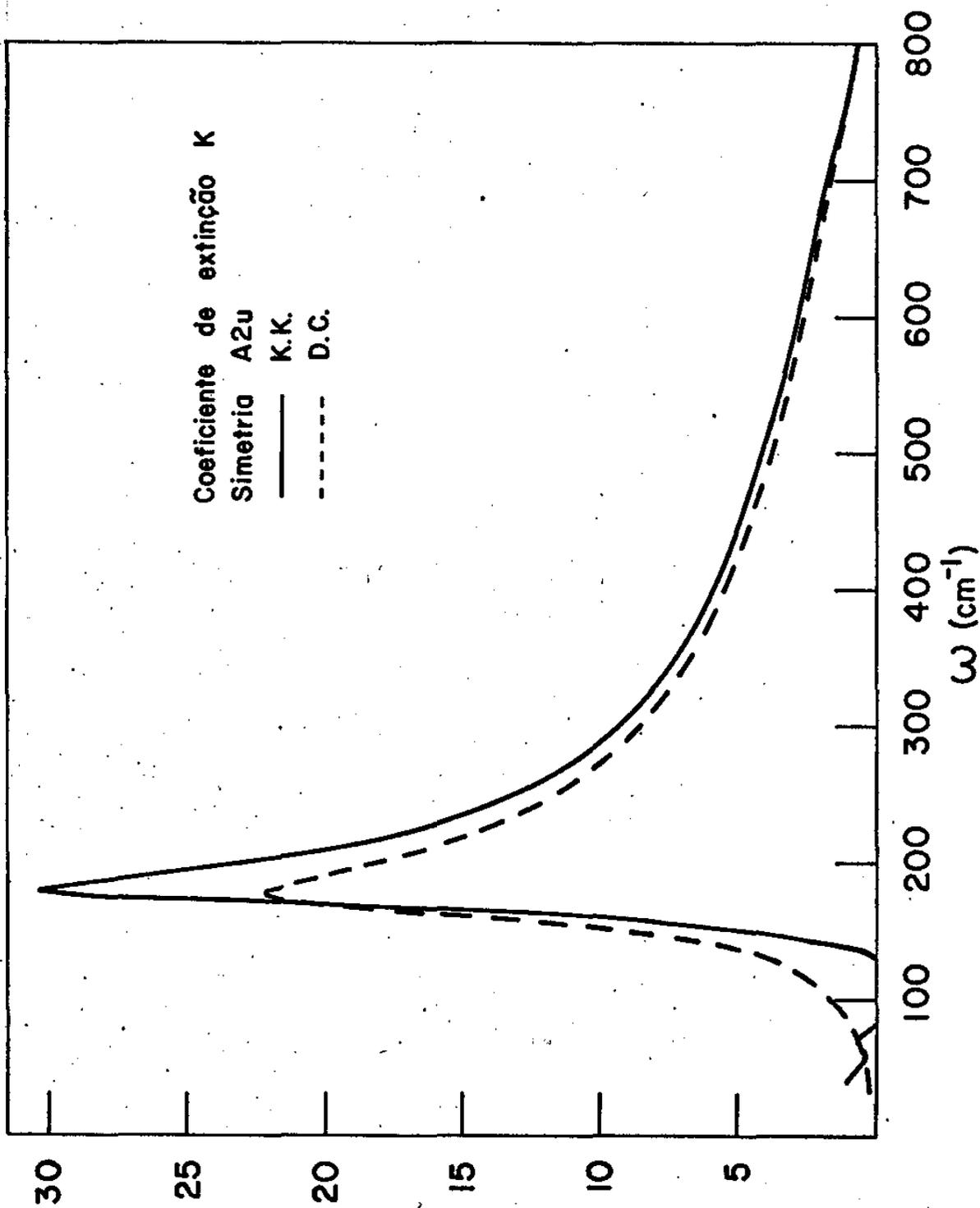


Figura 4.9

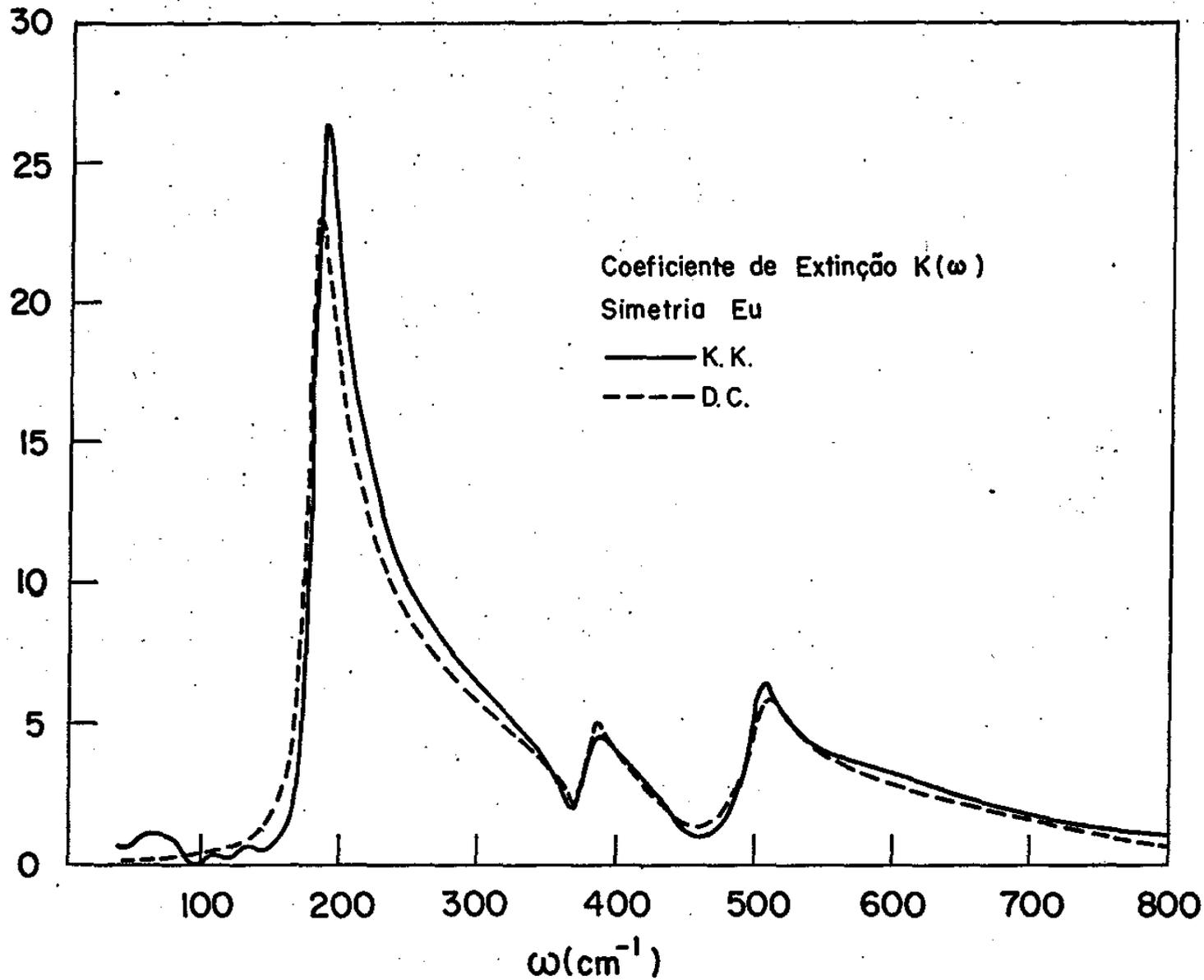


Figura 4.10

quer  $\theta(\bar{\omega}')$ .

Stencil (37) mostrou que a maior contribuição à distorção de  $\theta(\bar{\omega}')$  é justamente o erro associado a medidas de reflectividade. A menos que esse erro seja da ordem de 1% em todo o espectro, a análise de Kramers-Krönig aplicada a um espectro de reflexão complexo, produzirá alguns valores fisicamente sem significado para  $K(\omega)$  e distorção nos valores de  $n(\omega)$ .

Este fato acontece, por exemplo, no modo  $E_u$ , abaixo de  $100 \text{ cm}^{-1}$ , onde as medidas tornam-se menos precisas devido ao grande ruído provocado pelas absorções da água nessa região.

Na figura IV.8, os pontos onde  $K(\omega)$  é negativo, de  $86$  a  $96 \text{ cm}^{-1}$ , foram supostos arbitrariamente iguais a zero.

### C. REFLECTIVIDADE EM BAIXAS TEMPERATURAS

#### 1. Simetrias $A_{2u}$ e $E_u$

Os espectros de reflexão no infravermelho distante nas polarizações  $A_{2u}$  e  $E_u$ , são apresentados nas figuras IV.11 e IV.12, respectivamente.

As perdas adicionais de energia devido ao polarizador de polietileno, assim como a necessidade do uso de uma janela de vácuo, limitaram a aquisição das curvas na região entre  $500$  e  $100 \text{ cm}^{-1}$ . Como as variações no espectro devido a temperatura ocorreriam nesta região, então as medidas dentro da mesma foram suficientes para se determinar as mudanças requeridas.

Foram realizadas medidas nas temperaturas de  $10^\circ\text{K}$ ,  $50^\circ\text{K}$  e  $150^\circ\text{K}$ .

Na figura IV.11, para o modo  $A_{2u}$  são mostradas apenas as curvas de reflectividade entre  $250$  e  $100 \text{ cm}^{-1}$ , pois é nesta região que ocorrem as principais variações observadas. Acima de  $250 \text{ cm}^{-1}$  os espectros

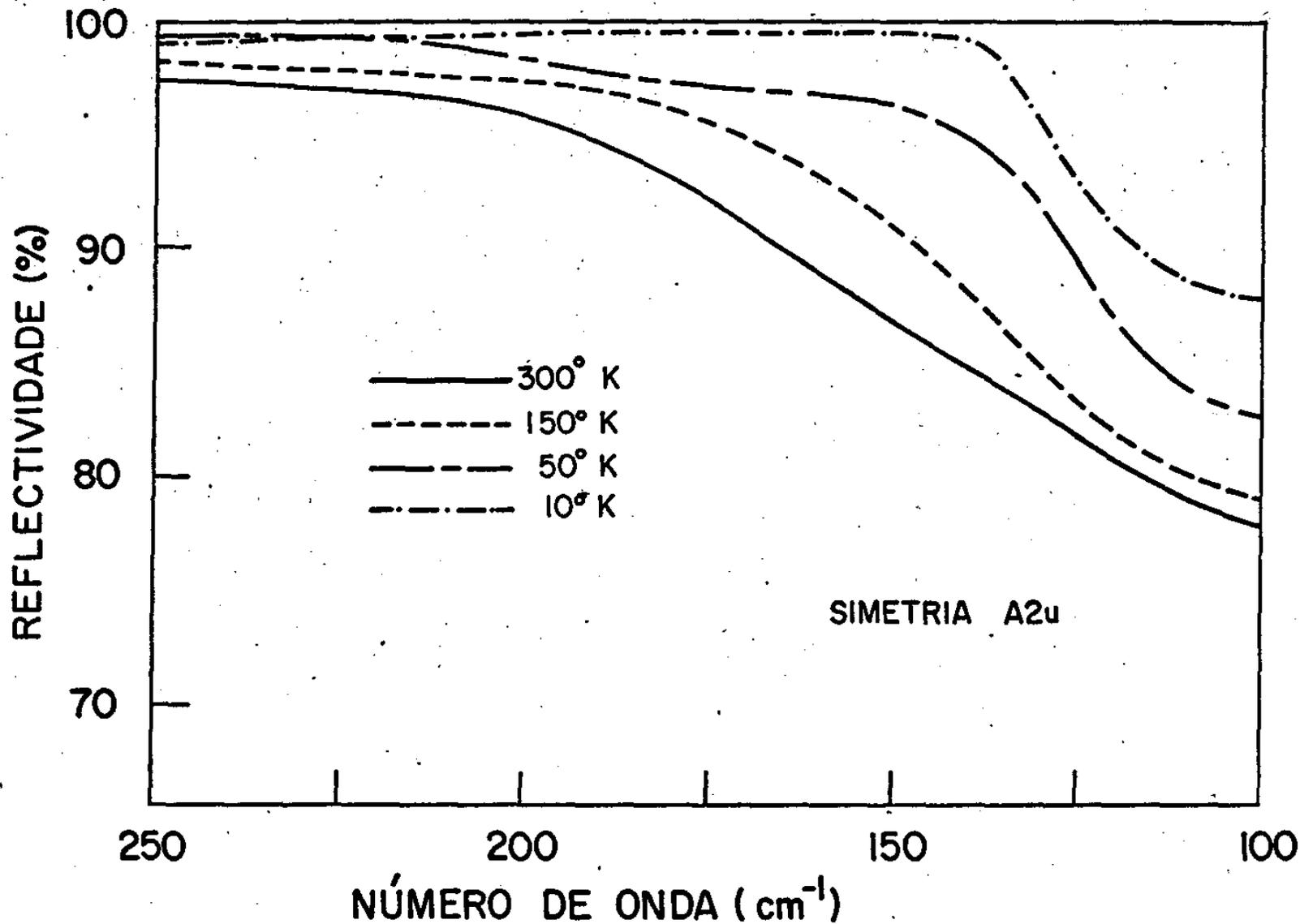


Fig. 4.11 - Reflectividade para o modo  $A_{2u}$  em várias temperaturas.

x

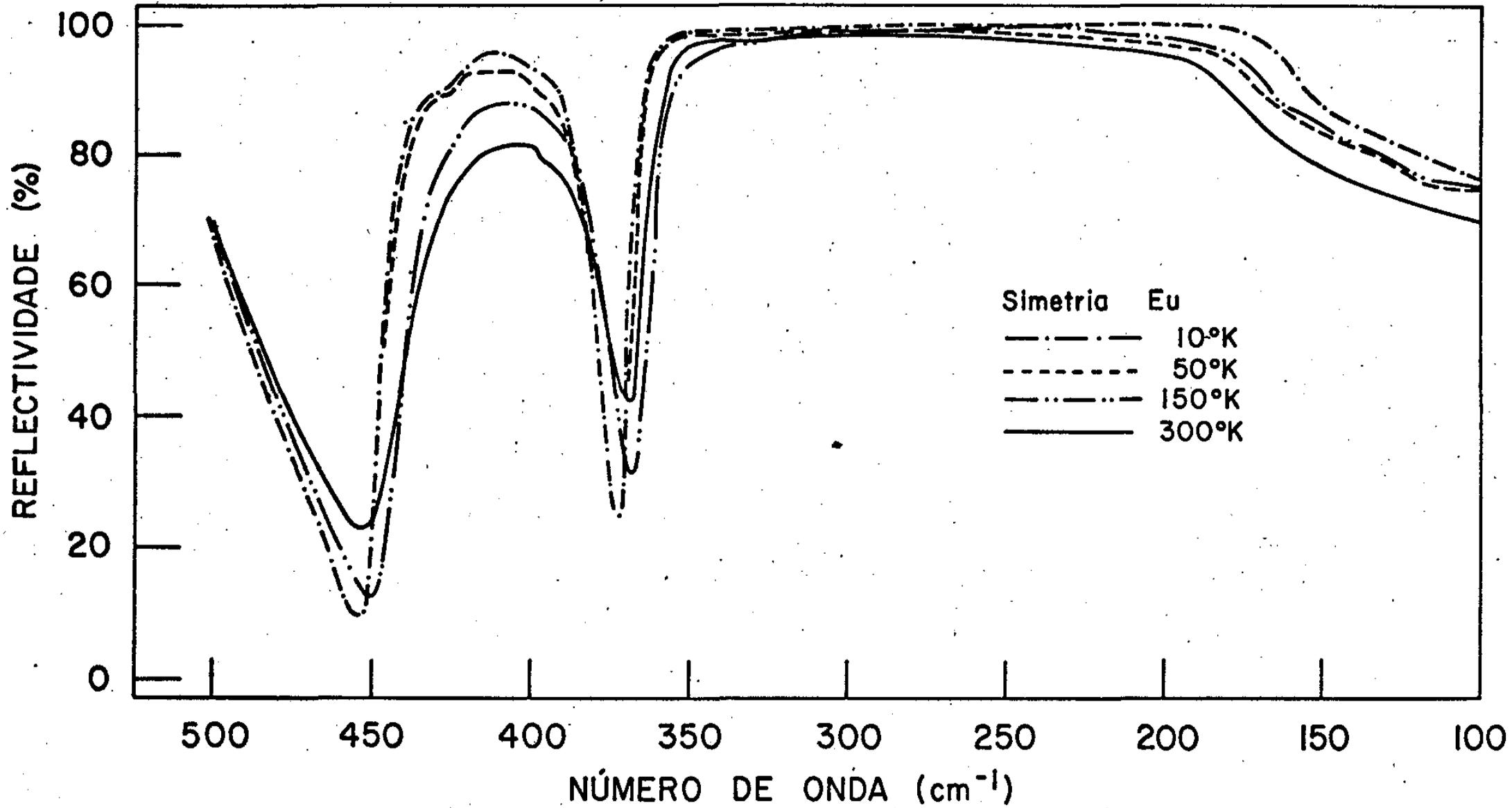


Fig. 4.12 - Reflectividade para os modos E<sub>u</sub> em várias temperaturas.

×

têm as mesmas características que o da fig. III.9 . A única diferença ocorre no nível da reflectividade: ele é maior para menores temperaturas, dentro de no máximo 3% em relação a reflectividade na temperatura ambiente. Além disso, a ordenada na figura IV.11 foi ampliada a fim de acentuar bem as diferenças ocorridas nas diversas curvas.

Na simetria  $E_u$ , são mostrados espectros da região entre 500 e  $100 \text{ cm}^{-1}$ .

Feita a comparação dos espectros obtidos em baixas temperaturas com aqueles na temperatura ambiente, foram notadas algumas diferenças entre eles.

Na simetria  $A_{2u}$ , a reflectividade em  $100 \text{ cm}^{-1}$  aumentou com o decréscimo da temperatura, chegando a um valor de aproximadamente 12% a mais em  $10^\circ\text{K}$ .

Além disso, pode-se perceber que o início da queda na reflexão, que em  $300^\circ\text{K}$  situa-se em torno de  $220 \text{ cm}^{-1}$ , vai acontecendo em frequências cada vez mais baixas, ficando em  $145 \text{ cm}^{-1}$  em  $10^\circ\text{K}$ .

Será mostrado posteriormente que esse efeito de absorção naquela região quando se varia a temperatura, pode estar ligado a um deslocamento na frequência do modo ótico transversal responsável pelo aumento de  $\epsilon_0$ , naquela polarização.

Na figura IV.12, pode-se ver que a reflectividade em  $10^\circ\text{K}$  é de aproximadamente 9% superior a aquela em  $300^\circ\text{K}$ . A queda na reflectividade em baixas frequências, situa-se em torno de  $230 \text{ cm}^{-1}$  a  $300^\circ\text{K}$ , deslocando para  $185 \text{ cm}^{-1}$  a  $10^\circ\text{K}$ .

Além disso, a bandas de absorção que à temperatura ambiente situam-se em  $369$  e  $452 \text{ cm}^{-1}$  tornam-se mais profundas e estreitas pelo efeito da diminuição do amortecimento devido ao abaixamento da temperatura, aumentando assim a região de "Reststrahlen" entre os modos  $L_0$  e  $T_0$  correspondentes.

As curvas de reflectividade em ambas as polarizações não

apresentam na região de  $\sim 235 \text{ cm}^{-1}$ , nenhuma banda de absorção, isto é, não existe a indicação da presença de algum fonon dipolar de 2ª ordem, ativo no infravermelho nesta região. Um fonon de 2ª ordem foi medido por Porto et al (4) nesta frequência possuindo um forte efeito Raman mas não apresenta atividade no infravermelho.

A análise de Dispersão Clássica foi aplicada a todos os espectros nas duas simetrias, usando-se o mesmo método de tentativa de ajuste que o usado na temperatura ambiente, e o valor da constante dielétrica de alta frequência também foi o mesmo para todas as temperaturas, que aquele usado a  $300^\circ\text{K}$ .

Os resultados obtidos para as frequências, são dados na tabela IV.4, para as duas simetrias. Aqui, não foram determinados os modos longitudinais  $A_{2u}(LO)$  e  $E_u(LO)$  mais alto, pois as medidas a baixas temperaturas só foram tomadas até  $500 \text{ cm}^{-1}$ . Além disso, pode-se supor que as frequências desses modos não variam com a temperatura.

TABELA IV.4

Frequências determinadas por DC em função de T

modo	$t(^{\circ}\text{K})$ 300	150	50	10
$A_{2u}(TO)$	169.83	153.07	132.63	121.83
$A_{2u}(LO)$	805	...	...	...
$E_u(TO)$	182.01	169.84	167.26	161.53
$E_u(LO)$	374	368	371	371
$E_u(TO)$	382.08	380.7	384.55	384.05
$E_u(LO)$	448	447	451	451
$E_u(TO)$	501.38	502.91	507.36	506.68
$E_u(LO)$	830	...	...	...

Da tabela IV.4 pode-se ver que as frequências dos modos  $A_{2u}(T_0)$  e  $E_u(T_0)$  mais baixo, variam com a temperatura e que o decrescimento na frequência com a diminuição da temperatura é bem maior, aproximadamente 35.8% desde  $300^\circ\text{K}$  a  $10^\circ\text{K}$ , para o modo  $A_{2u}(T_0)$  do que para o modo  $E_u(T_0)$ , cuja diminuição na frequência é de aproximadamente 11.2% sob a mesma variação de temperatura.

Conclui-se daí ser possível considerar-se o modo  $A_{2u}(T_0)$  como um modo "soft". Sua frequência não vai a zero devido ao fato do  $\text{TiO}_2$  não ser um cristal ferroelétrico e portanto, não possuir uma transição de fase.

A figura IV.13 apresenta o comportamento de  $\omega_{T_0}^2$  na simetria  $A_{2u}$  em função da temperatura. Note que a curva tem a forma sugerida por Cochran para a frequência transversal do modo "soft" de um ferroelétrico, ou seja,  $\omega_{T_0}^2 \propto (T - T_c)$ , onde  $T_c$  é a temperatura crítica.

Para o Rutilo a temperatura  $T_c$  na qual a frequência de  $A_{2u}(T_0)$  vai a zero não existe pois ele não tem transição de fase. Se a curva é extrapolada obtém-se o valor de  $T_c = -214^\circ\text{K}$ .

## 2. Constantes de Amortecimento

Os valores obtidos para  $\gamma_j$  dos modos fundamentais nas diversas temperaturas são dados na tabela IV.5. Se um oscilador harmônico é não amortecido sua amplitude, na frequência de ressonância, é ilimitada. A constante de amortecimento foi introduzida fenomenologicamente, como definida na teoria de dispersão clássica, para considerar reflectividades de um modo fundamental em menos de 100%.

O amortecimento tem portanto, uma grande influência na curva da reflectividade, podendo expandir a área da banda, representada por  $S_j$ , sobre uma certa região de frequências, dependendo do valor assumido por  $\gamma_j$ . Este fato torna-se evidente nas figuras IV.11 e IV.12, onde em

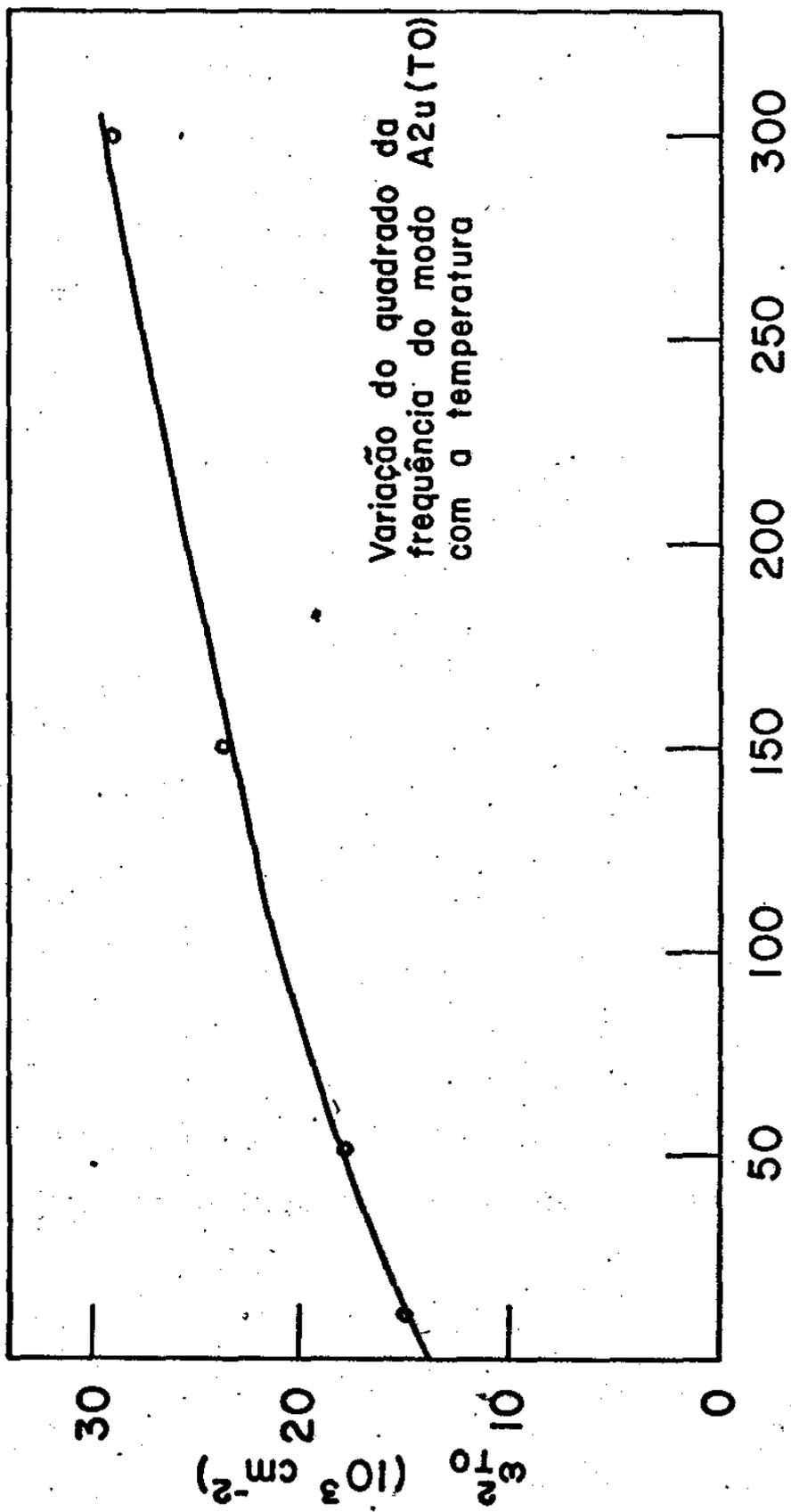


Figura 4.13

T (°K)

$\nu^2$  ( $10^3 \text{ cm}^{-2}$ )

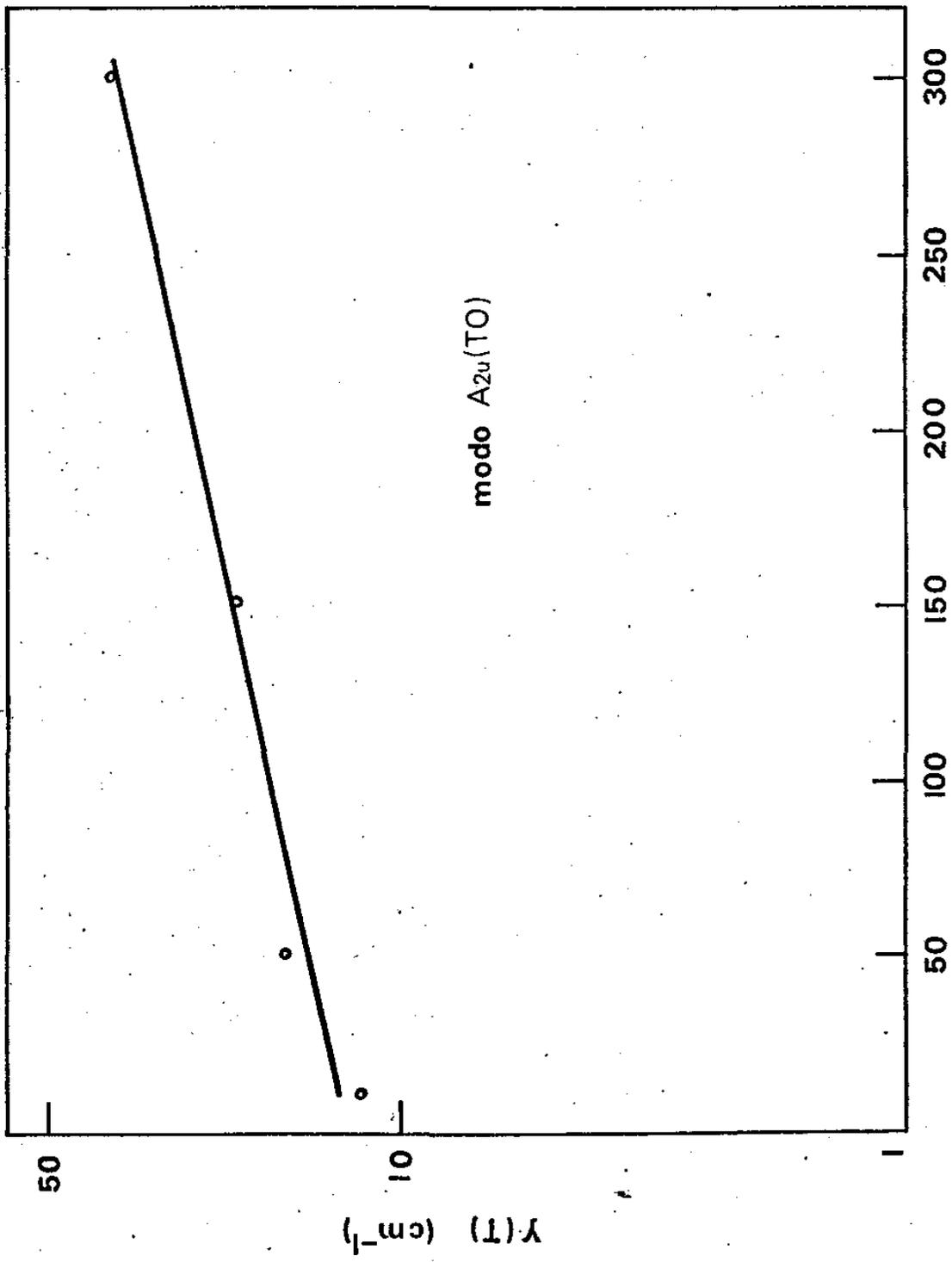


Figura 4.14

temperaturas mais baixas, e conseqüentemente constantes de amortecimento menores para os modos, o nível da reflectividade é mais alto do que na temperatura ambiente.

Em termos quanto-mecânicos, os amortecimentos representam contribuições anarmônicas ao potencial cristalino. Wallis e Maradudin (55) fizeram uma descrição bem completa dos efeitos do amortecimento na reflexão.

A figura IV.14 mostra o comportamento da constante de amortecimento do modo  $A_{2u}(T_0)$  em função da temperatura. Pelos valores da tabela IV.5, pode-se comprovar que  $\gamma(T)$  segue aproximadamente a equação

$$\gamma(T) = ae^{bT} \text{ com } a \approx 12.3 \text{ cm}^{-1}$$

$$b \approx 3.7 \times 10^{-3} (\text{°K})^{-1}$$

TABELA IV.5

$\gamma_j (\text{cm}^{-1})$  para os modos fundamentais em função de T

modo	$\gamma_j$	300°K	150°K	50°K	10°K
$A_{2u}$	$\gamma$	37.28	21.38	17.0	12.06
$E_u$	$\gamma_1$	17.07	7.43	3.79	1.22
	$\gamma_2$	13.83	10.72	1.23	1.15
	$\gamma_3$	36.26	15.66	3.41	3.27

### 3. A Constante Dielétrica Estática e a Relação de LST

A figura IV.15 apresenta a curva  $1/\epsilon_0$  como função da temperatura. Para os cálculos de  $\epsilon_0(T)$  foi suposto que os fatores  $\omega_{L0}$  e  $\epsilon_\infty$  independem da temperatura, de forma a se poder usar diretamente a relação de

LST.

O valor encontrado para  $\epsilon_0$  à temperatura ambiente foi de  $\epsilon_0^c = 188.7$  enquanto em  $10^\circ\text{K}$   $\epsilon_0^c = 366.7$ , havendo portanto um aumento de  $-94\%$  no valor da constante dielétrica estática para o raio extraordinário.

Comparando-se estes valores com os obtidos por Parker (57), onde a  $300^\circ\text{K}$   $\epsilon_0^c = 173$  e em  $10^\circ\text{K}$   $\epsilon_0^c = 257$ , pode-se ver que o valor determinado neste trabalho é bem maior a  $10^\circ\text{K}$ .

Por outro lado, na simetria  $E_u$ , foram calculados para este trabalho os valores de  $\epsilon_0^a = 95.5$  na temperatura ambiente e  $\epsilon_0^a = 117.3$  a  $10^\circ\text{K}$ , havendo portanto um aumento de  $-22.8\%$  na constante dielétrica para o raio ordinário.

Enquanto isso, usando medidas de capacitância, Parker encontrou  $\epsilon_0^a = 86$  a  $300^\circ\text{K}$  e  $\epsilon_0^a = 111$  a  $10^\circ\text{K}$ .

A grande discrepância entre os valores deste trabalho obtidos através do uso de infravermelho com os obtidos por Parker para a simetria  $A_{2u}$ , acontece por dois motivos: O primeiro deles é o valor usado para  $\epsilon_\infty^c$ , o qual é considerado aqui como igual a 8.4 (8), enquanto Parker usou um valor igual a 8.0; o segundo é a suposição de que a frequência  $\omega_{L0}$  não varia com a temperatura.

Para a simetria  $E_u$  não existe diferença tão acentuada nos dois trabalhos. Em primeiro lugar o valor de  $\epsilon_\infty$  é o mesmo em ambos os trabalhos ( $\epsilon_\infty = 6.0$ ); e em segundo, a variação das frequências dos modos  $E_u(L0)$  com a temperatura é menor do que a ocorrida no caso anterior.

✕ Esta segunda proposição pode ser vista, fazendo-se o problema inverso, ou seja, pode-se calcular as frequências  $\omega_{L0}$  em função da temperatura que não foram calculadas por dispersão clássica, fazendo-se uso dos valores para a constante dielétrica dados por (57) e a equação de LST.

Dessa forma, determina-se: Na simetria  $A_{2u}$ ,  $\omega_{L0} = 789.7 \text{ cm}^{-1}$

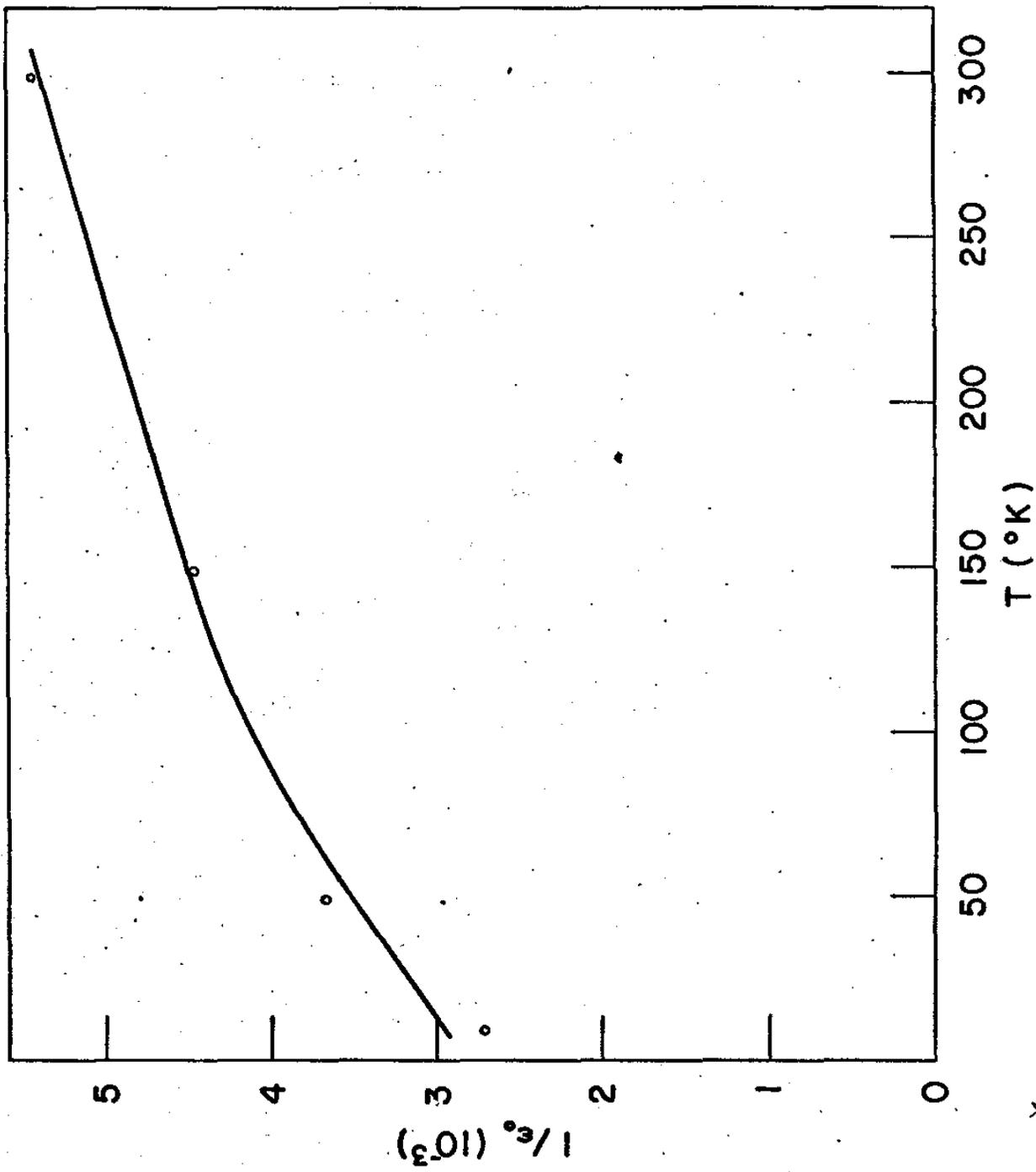


Figura 4.15

em 300°K e  $\omega_{L0} = 690.5 \text{ cm}^{-1}$  em 10°K; e para a simetria  $E_u$ ,  $\omega_{L0} = 787.2 \text{ cm}^{-1}$  em 300°K e  $\omega_{L0} = 808 \text{ cm}^{-1}$  em 10°K.

Calculados dessa forma, os resultados para as frequências  $A_{2u}(L0)$  e  $E_u(L0)$  à temperatura ambiente não concordam com aqueles da tabela IV.3, obtidos tanto da análise de Dispersão Clássica, como da análise de Kramers-Krönig.

#### D. CONCLUSÕES

A limitação na aquisição dos espectros de reflectividade no infravermelho em baixas temperaturas na região de frequências acima de  $500 \text{ cm}^{-1}$  não permitiu a determinação direta em função da temperatura da região dos modos  $A_{2u}(L0)$  e  $E_u^{(1)}(L0)$  assim como propiciou a perda de informações a respeito da variação das intensidades dos modos com a temperatura.

No entanto, algumas conclusões importantes podem ser tiradas dos resultados obtidos.

A afirmação de que o fonon em  $235 \text{ cm}^{-1}$ , determinado por espalhamento Raman (4), é de segunda ordem não pode ser assegurada, desde que não foi notada nenhuma evidência da presença do mesmo nos espectros de infravermelho. Portanto, pode-se ainda admitir a possibilidade deste fonon ser de primeira ordem.

Apesar dos valores das frequências dos modos  $E_u(L0)$  não concordarem muito bem com aqueles determinados por espalhamento de Neutrons, pelos resultados obtidos neste trabalho em comparação aos de outros autores, pode-se garantir que tanto a análise de Dispersão Clássica como a Kramers-Krönig deram bons resultados quando aplicadas ao Rutilo, mostrando a validade das aproximações feitas, e dando margem para aplicações posteriores das aproximações feitas nestes métodos de análise a outros trabalhos.

Assumindo-se  $A_{2u}(LO)$  e  $E_u^{(1)}(LO)$  independentes da temperatura, foram derivados valores para a constante dielétrica estática a  $10^0K$  em ambas as polarizações e comparadas com os valores obtidos com medidas de capacitância feitas por Parker (57). Os resultados foram tais que  $\epsilon_0^c \gg \epsilon_0^a$  (Parker) e de  $\epsilon_0^a \approx \epsilon_0^a$  (Parker).

A seguir, usando-se os valores de (57), determinou-se serem as frequências longitudinais destes modos dependentes da temperatura.

A sugestão para verificação deste fato usando-se infravermelho com a temperatura, é que em um trabalho posterior sejam feitas medidas na região de, no mínimo,  $100$  a  $1000 \text{ cm}^{-1}$ .

O grande aumento de  $\epsilon_0^c$  com a diminuição da temperatura, sugeriu a existência de um possível modo "soft" nesta polarização. Este foi identificado como sendo o modo  $A_2(T0)$  e foi mostrado que seu comportamento com a temperatura varia de acordo com o sugerido por Cochran para cristais ferroelétricos.

## REFERÊNCIAS

- 1 - R.W.G. Wyckoff, Crystal Structures, Interscience Publishers, New York 2<sup>a</sup> ed. vol. 11, 251 (1963).
- 2 - F.A. Grant, Rev. Mod. Physics 31, 646 (1959).
- 3 - J.N. Lange, Phys. Rev. 179, 860 (1969).
- 4 - S.P.S. Porto, P.A. Fleury e T.C. Damen, Phys. Rev. 154, 522 (1967).
- 5 - P.S. Narayanan, Proc. Indian Acad. Sci. 32A, 279 (1950).
- 6 - D. Krishnamurti, Proc. Indian Acad. Sci. 55A, 290 (1962).
- 7 - T. Liebisch e H. Rubens. Ver Chem. Abstracts, vol. 15, 2250 (1921).
- 8 - W.G. Spitzer, R.C. Miller, D.A. Kleinman e L.E. Howarth, Phys. Rev. 126, 1710 (1962).
- 9 - G.L. Vick e L.E. Hollander, J. Acoustic Soc. Am. 32, 947 (1960).
- 10 - R.K. Verma, J. Geophys. Res. 65, 757 (1960).
- 11 - B. Dayal, Proc. Indian Acad. Sci. 32A, 304 (1950).
- 12 - F. Matossi, J. Chem. Phys. 19, 1543 (1951).
- 13 - D.M. Eagles, J. Phys. Chem. Solids, 25, 1243 (1964).
- 14 - A.I. Gubanov, M.S. Shur, Fiz. Tverd. Tela 7, 2626 (1961). Tradução para Inglês: Sov. Phys. Solid State 7, 2124 (1966).
- 15 - R.S. Katiyar e R.S. Krishnan, Phys. Letters 25A, 525 (1967).
- 16 - M.S. Shur e Yu. N. Tsarev, Fiz. Tverd. Tela 10, 2889 (1968). Tradução para Inglês: Sov. Phys. Solid State 10, 2293 (1969).
- 17 - J.G. Traylor, Tese de Doutorado, Tenn. Univ. (1970). ✓
- 18 - F. Gervais e B. Piriou, Phys. Rev. B, 10, 4, 1642 (1974).
- 19 - G. Turrell, Infrared and Raman Spectra of Crystals, Acad. Press, New York, cap. 5 (1972).
- 20 - F. Jenkins e H. White, Fundamentals of Optics 3<sup>a</sup> ed. (1957).
- 21 - Tokyo Summer Lectures in Theoretical Physics - Part I - 1966. Dynamical Processes in Solid State Optics, R. Kubo e H. Kamimura, Syokabō Tokyo e W.A. Benjamin, Inc. New York, 77 (1967).

- 22 - R.W. Wood, Physical Optics, The Macmillan Co., New York, cap. XV, (1934).
- 23 - C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, Wiley, New York 2<sup>a</sup> ed. (1960).
- 24 - R. Parker, Physical Review, 124, nº 6, 1713 (1961).
- 25 - A.S. Barker Jr., Ferroelectric Proc. Symposium 10th (1966).
- 26 - A.S. Barker Jr., Phys. Rev. B, 12, nº 10, 4071 (1975).
- 27 - I. Simon, J. Opt. Soc. Am. 41, 336 (1951).
- 28 - T.S. Robinson, Proc. Phys. Soc. (London) B65, 910 (1952).
- 29 - T.S. Robinson e W.C. Price, Proc. Phys. Soc. (London) B66, 969 (1953).
- 30 - W. Kaplan, Introduction to Analytic Functions, Addison-Wesley Publishing Co., 70 (1966).
- 31 - F. Wooten, Optical Properties of Solids, Academic Press, p. 244 (1972).
- 32 - F.C. Brown, The Physics of Solids, W.A. Benjamin, Inc. New York, cap. 8 (1967).
- 33 - R.H. Lyddane, R.G. Sachs, E. Teller, Phys. Rev. 59, 673 (1941).
- 34 - M. Born e M. Blackburn, Z. Physik 82, 42 (1933).
- 35 - M. Sax e E. Burstein, Phys. Rev. 91, 39 (1955).
- 36 - J.N. Hodgson, Optical Absorption and Dispersion in Solids, Chapman and Hall Ltd., London, pp. 37 (1970).
- 37 - M. Stencil, Tese de Doutorado.
- 38 - W.G. Cochran, Adv. in Physics, 9, 387 (1960).
- 39 - G. Liebfried e W. Ludwig, Solid State Physics 12, 275 (1961).
- 40 - W.H. Baur, Acta Cryst. 9, 515 (1956).
- 41 - H. Remy, Treatise on Inorganic Chemistry, Elsevier Publishing Co., Amsterdam vol. II, pp. 59 (1956).
- 42 - Ver referência 19, pp. 92.
- 43 - G.F. Koster, J.O. Dimmock, R.G. Wheeler e H. Statz, Properties of the Thirty-two Point Groups, MIT Press Mass. (1963).

- 44 - J.C. Slater, Quantum Theory of Molecules and Solids, McGraw-Hill Book Company, New York, vol. 11, pp. 64 (1965).
- 45 - S. Bhagavantam e T. Venkatarayudu, Theory of Groups and its Applications to Physical Problems, Acad. Press New York (1969).
- 46 - W. Doring, Z. Naturf. 14a, 343 (1959).
- 47 - G. Lyubarskii, The Applications of Group Theory in Physics, New York: Pergamon (1960).
- 48 - J.G. Gay, W.A. Albers, Jr. e F.J. Arlinghaus, J. Phys. Chem. Solids, 29, 1449 (1968).
- 49 - R.S. Katiyar, J. Phys. C: Solid State Phys. 3, 1087 (1970).
- 50 - J.P. Albert, C. Jouanin e C. Gout, Phys. Stat. Solidi (b) 47, 451 (1971).
- 51 - Ver referência 19, pp. 328.
- 52 - Gustav Kortüm, Reflectance Spectroscopy, Springer-Verlag, New York Inc., Cap. 11 (1969).
- 53 - G. Samara e P.S. Peercy, Phys. Rev. B7, 1131 (1973).
- 54 - A.S. Barker Jr. e M. Tinkhan, The Journal of Chemical Physics, 38, 9, 2257 (1963).
- 55 - R.F. Wallis e A.A. Maradudin, Phys. Rev. 125, 4 (1962).
- 56 - R.S. Katiyar e A.M. Mathai (a ser publicado).
- 57 - R. Parker, Phys. Rev., 124, 6, 1719 (1961).