

ESTUDOS DA DINÂMICA DE REDES
DE CRISTAIS COM A ESTRUTURA
DO PbTiO_3 .

JOÃO DE DEUS FREIRE

ORIENTADOR: PROF. DR. RAM SHARAN KATIIYAR

Tese apresentada no Instituto de Física "Gleb Wataghin" da
Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisi-
tos necessários para a obtenção do Título de Doutor em Fí-
sica.

JULHO DE 1980.

À meus Pais,

Teresa,

Enrico,

Sueli

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Ram Sharan Katiyar, por seu grande interesse e estímulo constante, que nos permitiu desenvolver esta tese.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) e ao Conselho Nacional de Pesquisas (CNPq) pelo apoio financeiro, que permitiu a realização deste trabalho.

Aos amigos José Claudio, José Leonil, Mauro Elias e José Sanjurjo pelo incentivo e pelas importantes discussões durante a realização deste trabalho.

E a todos que direta ou indiretamente contribuíram para que este trabalho pudesse ser desenvolvido.

RESUMO

O formalismo de dinâmica de rede, utilizando o modelo do íon rígido de Born e Huang, é aplicado pela primeira vez aos cristais ferroelétricos de PbTiO_3 e BaTiO_3 , ambos na fase tetragonal. O modelo inclui interações de curto alcance do tipo axialmente simétrica entre vários íons na célula primitiva e interações Coulombianas de longo alcance. As condições de estabilidade foram determinadas através do método descrito por Katiyar e foram utilizadas na determinação de várias derivadas primeiras do potencial ($B_{\mathbf{K}\mathbf{K}'}^r$). O número de constantes do potencial utilizado foi posteriormente reduzido, considerando a variação das constantes de força radiais com a distância entre os íons da forma descrita pelo formalismo exponencial de Born-Meyer. Todos os fônons do centro da zona de Brillouin e alguns fônons de baixa frequência dos extremos dessa zona foram utilizados para o ajuste de mínimos quadrados não linear. Em geral obtivemos excelente concordância entre as frequências medidas e calculadas. Os parâmetros resultantes mostraram que a interação de curto alcance entre os íons de titânio e oxigênio mais próximos é aproximadamente uma ordem de magnitude mais forte que as interações entre o chumbo e oxigênio ou, entre os oxigênios. A carga obtida para

o íon oxigênio corresponde a 73% do valor do íon livre, enquanto a carga do íon titânio corresponde a 67% do valor da carga do íon livre. Todos os parâmetros obtidos são fisicamente aceitáveis. Resultados similares foram obtidos no caso do BaTiO_3 .

Métodos de teoria de grupos foram utilizados para obter os vetores básicos dos fonons em vários pontos críticos da zona de Brillouin e uma discussão dos modos normais do centro dessa zona foi apresentada. Os cálculos mostraram que o modo E transversal ótico de menor frequência no PbTiO_3 tem auto-vetores similares a aqueles previstos por Lest, enquanto no BaTiO_3 o movimento iônico no modo E de menor frequência pode ser aproximado pela descrição de Slater.

Os parâmetros obtidos para o PbTiO_3 foram utilizados para a obtenção de curvas de dispersão de fonons para várias direções do vetor de onda $\vec{q}$. Estes resultados estão em boa concordância com as medidas de espalhamento inelástico de neutrons de Shirane et al. A diferença entre as frequências calculadas e observadas poderiam ser explicadas incluindo no modelo as interações devidas à polarizabilidade dos íons.

Cálculos de fonons oblíquos próximo ao centro da zona de Brillouin são apresentados e comparados com os dados experimentais, quando existentes. Estes cálculos mostram que as forças Coulombianas de longo alcance dominam as forças de anisotropia.

pia nestes cristais. O método teórico para calcular as constantes elásticas, dielétricas e piezoeétricas é apresentado e o modelo proposto foi utilizado para calcular estas constantes. Os resultados são comparados com os dados experimentais, quando existentes.

Finalmente uma análise através de mínimos quadrados dos fonons observados no PbTiO_3 próximo da transição de fase cúbica-tetragonal foi efetuada para a compreensão da influência das forças anarmônicas e o mecanismo da transição neste cristal. Em geral as variações obtidas nos parâmetros são pequenas. Este fato mostra que pequenas forças anarmônicas são suficientes para explicar a variação das frequências com a temperatura e que nenhum outro mecanismo de transição de fase entra na dinâmica de fonons neste cristal.

ABSTRACT

Lattice dynamical formalism using rigid ion model due to Born and Huang is applied for the first time to the ferro - electric crystals of PbTiO_3 and BaTiO_3 in the tetragonal phase. The model included short range interactions of axially symmetric type between various ions in the primitive cell and long range Coulomb interactions. The stability conditions were worked out in the manner described by Katiyar and were used to determine several first derivative potential constants ($B_{KK'}$) for the crystals. The number of potential constants was further reduced by considering the variation of radial force constants with the ion-ion distance, as given by the exponential formalism of Born-Meyer. All the zone centre phonons and a few of the low frequency zone boundary phonons in PbTiO_3 were used for the non linear least squares fitting. In general we obtained excellent agreement between the calculated and the observed frequencies. The resulted parameters showed that the short range interaction between the nearest titanium and oxygen is approximately one order of magnitude stronger than the interactions between the lead and oxygen or between the oxygens. The charge on the oxygen ion is about 73% of the free ion value, where as the charge on the titanium ion is about 67% of the free ion value. All of the parameters

obtained are physically acceptable. Similar results were obtained in the case of BaTiO_3 .

Group theoretical approach was used to obtain the basis vectors for phonons at various critical points in the Brillouin zone and a discussion of normal modes for zone centre phonons is presented. The calculations show that the lowest transverse optic mode of E symmetry in PbTiO_3 has eigen-vectors similar to those predicted by Last, where in BaTiO_3 the ionic movement in the lowest optic E mode can be approximated by the description of Slater.

The parameters obtained for PbTiO_3 were used to compute the phonon dispersion curves for various directions of the wavevector $\vec{q}$. These results are in good agreement with the neutron inelastic measurements of Shrirane et al. In order to explain the differences between the calculated and the observed frequencies, interactions due to polarizability of the ions should be included. A calculation of the oblique phonons near the zone centre is presented and compared with the available experimental data. These calculations show that the long range Coulomb forces are dominating the anisotropic forces in these crystals.

Theoretical approach to compute the elastic, dielectric and piezoelectric properties is presented and the proposed model

was applied to calculate these constants. The results are compared with the experimental data where existed.

Finally, a least squares analysis of the observed phonons in PbTiO_3 near the tetragonal-cubic phase was carried out to understand the influence of anharmonic forces and the mechanism of phase transition in this crystal. In general the variation in the parameters obtained is very small. This shows that the small anharmonic forces alone are sufficient to explain the variation of frequencies with temperature and no other mechanism of phase transition enters into the dynamical of phonons in this crystal.

ÍNDICE

Página

CAPÍTULO I

Introdução Geral	1
------------------------	---

CAPÍTULO II

Revisão da Teoria da Dinâmica de Redes Cristalinas.	5
II.1 - Introdução	5
II.2 - Equações de movimento da rede cristalina....	6
II.3 - Matriz Dinâmica.....	12
II.4 - Modos Acústicos.....	13
II.5 - O modelo do íon rígido	14
II.6 - Propagação de ondas acústicas em cristais...	17
II.7 - Propagação de ondas acústicas em cristais piezoelétricos	24
II.8 - Dinâmica de redes cristalinas e cristais fer roelétricos	29

CAPÍTULO III

Aplicação da Teoria de Grupos no Estudo das Vibra - ções da Rede Cristalina	33
III.1 - Introdução	33
III.2 - Grupos Espaciais	33
III.3 - Aplicação da Teoria de Grupos às Vibrações da Rede Cristalina	34

III.4 - Relações de Compatibilidade	42
III.5 - Estudo dos Cristais de PbTiO_3 e BaTiO_3 pelo método de Teoria de Grupos	44

CAPÍTULO IV

Dinâmica de Rede do PbTiO_3 e BaTiO_3	57
IV.1 - Dinâmica de rede do PbTiO_3	57
IV.2 - Determinação das Frequências dos Modos Normais de Vibração do PbTiO_3	66
IV.3 - Estudo da Variação dos Parâmetros do Modelo do Íon Rígido do PbTiO_3 com a temperatura...	95
IV.4 - Dinâmica de Rede do BaTiO_3	103
IV.5 - Dispersão Oblíqua de Fônons	114
IV.6 - Estudos das Propriedades Elásticas e Piezo-elétricas do PbTiO_3 e BaTiO_3	121

CAPÍTULO V

Conclusões	138
<u>APÊNDICE I</u>	142
<u>APÊNDICE II</u>	146
<u>APÊNDICE III</u>	150
<u>APÊNDICE IV</u>	164

Página

LISTA DE FIGURAS 166

LISTA DE TABELAS 168

REFERÊNCIAS 172

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO GERAL

Os cristais com a estrutura do PbTiO_3 são de grande importância dentro da física devido às suas propriedades ferroelétricas e transições de fase apresentadas (1). O cristal mais estudado desta série é o BaTiO_3 . Este cristal para temperaturas acima de 120°C é cúbico e pertence ao grupo espacial O_h^1 . A 120°C o BaTiO_3 efetua uma transição de fase ferroelétrica e passa a ter uma estrutura tetragonal, pertencendo ao grupo espacial C_{4v}^1 . Este cristal efetua outras duas transições a 5°C e -90°C mudando sua estrutura para ortorrômbica e trigonal, respectivamente.

Em trabalho recente Burns e Dacol (2) afirmam que as instabilidades estruturais nas "perovskitas", das quais o BaTiO_3 é exemplo principal, são firmemente confirmadas pela teoria do fonon "soft" de Cochran (3,4,5). Essa posição de Burns e Dacol já havia sido assumida por vários pesquisadores (6-10). Esta conclusão, entretanto, não foi confirmada por estudos recentes do espectro Raman do BaTiO_3 realizado por diversos autores (11-15).

O cristal de PbTiO_3 também é ferroelétrico à temperatura ambiente e efetua uma transição de fase tetragonal-cúbica

para temperaturas da ordem de 493°C ⁽¹⁶⁾. A temperatura de Curie-Weiss deste cristal é da ordem de 449°C , indicando que a transição é de primeira ordem⁽¹⁷⁾. Medidas da constante dielétrica em amostras de pó do PbTiO_3 indicaram a existência de pequenas anomalias para temperaturas da ordem de -100°C e -150°C (18,19). Tentou-se atribuir a anomalia à 100°C a uma transição antiferroelétrica, porém, não foram encontrados outros detalhes a respeito, na literatura. O espectro de fonons do PbTiO_3 tem sido estudado através de técnicas de espalhamento Raman, infravermelho e espalhamento de neutrons^(20,28). Esses estudos mostram que os modos do PbTiO_3 são finos e pouco amortecidos. Acima de T_c o modo de menor frequência é pouco amortecido através de toda a zona de Brillouin. À temperatura ambiente os modos óticos de menor frequência também são pouco amortecidos. Embora o PbTiO_3 seja um material de grande importância o estudo experimental de suas propriedades físicas é dificultado pela falta de bons monocristais⁽²⁴⁾. Por esse motivo a maioria das medidas das propriedades elásticas e piezoelétricas do PbTiO_3 tem sido realizadas em amostras policristalinas⁽²⁹⁻³¹⁾. A única medida da constante dielétrica estática ϵ_{33} em monocristal de PbTiO_3 foi realizada por Bhide et al⁽³²⁾

Não existem trabalhos teóricos para estudar o espectro de fonons e as forças interiônicas no PbTiO_3 e BaTiO_3 .

Neste trabalho nos propomos a realizar estudos teóricos dos fonons em ambos os cristais através do modelo do íon rígido⁽³³⁾.

No capítulo II fazemos uma breve revisão da teoria de dinâmica de redes cristalinas e da teoria de propagação de ondas acústicas em cristais.

No capítulo III aplicamos os métodos de teoria de grupos para estudar a simetria dos modos normais para todos os pontos de maior simetria da zona de Brillouin do PbTiO_3 e BaTiO_3 . São também obtidas as bases irredutíveis para esses modos normais. Nesse mesmo capítulo discutimos a estrutura do PbTiO_3 e BaTiO_3 .

No capítulo IV discutimos detalhadamente o modelo do íon rígido do PbTiO_3 e BaTiO_3 . Cinco dos parâmetros do modelo do íon rígido são determinados através de condições de estabilidade, pelo método descrito por Katiyar⁽³⁴⁾. Os parâmetros restantes são determinados pelo método de mínimos quadrados não linear. Os parâmetros obtidos foram utilizados para encontrar as curvas de dispersão dos fonons nas direções de maior simetria da célula recíproca do PbTiO_3 . Essas curvas foram comparadas com as medidas existentes de espalhamento de neutrons. O modelo foi também utilizado para estudar a dispersão oblíqua de fonons no PbTiO_3 e BaTiO_3 . Nesse capítulo foram também calculadas as constantes elásticas e piezoelétricas de ambos os cristais.

Apresentamos também um estudo dos parâmetros do modelo para temperaturas próximas à temperatura de transição.

CAPÍTULO II

REVISÃO DA TEORIA DE DINÂMICA DE REDES CRISTALINAS

II.1 - INTRODUÇÃO

Os fonons desempenham um papel importante nos vários ramos da física do estado sólido. Algumas propriedades físicas dos cristais, como por exemplo, resistividade, condutividade térmica, capacidade térmica e supercondutividade, são relacionadas diretamente a densidade de estados de fonons. Outras propriedades, tais como função dielétrica, ultra-som, potenciais interatômicos são relacionadas aos modos normais de vibração do cristal.

Os estudos dos fonons em cristais iônicos são, em geral baseados no modelo do ion rígido, proposto por Born⁽³³⁾. Este modelo foi aplicado pela primeira vez, por Kellermann⁽³⁵⁾, ao NaCl, tendo apresentado resultados bastante satisfatórios. Algumas modificações deste modelo⁽³⁶⁻³⁸⁾ foram sugeridas para incluir a influência da polarizabilidade dos íons nas propriedades dinâmicas da rede. O modelo frequentemente utilizado na década de 1960 era o modelo de conchas (shell model) proposto por Cochran et al^(39,40). Neste modelo cada íon seria considerado composto de um "core" (núcleo e elétrons fortemen-

te ligados) e uma concha de elétrons relativamente livres. Os "cores" são ligados às conchas por forças consideradas intensas, se comparadas às forças que ligam os íons.

Com a introdução do modelo de conchas, o número de parâmetros a ser ajustado aumentou aproximadamente quatro vezes em relação ao número de parâmetros do modelo do íon rígido, implicando na necessidade de se introduzir várias aproximações ao modelo.

Entretanto os melhoramentos introduzidos pelo modelo de conchas foram muito limitados, levando Schröder⁽⁴¹⁾ a propor um novo modelo denominado "Breathing shell model". O número de parâmetros do modelo de Schröder tornou quase impossível sua aplicação a cristais complexos e com baixa simetria.

Considerando todos estes fatos optamos pelo modelo do íon rígido, o qual é adequado para explicar a maioria das propriedades da rede cristalina.

II.2 - EQUAÇÕES DE MOVIMENTO DA REDE CRISTALINA

A teoria de dinâmica de redes cristalinas tem sido objeto de estudo por parte de diversos autores. Importantes trabalhos de revisão da teoria foram escritos, destacando-se os de Cochran^(42, 43), Cowley⁽⁴⁴⁾, Cochran e Cowley⁽⁴⁵⁾, Maradudin et al⁽⁴⁶⁾.

Neste capítulo faremos uma breve revisão das equações ligadas à teoria de dinâmica de redes.

Consideremos um cristal composto de um número infinito de células unitárias, cada uma sendo um paralelepípedo definido por tres vetores não coplanares $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$. A posição de equilíbrio da l-ésima célula unitária, em relação a uma origem colocada sobre algum dos átomos do cristal, é descrita pelo vetor:

$$\vec{r}^l = l_1 \vec{a}_1 + l_2 \vec{a}_2 + l_3 \vec{a}_3 \quad (\text{II.1})$$

onde l_1, l_2, l_3 são inteiros, aos quais iremos nos referir coletivamente como l . Os vetores $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ são chamados vetores primitivos da rede. As diferentes partículas (átomos ou íons) em uma célula unitária são identificadas através do índice $\kappa = 1, 2, \dots, n$, onde n é o número de partículas por célula. Qualquer partícula na rede cristalina pode ser identificada através dos índices l e κ .

A posição da partícula κ , na célula base é denotada por $\vec{r}_\kappa$ e a posição da partícula em qualquer outra célula é dada por:

$$\vec{r}_\kappa^l = \vec{r}^l + \vec{r}_\kappa \quad (\text{II.2})$$

O vetor distância entre uma partícula κ , situada na célula l , e uma partícula κ' situada na célula l' , é dado por:

$$\vec{r}_{\kappa\kappa'}^{l-l'} = \vec{r}_\kappa^l - \vec{r}_{\kappa'}^{l'} \quad (\text{II.3})$$

Se $l' = 0$ (célula base), a relação (II.3) pode se escrever como:

$$\begin{aligned}\vec{r}_{\kappa\kappa'}^l &= \vec{r}_{\kappa}^l - \vec{r}_{\kappa'}^l \\ &= \vec{r}_{\kappa} - \vec{r}_{\kappa'} + \vec{r}^l\end{aligned}\quad (\text{II.4})$$

Utilizando a relação (II.4), podemos escrever:

$$-\vec{r}_{\kappa\kappa'}^l = \vec{r}_{\kappa'\kappa}^{-l} \quad (\text{II.5})$$

Suponhamos que o deslocamento de uma partícula (l) de sua posição de equilíbrio seja descrito pelo vetor $\vec{u}_{\kappa}^l$. O vetor distância entre duas partículas deslocadas de suas posições de equilíbrio será dado por:

$$\vec{r} = \vec{r}_{\kappa\kappa'}^{l-l'} + \vec{u}_{\kappa\kappa'}^{ll'} \quad (\text{II.6})$$

onde

$$\vec{u}_{\kappa\kappa'}^{ll'} = \vec{u}_{\kappa}^l - \vec{u}_{\kappa'}^{l'} \quad (\text{II.7})$$

Consideremos a energia potencial total, Φ , do cristal. Assumiremos que Φ depende somente das posições instantâneas dos núcleos (46). Se expandirmos Φ em série de Taylor nos deslocamentos atômicos $\vec{u}_{\kappa}^l$, iremos obter:

$$\Phi = \Phi_0 + \sum_{l\kappa\alpha} \Phi_{\alpha} \left(\frac{l}{\kappa} \right) u_{\alpha} \left(\frac{l}{\kappa} \right) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{l\kappa\alpha \\ l'\kappa'\beta}} \Phi_{\alpha\beta} \left(\frac{ll'}{\kappa\kappa'} \right) u_{\alpha} \left(\frac{l}{\kappa} \right) u_{\beta} \left(\frac{l'}{\kappa'} \right) + \dots \quad (\text{II.8})$$

Se restringirmos a expansão (II.8) a termos de segunda ordem nos deslocamentos atômicos, obtemos a aproximação conhecida como harmônica. Os coeficientes $\Phi_{\alpha} \left(\frac{l}{\kappa} \right)$ e $\Phi_{\alpha\beta} \left(\frac{ll'}{\kappa\kappa'} \right)$

são dados por:

$$\Phi_{\alpha}(\underline{l}_K) = \left. \frac{\partial \Phi}{\partial u_{\alpha}(\underline{l}_K)} \right|_0 \quad (II.9a)$$

$$\Phi_{\alpha\beta}(\underline{l}_K \underline{l}_{K'}) = - \left. \frac{\partial^2 \Phi}{\partial u_{\alpha}(\underline{l}_K) \partial u_{\beta}(\underline{l}_{K'})} \right|_0 \quad (II.9b)$$

O subscrito 0 indica que as derivadas devem ser calculadas na configuração de equilíbrio dos átomos.

Como podemos ver em (II.9a), $\Phi_{\alpha}(\underline{l}_K)$ corresponde ao negativo da força que atua no átomo $(\underline{l}_K)$, na direção α . Na configuração de equilíbrio, a força que atua sobre qualquer partícula deve se anular. Portanto concluímos que:

$$\Phi_{\alpha}(\underline{l}_K) = 0 \quad (II.10)$$

A equação de movimento para a partícula $(\underline{l}_K)$ pode ser escrita como:

$$m_K \ddot{u}_{\alpha}(\underline{l}_K) = - \frac{\partial \Phi}{\partial u_{\alpha}(\underline{l}_K)} \quad (II.11)$$

ou seja

$$m_K \ddot{u}_{\alpha}(\underline{l}_K) = - \sum_{K'\beta} \Phi_{\alpha\beta}(\underline{l}_K \underline{l}_{K'}) u_{\beta}(\underline{l}_{K'}) \quad (II.12)$$

Os coeficientes $\Phi_{\alpha\beta}(\underline{l}_K \underline{l}_{K'})$ recebem o nome de constantes de força atômicas. Em primeira aproximação, $\Phi_{\alpha\beta}(\underline{l}_K \underline{l}_{K'})$ pode ser interpretado como a força com sinal negativo, exercida na direção α sobre o átomo $(\underline{l}_K)$, quando o átomo $(\underline{l}_{K'})$ é deslocado de uma distância unitária na direção β , enquanto todos os outros átomos são mantidos em suas posições de equilíbrio. Pode

mos ver, a partir da equação (II.9b) que os coeficientes

$\Phi_{\alpha\beta}(\frac{l l'}{KK'})$ satisfazem a relação de simetria:

$$\Phi_{\alpha\beta}(\frac{l l'}{KK'}) = \Phi_{\beta\alpha}(\frac{l' l}{K' K}) \quad (II.13)$$

Uma vez que Φ é invariante com respeito a translações infinitesimais rígidas do cristal, pode-se mostrar que as seguintes relações são válidas (46):

$$\sum_{\mathbf{K}} \Phi_{\alpha}(\frac{l}{\mathbf{K}}) = 0 \quad (II.14a)$$

$$\sum_{\mathbf{l}', \mathbf{K}'} \Phi_{\alpha\beta}(\frac{l l'}{KK'}) = 0 \quad (II.14b)$$

$$\Phi_{\alpha\beta}(\frac{l l}{KK}) = - \sum_{\mathbf{l}', \mathbf{K}'}' \Phi_{\alpha\beta}(\frac{l l'}{KK'}) \quad (II.14c)$$

A invariância de Φ com respeito a uma translação rígida do cristal igual a uma vetor da rede, $\vec{r}^l$, implica que $\Phi_{\alpha\beta}(\frac{l l'}{KK'})$ depende de l e l' somente através da sua diferença $l - l'$:

$$\Phi_{\alpha\beta}(\frac{l l'}{KK'}) = \Phi(\frac{l-l'}{K K'}) \quad (II.15)$$

A equação (II.12) pode ser resolvida impondo-se soluções do tipo onda plana:

$$U_{\alpha}(\frac{l}{\mathbf{K}}) = \frac{1}{\sqrt{m_{\mathbf{K}}}} \psi_{\alpha}(\mathbf{K}) \exp \left\{ 2\pi i \vec{q} \cdot \vec{r}(\frac{l}{\mathbf{K}}) - i\omega t \right\} \quad (II.16)$$

onde $\vec{q}$ é um vetor do espaço recíproco que pode ser interpretado como vetor de onda, $|\vec{q}| = \frac{1}{\lambda}$. Substituindo esta solução na equação de movimento (equação II.12) e dividindo por

$\exp[2\pi i \vec{q} \cdot \vec{r}(\frac{l}{K}) - i\omega t]$, obtemos um sistema de $3n$ equações lineares homogêneas a $3n$ incógnitas $\psi_\alpha(K)$:

$$\omega^2 \psi_\alpha(K) - \sum_{K'\beta} \left\{ \frac{KK'}{\alpha\beta} \right\} \psi_\beta(K') = 0 \quad (II.17)$$

onde

$$\left\{ \frac{KK'}{\alpha\beta} \right\} = \frac{1}{(m_K m_{K'})^{1/2}} \left[\frac{KK'}{\alpha\beta} \right] \quad (II.18a)$$

$$\left[\frac{KK'}{\alpha\beta} \right] = \sum_{l'} \Phi_{\alpha\beta}(\frac{ll'}{KK'}) \exp[2\pi i \vec{q} \cdot \vec{r}(\frac{l'}{K}, \frac{l}{K})] \quad (II.18b)$$

A condição para que o conjunto de equações (II.17) tenha solução não trivial é que o determinante dos coeficientes se anule:

$$\left[\omega^2 \delta_{\alpha\beta} \delta_{KK'} - \left\{ \frac{KK'}{\alpha\beta} \right\} \right] = 0 \quad (II.19)$$

A equação (II.19) é uma equação de grau $3n$ em ω^2 e para cada valor de $\vec{q}$ ela fornece $3n$ frequências denotadas por $\omega_j^2(\vec{q})$. Se considerarmos as condições de contorno cíclicas propostas por Born-von Karman⁽⁴⁶⁾, veremos que os vetores $\vec{q}$ se restringem a primeira zona de Brillouin do espaço recíproco.

Para cada um dos $3n$ valores $\omega_j^2(\vec{q})$ correspondentes a um dado valor de $\vec{q}$, existe um vetor $\vec{e}(K|\frac{\vec{q}}{j})$, cujas componentes são soluções do conjunto de equações (II.17), que podem ser reescritas como:

$$\omega_j^2(\vec{q}) e_\alpha(K|\frac{\vec{q}}{j}) - \sum_{K'\beta} \left\{ \frac{KK'}{\alpha\beta} \right\} e_\beta(K'|\frac{\vec{q}}{j}) = 0 \quad (II.20)$$

Estas equações determinam os auto-vetores $\vec{e}(\kappa|\vec{q}_j)$ a menos de um fator constante e esse fator pode ser escolhido de tal forma que sejam satisfeitas as equações:

$$\sum_{\kappa\alpha} e_{\alpha}(\kappa|\vec{q}_j) \cdot e_{\alpha}^*(\kappa|\vec{q}_j) = \delta_{jj}, \quad (\text{II.21a})$$

$$\sum_j e_{\alpha}(\kappa|\vec{q}_j) e_{\beta}^*(\kappa'|\vec{q}_j) = \delta_{\alpha\beta} \delta_{\kappa\kappa'}, \quad (\text{II.21b})$$

Os auto-vetores $\vec{e}(\kappa|\vec{q}_j)$ podem ser escritos como:

$$\vec{e}(\kappa|\vec{q}_j) = \vec{\rho}(\kappa|\vec{q}_j) \exp [i\psi(\kappa|\vec{q}_j)] \quad (\text{II.22})$$

onde $\vec{\rho}$ é um vetor real.

Os coeficientes $\begin{bmatrix} \kappa\kappa' \\ \alpha\beta \end{bmatrix}$, para o caso em que $\kappa=\kappa'$ podem ser calculados considerando-se a equação (II.14c). Podemos escrever:

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} \kappa\kappa \\ \alpha\beta \end{bmatrix} &= \sum_{\vec{l}} \phi_{\alpha\beta}(\vec{l}\vec{l}') \exp [2\pi i \vec{q} \cdot \vec{r}_{\kappa\kappa}^{\vec{l}\vec{l}'}] \\ &= \phi_{\alpha\beta}(\vec{l}\vec{l}) + \sum'_{\vec{l}} \phi_{\alpha\beta}(\vec{l}\vec{l}') \exp [2\pi i \vec{q} \cdot \vec{r}_{\kappa\kappa}^{\vec{l}\vec{l}'}] \\ &= - \sum_{\vec{l}\vec{l}',,} \phi_{\alpha\beta}(\vec{l}\vec{l}',,) + \sum'_{\vec{l}} \phi_{\alpha\beta}(\vec{l}\vec{l}') \times \\ &\quad \times \exp [2\pi i \vec{q} \cdot \vec{r}_{\kappa\kappa}^{\vec{l}\vec{l}'}] \end{aligned} \quad (\text{II.23})$$

II.3 - MATRIZ DINÂMICA

Os coeficientes de acoplamento $\begin{Bmatrix} \kappa\kappa' \\ \alpha\beta \end{Bmatrix}$ (equação II.18a) definem uma matriz de dimensão $3n \times 3n$, com índices (α, κ) ,

(β, k') . Esta matriz é conhecida como matriz dinâmica do cristal. Pode-se mostrar⁽⁴⁶⁾ facilmente que a matriz dinâmica é hermitiana. Este fato implica que os auto-valores $\omega_j^2(\vec{q})$ são reais. Portanto, os $\omega_j(\vec{q})$ ou são reais ou imaginários puros. Desde que um valor imaginário de $\omega_j(\vec{q})$ levaria a uma instabilidade da rede cristalina, vemos que a condição microscópica para a estabilidade da rede é que cada $\omega_j^2(\vec{q})$ seja positivo.

II.4 - MODOS ACÚSTICOS

Consideremos a equação (II.20), no caso em que o vetor de onda $\vec{q} = \vec{0}$:

$$\omega_j^2 \frac{e_\alpha(k|_i^0)}{\sqrt{m_k}} = \sum_{k'\beta} \frac{\phi_{\alpha\beta}(kk')}{m_k} \cdot \frac{e_\beta(k'|_j^0)}{\sqrt{m_{k'}}} \quad (\text{II.24})$$

Consideremos a hipótese de que para cada β , $\frac{e_\beta(k'|_j^0)}{\sqrt{m_{k'}}}$ é independente de k' . Levando-se em conta a equação (II.14b), veremos que o lado direito da equação (II.24) se anula, implicando que $\omega_j^2(0) = 0$. Este argumento é válido uma vez que a solução trivial $\vec{e}(k|\vec{q})=0$ não está sendo considerada. Portanto, para cada α , existe uma solução $\omega_j^2(0) = 0$, quando $\vec{q} = \vec{0}$. Esses modos são chamados modos acústicos. O deslocamento $u_\alpha(\frac{l}{k})$ de uma partícula $(\frac{l}{k})$, para o caso dos modos acústicos é dado por:

$$U_{\alpha}(\frac{q}{K}) = \frac{1}{\sqrt{m_K}} e_{\alpha}(K|_j^0) \quad (II.25)$$

que por hipótese independe de K . Portanto todas as partículas se deslocam paralelamente e com amplitudes iguais. Este tipo de movimento é semelhante ao movimento de um meio elástico contínuo - no qual é excitada uma onda sonora.

II.5 - O MODELO DO ÍON RÍGIDO

O modelo do íon rígido considera que a polarização do cristal iônico é completamente determinada pelos deslocamentos dos íons de suas posições de equilíbrio. Em outras palavras, os íons são considerados rígidos ou indeformáveis. De acordo com este modelo, o cristal iônico consiste de íons rígidos possuindo cargas positivas ou negativas. A coesão do cristal resulta da atração coulombiana entre os íons, sendo o cristal estabilizado por forças de curto alcance do tipo central, que atuam entre vizinhos próximos.

A energia potencial do cristal pode ser escrita como:

$$\Phi = C\Phi + R\Phi \quad (II.26)$$

onde C indica o termo Coulombiano e R o termo de curto alcance.

Os coeficientes de acoplamento $\begin{bmatrix} KK' \\ \alpha\beta \end{bmatrix}$ podem ser escritos como:

$$\begin{bmatrix} KK' \\ \alpha\beta \end{bmatrix} = C \begin{bmatrix} KK' \\ \alpha\beta \end{bmatrix} + R \begin{bmatrix} KK' \\ \alpha\beta \end{bmatrix} \quad (II.27)$$

O coeficiente ${}^R \begin{bmatrix} KK' \\ \alpha\beta \end{bmatrix}$ pode ser calculado de diversas -
formas, dependendo do particular problema a ser resolvido. Em
geral, faz-se uso do modelo de forças axialmente simétricas^(47,48)
definidas através das equações:

$$\left. \frac{1}{r_{KK'}} \frac{\partial \phi_{KK'}}{\partial r_{KK'}} \right|_0 = \frac{e^2}{2v} B_{KK'} \quad (II.28)$$

$$\left. \frac{\partial^2 \phi_{KK'}}{\partial r_{KK'}^2} \right|_0 = \frac{e^2}{2v} A_{KK'} \quad (II.29)$$

Costuma-se também atribuir à energia potencial de cur
to alcance uma das seguintes formas⁽³³⁾;

$$\phi_{KK'} = \beta_{KK'} e^{-\alpha_{KK'} r_{KK'}} \quad (II.30a)$$

$$\phi_{KK'} = \frac{\beta'_{KK'}}{r_{KK'}^n}, \quad n = n_{KK'} \quad (II.30b)$$

Os índices KK' que ocorrem nas equações anteriores -
indicam pares de átomos, separados pela distância $r_{KK'}$.

Os coeficientes ${}^C \begin{bmatrix} KK' \\ \alpha\beta \end{bmatrix}$ para o caso Coulombiano podem-
ser calculados, utilizando-se a transformação⁽⁴⁹⁾;

$$\frac{1}{|\vec{r}^l - \vec{r}^l|} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty d\rho e^{-\rho^2 |\vec{r}^l - \vec{r}|} \quad (II.31)$$

Através dessa transformação, podemos obter os coefici-

entes de Coulomb (15)

$$\begin{aligned}
 C_{\alpha\beta}(\vec{q}_{KK'}) = & -c^3 \sum_{\vec{q}} H_{\alpha\beta} \left(\left| \frac{\vec{E}}{r} \cdot \vec{r} \left(\frac{1}{K}, \frac{0}{K} \right) \right| \right) \exp \left[2\pi i \vec{q} \cdot \vec{r} \left(\frac{1}{K}, \frac{0}{K} \right) \right] - \\
 & - \frac{4}{3} \frac{c^3}{\sqrt{\pi}} s \cdot \delta_{\alpha\beta} \delta_{KK'} + \frac{4\pi^3 r^2}{c^2} \sum_h (\vec{b}(h) + \vec{q})_{\alpha} \times \\
 & \times (\vec{b}(h) + \vec{q})_{\beta} \times G \left\{ \frac{\pi^2 r^2}{c^2} |\vec{b}(h) + \vec{q}|^2 \right\} \times \\
 & \times \exp \left[2\pi i \left\{ \vec{b}(h) \cdot \vec{r} \left(\frac{0}{KK'}, \frac{0}{K} \right) \right\} \right] \quad (II.32)
 \end{aligned}$$

onde

$$H_{\alpha\beta}(|\vec{r}|) = \frac{\partial}{\partial x_{\alpha}} \frac{\partial}{\partial x_{\beta}} H(|\vec{r}|) \quad (II.33a)$$

$$H(f) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{f} \int_f^{\infty} \exp(-\rho^2) d\rho \quad (II.33b)$$

$$f = \frac{c}{r} \left| \vec{r} \left(\frac{1}{K}, \frac{0}{K} \right) \right| \quad (II.33c)$$

$$G(p) = \frac{e^{-p}}{p} \quad (II.33d)$$

$$p = \frac{\pi^2 r^2}{c^2} |\vec{b}(h) + \vec{q}|^2 \quad (II.33e)$$

onde r é alguma dimensão característica da rede e c é um número que fornece uma convergência tão rápida quanto possível.

A quantidade s é definida a partir do volume da célula unitária, $v = sr^3$. Podemos notar que o termo $\left(\frac{0}{K} \right) = \left(\frac{1}{K'} \right)$ é omitido do primeiro somatório em (II.32).

Os coeficientes de acoplamento $C_{\alpha\beta}^{[KK']}$ podem ser relacionados aos $C_{\alpha\beta}(\vec{q}_{KK'})$ através da expressão:

$$\frac{v}{e^2} C_{\alpha\beta}^{[KK']} = Z_{K'} C_{\alpha\beta}(\vec{q}_{KK'}) Z_K - \delta_{KK'} \sum_{K''} Z_K C_{\alpha\beta}(\vec{q}_{KK''}) Z_{K''} \quad (II.34)$$

onde Z_K e $Z_{K'}$ são as cargas efetivas dos íons K e K' , respectivamente.

O termo com $h=0$, à direita da equação (II.32) é ambíguo para o caso em que $\vec{q} \rightarrow \vec{0}$. Este termo pode ser associado ao campo macroscópico e pode ser calculado tomando-se o limite $\vec{q} \rightarrow 0$ em uma particular direção.

Os coeficientes de acoplamento para o caso não Coulombiano podem ser escritos como:

$$R_{\alpha\beta}^{[KK']} = N_{\alpha\beta}(\vec{q}_{KK'}) - \delta_{KK'} \sum_{K''} N_{\alpha\beta}(\vec{q}_{KK''}) \quad (II.35)$$

onde $N_{\alpha\beta}(\vec{q}_{KK'})$ é dado por:

$$N_{\alpha\beta}(\vec{q}_{KK'}) = - \frac{e^2}{2v} \sum_{\mathbf{l}} \left[\frac{r_{\alpha} r_{\beta}}{r^2} (A(r) - B(r)) + B(r) \delta_{\alpha\beta} \right] \exp \left[2\pi i \vec{q} \cdot \vec{r}_{K',K} \right] \quad (II.35)$$

onde

$$r = r_{KK'}$$

II.6 - PROPAGACÃO DE ONDAS ACÚSTICAS EM CRISTAIS

A lei de Hooke pode ser escrita em termos do tensor de

"stress", T_{ij} , e do tensor de "strain", S'_{ij} , da seguinte forma: (50)

$$T_{ij} = \sum_l \sum_m c_{ijlm} \cdot S'_{ij} \quad (II.36)$$

O tensor T_{ij} é simétrico e tem nove componentes, das quais seis são independentes. O tensor S'_{ij} também é simétrico e tem nove componentes, das quais seis são independentes. É conveniente representarmos o "strain" através de símbolos S_{ij} , que se relacionam aos S'_{ij} da seguinte forma:

$$S_{ii} = S'_{ii} \quad (II.37a)$$

$$S_{ij} = 2 S'_{ij} \quad (i \neq j) \quad (II.37b)$$

Sejam u, v, w as componentes do deslocamento que representa o strain. As componentes do "strain" S_{ij} podem ser escritas em termos de u, v e w da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} S_{11} &= \frac{\partial u}{\partial x}, & S_{22} &= \frac{\partial v}{\partial y}, & S_{33} &= \frac{\partial w}{\partial z} \\ S_{23} &= \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y}, & S_{13} &= \frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z} \\ S_{12} &= \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \end{aligned} \quad (II.38)$$

O tensor c_{ijkl} recebe o nome de tensor de constantes-elásticas. Este tensor tem oitenta e uma componentes, as quais satisfazem as seguintes relações de simetria (51):

$$c_{ijlm} = c_{ijml} \quad (II.39a)$$

$$c_{ijlm} = c_{jilm} \quad (II.39b)$$

Portanto, o número de componentes independentes do tensor c_{ijkl} se reduz de oitenta e um para trinta e seis. A simetria do cristal impõe restrições adicionais ao número de elementos independentes de c_{ijkl} .

A equação (II.36) pode ser expandida em termos dos S_{ij} , fornecendo as seguintes relações:

$$\begin{aligned} T_{11} = & c_{1111}S_{11} + c_{1122}S_{22} + c_{1133}S_{33} + 2c_{1112}S_{12} + \\ & + 2c_{1113}S_{13} + 2c_{1123}S_{23} \end{aligned} \quad (II.40a)$$

$$\begin{aligned} T_{12} = & c_{1211}S_{11} + c_{1222}S_{22} + c_{1233}S_{33} + 2c_{1212}S_{12} + \\ & + 2c_{1213}S_{13} + 2c_{1223}S_{23} \end{aligned} \quad (II.40b)$$

$$\begin{aligned} T_{13} = & c_{1311}S_{11} + c_{1322}S_{22} + c_{1333}S_{33} + 2c_{1312}S_{12} + \\ & + 2c_{1313}S_{13} + 2c_{1323}S_{23} \end{aligned} \quad (II.40c)$$

$$\begin{aligned} T_{22} = & c_{2211}S_{11} + c_{2222}S_{22} + c_{2233}S_{33} + 2c_{2212}S_{12} + \\ & + 2c_{2213}S_{13} + 2c_{2223}S_{23} \end{aligned} \quad (II.40d)$$

$$\begin{aligned} T_{23} = & c_{2311}S_{11} + c_{2322}S_{22} + c_{2333}S_{33} + 2c_{2312}S_{12} + \\ & + 2c_{2313}S_{13} + 2c_{2323}S_{23} \end{aligned} \quad (II.40e)$$

$$\begin{aligned} T_{33} = & c_{3311}S_{11} + c_{3322}S_{22} + c_{3333}S_{33} + 2c_{3312}S_{12} + \\ & + 2c_{3313}S_{13} + 2c_{3323}S_{23} \end{aligned} \quad (II.40f)$$

Podemos utilizar a notação matricial, para as quantidades que aparecem em (II.40) através da seguinte convenção:

-notação tensorial: 11 22 33 23,32 31,13 12,21

-notação matricial : 1 2 3 4 5 6

Podemos escrever as equações (II.40) como:

$$T_1 = c_{11}S_1 + c_{12}S_2 + c_{13}S_3 + c_{16}S_6 + c_{15}S_5 + c_{14}S_4 \quad (II.41a)$$

$$T_6 = c_{61}S_1 + c_{62}S_2 + c_{63}S_3 + c_{66}S_6 + c_{65}S_5 + c_{64}S_4 \quad (II.41b)$$

$$T_5 = c_{51}S_1 + c_{52}S_2 + c_{53}S_3 + c_{56}S_6 + c_{55}S_5 + c_{54}S_4 \quad (II.41c)$$

$$T_2 = c_{21}S_1 + c_{22}S_2 + c_{23}S_3 + c_{26}S_6 + c_{25}S_5 + c_{24}S_4 \quad (II.41d)$$

$$T_4 = c_{41}S_1 + c_{42}S_2 + c_{43}S_3 + c_{46}S_6 + c_{45}S_5 + c_{44}S_4 \quad (II.41e)$$

$$T_3 = c_{31}S_1 + c_{32}S_2 + c_{33}S_3 + c_{36}S_6 + c_{35}S_5 + c_{34}S_4 \quad (II.41f)$$

onde, por exemplo, $c_{16} = 2c_{1112}$, $c_{11} = c_{1111}$, etc.

Escrevendo em forma compacta temos:

$$T_i = \sum_j c_{ij} \cdot S_j \quad (II.42)$$

Os c_{ij} definidos em (II.41) recebem o nome de constantes elásticas e podem ser escritos na forma de matriz:

$$\begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & c_{15} & c_{16} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} & c_{24} & c_{25} & c_{26} \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} & c_{34} & c_{35} & c_{36} \\ c_{41} & c_{42} & c_{43} & c_{44} & c_{45} & c_{46} \\ c_{51} & c_{52} & c_{53} & c_{54} & c_{55} & c_{56} \\ c_{61} & c_{62} & c_{63} & c_{64} & c_{65} & c_{66} \end{bmatrix} \quad (II.43)$$

As propriedades de simetria de um cristal impõe restrições sobre o número de componentes independentes da matriz de constantes elásticas. Por exemplo, para cristais de simetria tetragonal (4mm), a matriz (c_{ij}) é escrita como:

$$\begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{13} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{66} \end{bmatrix} \quad (II.44)$$

A equação de movimento, para um meio elástico é dada -

por:

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{\partial}{\partial x} T_{11} + \frac{\partial}{\partial y} T_{12} + \frac{\partial}{\partial z} T_{13} \quad (II.45)$$

Equações similares são válidas para $\rho \frac{\partial^2 v}{\partial t^2}$ e $\rho \frac{\partial^2 w}{\partial t^2}$.
Para a simetria considerada (4mm) obtemos as equações de movimento:

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = c_{11} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + c_{12} \frac{\partial^2 v}{\partial x \partial y} + c_{13} \frac{\partial^2 w}{\partial x \partial z} + c_{66} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial x \partial y} \right) + c_{44} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial x \partial z} \right) \quad (\text{II.46a})$$

$$\rho \frac{\partial^2 v}{\partial t^2} = c_{66} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} \right) + c_{11} \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + c_{12} \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y} + c_{13} \frac{\partial^2 w}{\partial y \partial z} + c_{44} \left(\frac{\partial^2 v}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial y \partial z} \right) \quad (\text{II.46b})$$

$$\rho \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} = c_{33} \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} + c_{13} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x \partial z} + \frac{\partial^2 v}{\partial z \partial y} \right) + c_{44} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x \partial z} + \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y \partial z} + \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} \right) \quad (\text{II.46c})$$

Estas equações podem ser resolvidas considerando-se soluções do tipo onda plana:

$$u = A_1 \exp(2\pi i(\gamma t - k_1 x - k_2 y - k_3 z)) \quad (\text{II.47a})$$

$$v = A_2 \exp(2\pi i(\gamma t - k_1 x - k_2 y - k_3 z)) \quad (\text{II.47b})$$

$$w = A_3 \exp(2\pi i(\gamma t - k_1 x - k_2 y - k_3 z)) \quad (\text{II.47c})$$

Substituindo as equações (II.47) em (II.46), obtemos:

$$(c_{11}k_1^2 + c_{44}k_3^2 + c_{66}k_2^2 - \rho v^2)A_1 + (c_{12} + c_{66})k_1k_2A_2 + \\ + (c_{13} + c_{44})k_1k_3A_3 = 0 \quad (\text{II.48a})$$

$$(c_{66} + c_{12})k_1k_2A_1 + (c_{11}k_2^2 + c_{66}k_1^2 + c_{44}k_3^2 - \rho v^2)A_2 + \\ + (c_{13} + c_{44})k_2k_3A_3 = 0 \quad (\text{II.48b})$$

$$(c_{44} + c_{13})k_1k_3A_1 + (c_{44} + c_{13})k_2k_3A_2 + [c_{44}(k_1^2 + k_2^2) + \\ + c_{33}k_3^2 - \rho v^2]A_3 = 0 \quad (\text{II.48c})$$

Para que estas equações sejam consistentes, o determinante dos coeficientes de A_i deve se anular:

$$\det \begin{bmatrix} m_{11} - \rho v^2 & m_{12} & m_{13} \\ m_{12} & m_{22} - \rho v^2 & m_{23} \\ m_{13} & m_{23} & m_{33} - \rho v^2 \end{bmatrix} = 0 \quad (\text{II.49})$$

onde

$$m_{11} = c_{11}k_1^2 + c_{66}k_2^2 + c_{44}k_3^2 \quad (\text{II.50a})$$

$$m_{12} = (c_{12} + c_{66})k_1k_2 \quad (\text{II.50b})$$

$$m_{13} = (c_{13} + c_{44})k_1k_3 \quad (\text{II.50c})$$

$$m_{22} = c_{66}k_1^2 + c_{11}k_2^2 + c_{44}k_3^2 \quad (II.50d)$$

$$m_{23} = (c_{13} + c_{44}) k_2 k_3 \quad (II.50e)$$

$$m_{33} = c_{44}(k_1^2 + k_2^2) + c_{33}k_3^2 \quad (II.50f)$$

e $k_1 = \frac{q_1}{a}$, $k_2 = \frac{q_2}{b}$, $k_3 = \frac{q_3}{c}$ (a, b, c dimensões da célula unitária. (k_1, k_2, k_3) determinam a direção de propagação da onda, com velocidade de propagação $c = \frac{v}{|k|}$).

II.7 - PROPAGAÇÃO DE ONDAS ACÚSTICAS EM CRISTAIS PIEZOELÉTRICOS

Um cristal piezoelétrico pode ser definido como um cristal no qual a aplicação de um "stress" produz uma polarização elétrica que é proporcional ao "stress" aplicado. Este efeito é chamado efeito piezoelétrico direto. Outro efeito, chamado efeito piezoelétrico inverso, ocorre nestes cristais. Este efeito - consiste em uma pequena mudança na forma do cristal, quando aplicamos um campo elétrico sobre o mesmo.

A contribuição dos campos elétricos internos do cristal às constantes elásticas foi considerado em detalhes por diversos autores entre os quais podemos citar: Kayme⁽⁵²⁾, Koga et al⁽⁵³⁾ e Pailloux⁽⁵⁴⁾. Hutson e White⁽⁵⁵⁾ e também Kayme⁽⁵⁶⁾ estudaram este efeito em semicondutores que manifestam -

efeito piezoelétrico. Dependendo da direção de propagação e do tensor piezoelétrico, a onda acústica pode ser acompanhada por um campo elétrico longitudinal que aumenta o valor das constantes elásticas. O campo elétrico longitudinal tem caráter eletrostático e seu efeito pode ser suficientemente grande para ser observado.

Nesta secção, vamos utilizar a notação apresentada por Hutson e White⁽⁵⁵⁾. Consideremos tres eixos ortogonais x_1 , x_2 , x_3 , orientados arbitrariamente em relação aos eixos do cristal e, consideremos que a propagação das ondas planas se dá ao longo da direção x_1 . Nestas condições, as derivadas com relação a x_2 e x_3 são nulas. A força na direção i , sobre um elemento de volume do cristal, em termos do tensor de "stress" é dada por $\frac{\partial T_{li}}{\partial x_1}$. O tensor de "strain", para uma onda se propagando ao longo da direção x_1 é dado por:

$$S_{lk} = \frac{\partial u_k}{\partial x_1} \quad (II.51)$$

Sob condições adiabáticas, podemos escrever as seguintes relações (Cady⁽⁵⁷⁾):

$$T_{li} = c_{lilk} S_{lk} - e_{kli} E_k \quad (II.52a)$$

$$D_k = e_{kli} S_{li} + \epsilon_{ik} E_i \quad (II.52b)$$

onde c_{ijkl} é o tensor de constantes elásticas, e_{ijk} é o ten-

soz piezoelétrico, ϵ_{ik} é o tensor permissividade dielétrica. Devemos mencionar que estamos utilizando a regra da soma sobre índices repetidos. Para meios isolantes, a equação constitutiva do meio é:

$$B_i = \mu_0 H_i \quad (II.53)$$

onde foi feita a suposição de que o meio é magneticamente isotrópico. As equações de Maxwell são dadas por

$$\text{rot } \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (II.54a)$$

$$\text{rot } \vec{E} = - \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (II.54b)$$

$$\text{div } \vec{B} = 0 \quad (II.54c)$$

$$\text{div } \vec{D} = Q \quad (II.54d)$$

Para o caso de ondas planas, B_1 e H_1 são constantes - no espaço e no tempo.

Diferenciando (II.52a) em relação à x_1 , obtemos:

$$\frac{\partial}{\partial x_1} T_{i1} = \rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = c_{1ilk} \frac{\partial^2 u_k}{\partial x_1^2} - e_{kli} \frac{\partial E_k}{\partial x_1} \quad (II.55)$$

Eliminando E_1 , através da equação (II.52b), obtemos:

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = c'_{1ilk} \frac{\partial^2 u_k}{\partial x_1^2} - e'_{pli} \frac{\partial E_p}{\partial x_1} \quad (p = 2, 3) \quad (II.56)$$

onde

$$c'_{ilk} = (c_{ilk} + \frac{e_{lli} e_{llk}}{\epsilon_{ll}}) \quad (II.57a)$$

$$e'_{pli} = - \frac{\epsilon_{pl}}{\epsilon_{ll}} e_{lli} + e_{pli} \quad (II.57b)$$

Das equações de Maxwell (II.54) e das equações (II.52b) e (II.53) obtemos:

$$\frac{\partial^2 E_p}{\partial x_1^2} = \mu_0 \frac{\partial}{\partial t} \left[e_{pli} \frac{\partial^2 u_i}{\partial t \partial x_1} + \epsilon_{ip} \frac{\partial E_i}{\partial t} \right] \quad (II.58)$$

onde $i = 1, 2, 3$ e $p = 2, 3$.

Eliminando E_1 desta equação, obtemos:

$$\frac{\partial^2 E_p}{\partial x_1^2} = \mu_0 \frac{\partial}{\partial t} \left[e'_{pli} \frac{\partial^2 u_i}{\partial t \partial x_1} + \epsilon'_{qp} \frac{\partial E_q}{\partial t} \right] \quad (II.59)$$

onde $q = 2, 3$ e ϵ'_{qp} é dado por:

$$\epsilon'_{qp} = \epsilon_{qp} - \frac{\epsilon_{lp} \cdot \epsilon_{ql}}{\epsilon_{ll}} \quad (II.60)$$

Escolhendo soluções do tipo onda plana

$$U_i = U_i^0 e^{j(Kx_1 - \omega t)} \quad (II.61a)$$

$$E_i = E_i^0 e^{j(Kx_1 - \omega t)} \quad (II.61b)$$

e substituindo em (II.56) e (II.59) obtemos:

$$\rho \omega^2 u_i^0 = K^2 c'_{i11K} u_K^0 + j k e'_{qli} \quad (II.62a)$$

$$k^2 E_p = j \mu_0 K \omega^2 e'_{pli} u_i + \mu_0 \omega^2 \epsilon'_{qp} \quad (II.62b)$$

O determinante dos coeficientes das equações (II.62) - deve se anular para obtermos solução não trivial. Definindo ve locidades complexas $v'_{ijk} = e'_{ijk} / (\epsilon \rho)^{1/2}$ onde ϵ é o valor-médio da permissividade dielétrica do meio, podemos escrever:

$$\det \begin{bmatrix} \left(\frac{c'_{1111}}{\rho} - \frac{\omega^2}{k^2} \right) & \frac{c'_{1112}}{\rho} & \frac{c'_{1113}}{\rho} & \frac{v'_{211}\omega}{k} & \frac{v'_{311}\omega}{k} \\ \frac{c'_{1211}}{\rho} & \left(\frac{c'_{1212}}{\rho} - \frac{\omega^2}{k^2} \right) & \frac{c'_{1213}}{\rho} & \frac{v'_{212}\omega}{k} & \frac{v'_{312}\omega}{k} \\ \frac{c'_{1311}}{\rho} & \frac{c'_{1312}}{\rho} & \left(\frac{c'_{1313}}{\rho} - \frac{\omega^2}{k^2} \right) & \frac{v'_{213}\omega}{k} & \frac{v'_{313}\omega}{k} \\ \frac{v'_{211}\omega}{k} & \frac{v'_{212}\omega}{k} & \frac{v'_{213}\omega}{k} & \left(\frac{\omega^2}{k^2} \frac{\epsilon'_{22}}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon \mu_0} \right) & \frac{\omega^2 \epsilon'_{32}}{k^2 \epsilon} \\ \frac{v'_{311}\omega}{k} & \frac{v'_{312}\omega}{k} & \frac{v'_{313}\omega}{k} & \frac{\omega^2 \epsilon'_{32}}{k^2 \epsilon} & \left(\frac{\omega^2}{k^2} \frac{\epsilon'_{33}}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon \mu_0} \right) \end{bmatrix} = 0 \quad (II.63)$$

Hutson e White^(55) mostram que podemos levar em conta o efeito piezoelétrico resolvendo somente a equação da onda acústica e considerando as constantes elásticas modificadas pelo tensor piezoelétrico (equação II.57a). Correções adicionais introduzidas ao se considerar o acoplamento com ondas eletromagnéticas são da ordem do quadrado da velocidade do som no cristal, dividida pela velocidade da onda eletromagnética e, podem ser desprezadas.

II.8 - DINÂMICA DE REDES CRISTALINAS E CRISTAIS FERROELÉTRICOS

Os cristais são em geral classificados em sete sistemas (1,58): triclínico, monoclínico, ortorrômbico, tetragonal, trigonal, hexagonal e cúbico. Esses sistemas costumam ser subdivididos de acordo com sua simetria em grupos de ponto (classes cristalinas). Existem trinta e duas classes, das quais onze possuem centro de simetria. Das vinte e uma classes que não possuem centro de simetria, vinte delas apresentam polarização elétrica quando sujeitas a um "stress". Essa propriedade recebe o nome de efeito piezoelétrico. Dez dessas classes piezoelétricas apresentam um eixo polar único e são chamadas polares porque são espontaneamente polarizadas. A polarização espontânea nesses cristais depende da temperatura e por esse motivo eles

são chamados piroelétricos. Os cristais ferroelétricos pertencem à família dos piroelétricos e são caracterizados pelo fato de que a polarização espontânea pode ser revertida através da aplicação de um campo elétrico. Esta condição é necessária para o cristal ser classificado como ferroelétrico.

Os cristais ferroelétricos, em geral apresentam uma temperatura, T_c , acima da qual a polarização espontânea desaparece e eles se tornam paraelétricos. A polarização espontânea pode desaparecer de forma contínua ou abrupta. Acima de T_c , à medida em que nos aproximamos da temperatura de transição, frequentemente observamos um comportamento divergente da constante dielétrica ϵ . Para temperaturas próximas a T_c , observamos que ϵ varia com a temperatura seguindo aproximadamente a lei de Curie-Weiss.

$$\epsilon = \frac{C}{T - T_0} \quad (\text{II.64})$$

onde T_0 é chamada temperatura de Curie-Weiss, que é igual à T_c somente no caso em que a transição é contínua. T_c recebe o nome de ponto de Curie. Esse comportamento da constante dielétrica levou Cochran⁽³⁻⁵⁾ a formular uma teoria para explicar a transição de fase ferroelétrica-paraelétrica baseado na teoria de dinâmica de redes cristalinas.

Cochran aplicou sua teoria a cristais diatômicos da família do NaCl. Embora esses cristais não sejam ferroelétricos, sua simplicidade é conveniente para propósitos ilustrativos. As frequências ω_{TO} e ω_{LO} dos modos transversais e longitudinais óticos, para $\vec{q} \rightarrow 0$, são dadas por:

$$\mu\omega_{TO}^2 = R'_0 - \frac{4\pi(\epsilon(\infty) + 2)(Z')^2}{9v} \quad (II.65a)$$

$$\mu\omega_{LO}^2 = R'_0 + \frac{8\pi(\epsilon(\infty) + 2)(Z')^2}{9v\epsilon(\infty)} \quad (II.65b)$$

onde μ é a massa reduzida $m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$; R'_0 representa a interação de curto alcance entre os íons do cristal; Z' é a carga efetiva dos íons e, $\epsilon(\infty)$ é a constante dielétrica a altas frequências. As frequências ω_{TO}^2 e ω_{LO}^2 satisfazem a relação de Lyddane-Sachs-Teller⁽⁵⁹⁾

$$\frac{\omega_{LO}^2}{\omega_{TO}^2} = \frac{\epsilon(0)}{\epsilon(\infty)} \quad (II.66)$$

Em geral, à medida em que a temperatura decresce o fator R'_0 decresce e o fator $\frac{4\pi Z'^2}{9v}$ aumenta. A constante dielétrica a altas frequências, $\epsilon(\infty)$, é independente da temperatura. A frequência ω_{LO} se mantém praticamente constante com a diminuição da temperatura, o mesmo não ocorrendo para a frequên

cia ω_{T0} que pode decrescer drasticamente. Estes fatos, juntamente com a relação de Lyddane-Sachs-Teller (equação II.66), levaram Cochran a postular que a frequência do fonon, ω_{T0} , poderia variar com a temperatura da seguinte forma:

$$\omega_{T0}^2 \propto (T - T_0) \quad (\text{II.67})$$

o que implicaria que $\epsilon(0) \rightarrow 0$ para $\omega_{T0} \rightarrow 0$.

As idéias de Cochran podem ser extendidas a cristais de simetria geral considerando-se a relação de Lyddane-Sachs-Teller generalizada⁽⁶⁰⁾:

$$\frac{\epsilon(0)}{\epsilon(\infty)} = \frac{\pi \sum_j (\omega_{LO})_j^2}{\sum_j (\omega_{TO})_j^2} \quad (\text{II.68})$$

CAPÍTULO III

APLICAÇÃO DA TEORIA DE GRUPOS NO ESTUDO DAS VIBRAÇÕES DA REDE

CRISTALINA

III.1 - INTRODUÇÃO

O estudo das vibrações da rede cristalina é bastante-simplificado pela aplicação de teoria de grupos, na classificação dos diversos ramos dos fonons, de acordo com sua simetria. A aplicação de teoria de grupos no estudo das vibrações de cristais foi examinada nos artigos de Chen^(61), Maradudin e Vosko^(62), Warren^(63) e, Montgomery^(64). O tratamento de Montgomery^(64) difere daquele de Maradudin e Vosko^(62), uma vez que Montgomery obtém a simetria dos modos normais diretamente e não baseando-se na simetria da matriz dinâmica. Neste trabalho, iremos utilizar o tratamento apresentado por Montgomery.

III.2 - GRUPOS ESPACIAIS

Definimos o grupo espacial G de um cristal como o conjunto de operações $\{(\alpha | \vec{a})\}$ que aplicados ao cristal deixam o seu arranjo atômico inalterado. α representa uma rotação própria ou imprópria, relativa à um sistema de coordenadas fixo; $\vec{a}$ pode ser escrito como a soma de uma translação da rede, $\vec{r}^l$,

mais uma translação não primitiva $\vec{v}_\alpha$, associada à rotação α . Para grupos espaciais simórficos, os $\vec{v}_\alpha$ são todos nulos. A multiplicação de dois elementos de G é dada por:

$$(\alpha|\vec{a})(\alpha'|\vec{b}) = (\alpha\alpha'|\vec{a} + \alpha\vec{b}) \quad (\text{III.1})$$

O conjunto de rotações $\{\alpha\}$ forma um grupo conhecido - por grupo de ponto do cristal. Este grupo é um subgrupo de G so mente no caso em que G é simórfico.

O subgrupo de translação $T = \{(\epsilon|\vec{r}^L)\}$ é um grupo abe liano de ordem N, onde N é fixado pelas condições de contorno - cíclicas.

Consideremos o conjunto de operações $\{\gamma\}$ onde cada elemento γ obedece a relação:

$$\gamma\vec{q} = \vec{q} + \vec{k}_\gamma \quad (\text{III.2})$$

onde $\vec{k}_\gamma$ é um vetor da rede recíproca. $\{\gamma\}$ é um subgrupo do grupo de ponto $\{\alpha\}$ do cristal. O subgrupo G_q constituído por elementos da forma $(\gamma|\vec{v}_\gamma + \vec{r}^L)$ é conhecido como grupo do vetor de onda.

III.3 - APLICAÇÃO DA TEORIA DE GRUPOS ÀS VIBRAÇÕES DA REDE CRISTALINA

Suponhamos que um modo normal de vibração de um cristal seja representado por um vetor $|\vec{q}j\rangle$, em um espaço $S_V^{\vec{q}}$ de

dimensão $3n$, com as seguintes componentes:

$$|\vec{q}j\rangle = \left\{ e_{\alpha} (K|\vec{q}_j); K=1,n; \alpha=1,2,3 \right\} \quad (\text{III.3})$$

Podemos olhar o espaço $S_V^{\vec{q}}$ (64), (65) como o produto - de um espaço de "célula" S_c , gerado por uma base $\{|K\rangle\}$, por um espaço Euclidiano tridimensional e complexo, gerado por uma base $\{\hat{i}_{\alpha}\}$. O vetor $|\vec{q}j\rangle$ pode ser escrito como uma combinação linear da base $\{|K\rangle \hat{i}_{\alpha}\}$ da seguinte forma:

$$|\vec{q}j\rangle = \sum_{K\alpha} |K\rangle \hat{i}_{\alpha} e_{\alpha} (K|\vec{q}_j)$$

Os símbolos $|K\rangle$ não tem significado geométrico; eles são índices com a propriedade de vetores abstratos que relacionam um vetor Euclidiano em S_E a um dos átomos da célula primitiva. O deslocamento $\vec{U}_K^{\vec{q}}$ de um átomo ($\frac{\vec{q}}{K}$), quando o modo $|\vec{q}j\rangle$ é excitado no cristal é dado por:

$$\vec{U}_K^{\vec{q}} = \frac{1}{\sqrt{m_K}} \sum_{\alpha} \hat{i}_{\alpha} e_{\alpha} (K|\vec{q}_j) \exp(i\vec{q}\vec{r}_K^{\frac{\vec{q}}{K}}) - i\omega t \quad (\text{III.5})$$

onde ω é a frequência correspondente ao modo $|\vec{q}j\rangle$. A aplicação do operador $(\gamma|\vec{v}_{\gamma})$ sobre o cristal desloca um átomo que esta na posição $\vec{r}_K$ para a posição $\vec{r}_{\gamma K}$ dada por:

$$\begin{aligned} (\gamma|\vec{v}_{\gamma}) \vec{r}_K &= \gamma \vec{r}_K + \vec{v}_{\gamma} \\ &= \vec{r}_{\gamma K} + \vec{t} \end{aligned} \quad (\text{III.6})$$

onde $\vec{t}$ é um vetor da rede, possivelmente nulo.

Um átomo situado em $\vec{r}_K^{\underline{Q}}$ é transferido para a posição - $\vec{r}_K^{\underline{Q}'}$ dada por:

$$\begin{aligned} (\gamma | \vec{v}_\gamma) \vec{r}_K^{\underline{Q}} &= \vec{r}_{\gamma K} + \vec{t}, \\ &= \vec{r}_{\gamma K}^{\underline{Q}'} \end{aligned} \quad (\text{III.7})$$

O operador $(\gamma | \vec{v}_\gamma)$ gira o vetor deslocamento de um átomo ($\underline{Q}$) no mesmo sentido que o cristal e o transfere para a posição $\vec{r}_{\gamma K}^{\underline{Q}'}$:

$$\begin{aligned} \vec{U}'(\underline{Q}'_{\gamma K}) &= \frac{1}{\sqrt{m_K}} \sum_{\alpha} (\gamma | i_{\alpha}) e_{\alpha}(K | \vec{q}_j) \exp(i\vec{q}\vec{r}_K^{\underline{Q}}) - i\omega t \\ &= \frac{1}{\sqrt{m_K}} \sum_{\alpha} \left\{ (\gamma | i_{\alpha}) e_{\alpha}(K | \vec{q}_j) \exp(i\vec{k}_{\gamma}(\vec{r}_{\gamma K} - \vec{v}_{\gamma})) \times \right. \\ &\quad \left. \times \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{v}_{\gamma}) \right\} \exp(i\vec{q}\vec{r}_K^{\underline{Q}'}) - i\omega t \end{aligned} \quad (\text{III.8})$$

onde $\vec{k}_{\gamma} = \gamma \vec{q} - \vec{q}$. O termo entre chaves, na equação (III.8) define a transformação dos vetores $e_{\alpha}(K | \vec{q}_j)$ sob os operadores $(\gamma | \vec{v}_{\gamma})$. O vetor $|\vec{q}_j\rangle$ se transforma sob os operadores $(\gamma | \vec{v}_{\gamma})$ da seguinte forma:

$$\begin{aligned} (\gamma | \vec{v}_{\gamma}) |\vec{q}_j\rangle &= \sum_{K\alpha} |\gamma K\rangle \left\{ \gamma | i_{\alpha} e_{\alpha}(K | \vec{q}_j) \exp(i\vec{k}_{\gamma} \cdot (\vec{r}_{\gamma K} - \vec{v}_{\gamma})) \right. \\ &\quad \left. \times \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{v}_{\gamma}) \right\} \end{aligned} \quad (\text{III.9})$$

A aplicação de $(\epsilon | \vec{r}^L)$ sobre $|qj\rangle$ nos fornece:

$$(\epsilon | \vec{r}^L) | \vec{q}j \rangle = \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}^L) | \vec{q}j \rangle \quad (\text{III.10})$$

Consideremos a aplicação do operador $(\chi | \vec{c})$ sobre o vetor $| \vec{q}j \rangle$:

$$(\chi | \vec{c}) | \vec{q}j \rangle = \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}^L) (\chi | \vec{v}_\chi) | \vec{q}j \rangle \quad (\text{III.11})$$

Multiplicando ambos os lados de (III.11) por $\exp(i\vec{q} \cdot \vec{c})$, obtemos:

$$\exp(i\vec{q} \cdot \vec{c}) (\chi | c) | \vec{q}j \rangle = \exp(i\vec{q} \cdot \vec{v}_\chi) (\chi | \vec{v}_\chi) | \vec{q}j \rangle \quad (\text{III.12})$$

Vamos definir um operador $O(\chi)$ da seguinte forma:

$$\begin{aligned} O(\chi) &= \exp(i\vec{q} \cdot \vec{v}_\chi) (\chi | \vec{v}_\chi) \\ &= \exp(i\vec{q} \cdot \vec{c}) (\chi | \vec{c}) \end{aligned} \quad (\text{III.13})$$

O produto de dois operadores $O(\eta)$, $O(\xi)$ é dado por:

$$O(\eta) O(\xi) = \exp(-i\vec{K}_{\eta-1} \cdot \vec{v}_\xi) O(\eta\xi) \quad (\text{III.14})$$

onde $\vec{K}_{\eta-1} = \eta^{-1}\vec{q} - \vec{q}$ é um vetor da rede recíproca. Os operadores $O(\chi)$ definidos na equação (III.14) constituem um grupo que recebe o nome de grupo multiplicador.

Esses operadores podem ser representados por um conjunto de matrizes $m^s(\gamma)$ (64) onde s indica a s -ésima representação irredutível. As matrizes $m^s(\gamma)$ satisfazem as relações de ortogonalidade:

$$\sum_{\gamma} m_{\lambda\mu}^s(\gamma) \bar{m}_{\lambda'\mu'}^{s'}(\gamma) = \frac{h}{n_s} \delta_{ss'} \delta_{\lambda\lambda'} \delta_{\mu\mu'} \quad (\text{III.15})$$

onde n_s é a dimensão da representação e h é a ordem do grupo multiplicador. Utilizando os operadores $O(\gamma)$ podemos escrever a equação (III.12) da seguinte forma:

$$\begin{aligned} O(\gamma) |\vec{q}j\rangle &= \sum_{\kappa\alpha} |\gamma \kappa\rangle (\gamma i_{\alpha}) e_{\alpha}(\kappa | \vec{q}_j) \times \\ &\times \exp(i\vec{K}_{\gamma} \cdot (\vec{r}_{\gamma\kappa} - \vec{v}_{\gamma})) \end{aligned} \quad (\text{III.16})$$

Vamos agora definir um operador $O'(\gamma)$ em S_G através da expressão

$$\begin{aligned} O'(\gamma) |\kappa\rangle &= |\gamma \kappa\rangle \exp(i\vec{K}_{\gamma} \cdot (\vec{r}_{\gamma\kappa} - \vec{v}_{\gamma})) \\ &= |\gamma \kappa\rangle \exp(-i\vec{K}_{\gamma^{-1}} \cdot \vec{r}_{\kappa}) \end{aligned} \quad (\text{III.17})$$

Podemos transformar a equação (III.16) em:

$$O(\gamma) |\vec{q}j\rangle = \sum_{\kappa\alpha} O'(\gamma) |\kappa\rangle (\gamma i_{\alpha}) e_{\alpha}(\kappa | \vec{q}_j) \quad (\text{III.18})$$

Da equação (III.18) obtemos:

$$O(\gamma)(|K\rangle i_\alpha) = (O'(\gamma)|K\rangle)(\gamma i_\alpha) \quad (\text{III.19})$$

Se operarmos sucessivamente com operadores $O(\eta)$ e $O(\xi)$ sobre $|K\rangle i_\alpha$ veremos que os operadores $O'(\gamma)$ satisfazem a equação (III.14). Portanto, os operadores $O'(\gamma)$ são isomorfos aos operadores $O(\gamma)$ e podem ser representados pelas mesmas representações irredutíveis de $O(\gamma)$.

Suponhamos que o espaço S_V^q seja redutível sob os operadores $O(\gamma)$. Podemos decompor S_V^q em sub-espacos irredutíveis - decompondo separadamente S_C e S_E (64). A decomposição de S_E pode ser encontrada com facilidade em textos elementares de teoria de grupos (66). As representações irredutíveis de S_C podem ser encontradas através do caracter dos operadores $O'(\gamma)$:

$$\chi^r(\gamma) = \sum_{\mathbf{K}} \delta_{\mathbf{K}, \gamma \mathbf{K}} \exp(-i \vec{\mathbf{K}}_{\gamma^{-1}} \cdot \vec{\mathbf{r}}_{\mathbf{K}}) \quad (\text{III.20})$$

O número de ocorrência de cada uma das representações irredutíveis é dado pela equação:

$$c_s = \frac{1}{h} \sum_{\gamma} \chi^r(\gamma) \bar{\chi}^s(\gamma) \quad (\text{III.21})$$

Multiplicando cada representação irredutível de S_C pelas representações irredutíveis de S_E e realizando uma decomposição -

final obtemos as representações irredutíveis de $S_V^{\vec{q}}$. Após a decomposição de $S_V^{\vec{q}}$ em sub-espacos irredutíveis, existe uma base ortogonal para este espaco

$$\{ | p \vec{q} s \lambda \rangle \}$$

onde λ varia de 1 a n_s , p varia de 1 a c_s e s corre por todas as representações irredutíveis. Consideremos os operadores de projeção definidos da seguinte forma (64):

$$\rho_{\lambda\mu}^s = \frac{n_s}{h} \sum_{\gamma} \phi(\gamma) \bar{m}_{\lambda\mu}^s(\gamma) \quad (\text{III.22})$$

Este operador projeta $|K\rangle i_{\rho}$ sobre o sub-espaco irredutível $S_{s\lambda}$:

$$\begin{aligned} \rho_{\lambda\mu}^s(|K\rangle i_{\alpha}) &= \frac{n_s}{h} \sum_{\gamma} |\gamma K\rangle \exp(-i\vec{K}_{\gamma-1} \cdot \vec{r}_K) (\gamma i_{\alpha}) \times \\ &\quad \times \bar{m}_{\lambda\mu}^s(\gamma) \\ &= \sum_p |\gamma \vec{q} s \lambda\rangle b_{ps} \end{aligned} \quad (\text{III.23})$$

Conforme é demonstrado por Montgomery (64), os modos normais $|\vec{q}j\rangle$ podem ser escritos como uma combinação linear dos vetores básicos $\{ | p \vec{q} s \lambda \rangle \}$:

$$\begin{aligned} |\vec{q}j\rangle &= \sum_{p=1}^{c_s} | p \vec{q} s \lambda \rangle g_{pa}^s \\ &= | a \vec{q} s \lambda \rangle \end{aligned} \quad (\text{III.24})$$

onde os coeficientes $\{g_{pa}^s\}$ são independentes de λ . Alguns comentários podem ser feitos a respeito da equação (III.24). A base $\{|p\vec{q}s\lambda\rangle\}$ depende apenas da estrutura cristalina, e, independe da matriz dinâmica do cristal. Por outro lado, os coeficientes $\{g_{pa}^s\}$ são independentes da simetria geométrica do cristal, dependendo das constantes físicas que entram na matriz dinâmica. Este fato pode ser demonstrado considerando-se o operador $\mathcal{D}$ no espaço $S_V^{\vec{q}}$, que aplicado à base $|K\rangle i_\beta$ produz o seguinte resultado:

$$\mathcal{D}|K\rangle i_\beta = \sum_{K'\beta'} |K'\rangle i_{\beta'} D_{K'\beta', K\beta}(\vec{q}) \quad (\text{III.25})$$

A aplicação de $\mathcal{D}$ sobre $|\vec{q}j\rangle$ leva ao seguinte resultado

$$\mathcal{D}|\vec{q}j\rangle = \omega^2 |\vec{q}j\rangle \quad (\text{III.26})$$

onde ω^2 é a frequência do modo $|\vec{q}j\rangle$. Temos que o modo $\mathcal{O}(\chi)|\vec{q}j\rangle$ é um modo de frequência ω^2 , o que leva ao resultado:

$$\mathcal{D}\mathcal{O}(\chi)|\vec{q}j\rangle = \omega^2 \mathcal{O}(\chi)|\vec{q}j\rangle \quad (\text{III.27})$$

Concluimos portanto que o operador $\mathcal{D}$ comuta com os operadores $\mathcal{O}(\chi)$ no espaço $S_V^{\vec{q}}$. Consideremos a base irredutível

$\{ | p \vec{q} s \lambda \rangle \}$. Pode-se demonstrar^(64) que $\mathcal{D}$ tem elementos de matriz não nulos somente dentro de sub-espacos $S_{s\lambda}$:

$$\langle p \vec{q} s \lambda | \mathcal{D} | p' \vec{q}' s' \lambda' \rangle = D_{pp'}^s(\vec{q}) \delta_{ss'} \delta_{\lambda\lambda'}, \quad (\text{III.28})$$

onde os elementos $D_{pp'}^s(\vec{q})$ são independentes de λ . Se efetuarmos uma transformação de similaridade sobre a matriz dinâmica , de tal forma a expressá-la em termos da base irredutível $\{ | p \vec{q} s \lambda \rangle \}$, ela se torna diagonalizada por blocos em matrizes de ordem c_s , que ocorrem n_s vezes. Os coeficientes em (III.24) constituem os auto-vetores dessas sub-matrizes:

$$\sum_{p'} D_{pp'}^s(\vec{q}) g_{p'a}^s = \omega_{a\vec{q}s}^2 g_{pa}^s \quad (\text{III.29})$$

onde $\omega_{a\vec{q}s}$ é a frequência do conjunto

$$\{ | a \vec{q} s \lambda \rangle , \lambda = 1, n_s \}$$

III.4 - RELACÕES DE COMPATIBILIDADE

Consideremos na figura (III.1), os pontos $\Gamma(C_{4v})$, $N(C_s)$ e $A(C_{4v})$ da primeira zona de Brillouin de cristais pertencentes ao grupo espacial C_{4v}^1 .

Os modos normais, no ponto Γ , se transformam de acordo com as representações irredutíveis deste ponto, nos pontos N

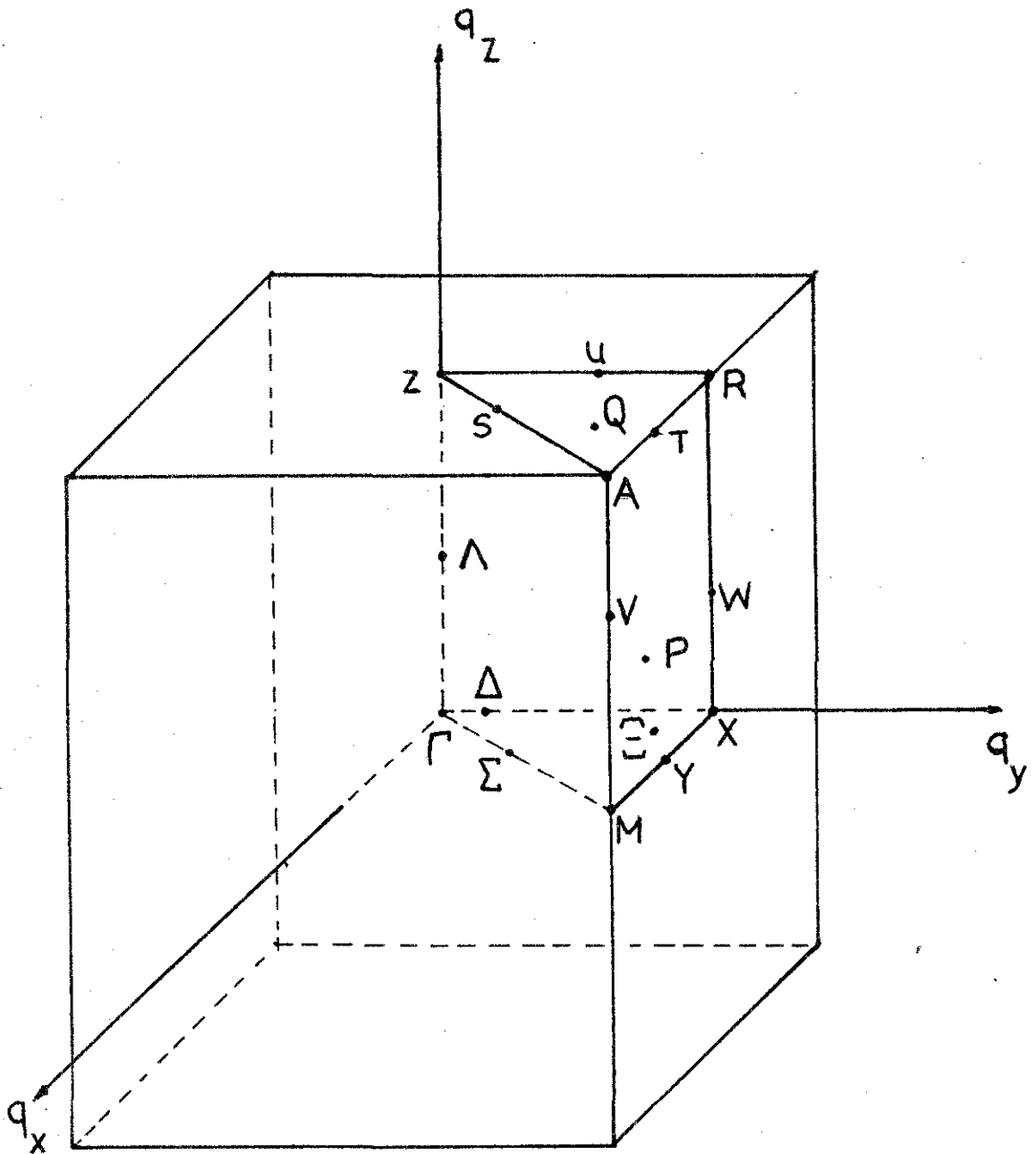


FIGURA III.1

e A os modos normais se transformam de acordo com as representações irredutíveis desses pontos. Sobre o ponto N, o número de operações de simetria é bastante reduzido. O grupo de N é um subgrupo do grupo de Γ e do grupo de A.

As representações irredutíveis do ponto N precisam estar contidas nas representações irredutíveis dos pontos Γ e A; nestas circunstâncias, as representações irredutíveis da linha $\Gamma - N - A$ são consideradas compatíveis^(63, 67) com as representações dos pontos Γ e A. Em termos de vetores básicos, dizemos que uma base irredutível para o ponto N deve estar contida nas bases irredutíveis dos pontos A e Γ .

Um ramo da relação de dispersão ao longo de uma linha de simetria é compatível com a relação de dispersão em um ponto de simetria, quando as correspondentes representações irredutíveis às quais eles pertencem são compatíveis.

III.5 - ESTUDOS DOS CRISTAIS DE PbTiO_3 e BaTiO_3 PELO MÉTODO DE TEORIA DE GRUPOS

a) Estrutura do PbTiO_3

PbTiO_3 para temperaturas acima de 493°C tem uma estrutura cúbica e pertence ao grupo espacial O_h^1 . O parâmetro de rede deste cristal para $T=510^\circ\text{C}$ é $a=3.959 \text{ \AA}$, e seus átomos

tem as seguintes coordenadas (68):

Pb : (0.0, 0.0, 0.0)

Ti : (0.5, 0.5, 0.5)

O : (0.5, 0.0, 0.5);(0.5, 0.5, 0.0);(0.0, 0.5, 0.5)

Para temperaturas abaixo de 493°C o PbTiO_3 é tetragonal, pertencendo ao grupo espacial C_{4v}^1 . Os parâmetros de rede na temperatura ambiente são dados por $a = 3.904 \text{ \AA}$ e $c = 4.150 \text{ \AA}$ (69). A estrutura tetragonal do PbTiO_3 foi determinada por Shirane et al (70) através de técnicas de raio X e difração de neutrons , tendo os átomos do cristal as seguintes coordenadas:

Pb: (0.0, 0.0, 0.0)

Ti: (0.5, 0.5, u) , u = 0.541

O_I: (0.5, 0.5, v) , v = 0.112

O_{II}: (0.5, 0.0, w) , w = 0.612

O_{III}: (0.0, 0.5, w)

A estrutura tetragonal é expressa em termo do deslocamento δz dos íons, à partir de suas posições simétricas, sendo δz expresso como frações das arestas da célula. No caso em que a origem da célula está sobre o átomo de Pb, os deslocamentos δz para os íons serão dados por:

$$\delta z_{\text{Ti}} = +0.041 , \delta z_{\text{O}_I} = +0.112 , \delta z_{\text{O}_{II}} = +0.112$$

Podemos observar que os deslocamentos dos oxigênios -

são idênticos, o que significa que o octaedro de oxigênio não-sofre distorção na transição cúbica-tetragonal do PbTiO_3 ; podemos observar também que o titânio se desloca na mesma direção que os oxigênios.

Possivelmente o PbTiO_3 apresente outra transição de fase à -100°C , porém existem poucas informações à respeito - dessa transição (18, 19).

b) Estrutura do BaTiO_3

BaTiO_3 acima de 120°C tem estrutura cúbica e pertence ao grupo espacial O_h^1 . Abaixo de 120°C o BaTiO_3 tem uma estrutura tetragonal e pertence ao grupo espacial C_{4v}^1 . Em ambas as fases o BaTiO_3 e PbTiO_3 são isomorfos. O parâmetro de rede da fase cúbica do BaTiO_3 é de cerca de $4 \text{ \AA}$ (69). As coordenadas dos átomos do BaTiO_3 , na fase cúbica são idênticas às coordenadas do PbTiO_3 , mostradas anteriormente.

À temperatura ambiente os parâmetros de rede do cristal são (71):

$$a = 3.992 \text{ \AA}$$

$$c = 4.036 \text{ \AA}$$

As coordenadas dos átomos na fase tetragonal são dadas por (72):

$$\text{Ba: } (0.0, 0.0, 0.0)$$

$$\text{Ti: } (0.5, 0.5, 0.513)$$

$$O_I : (0.5, 0.5, -0.023)$$

$$O_{II} : (0.5, 0.0, 0.487)$$

$$O_{III} : (0.0, 0.5, 0.487)$$

Os deslocamentos dos íons das posições corresponden -
tes à estrutura cúbica são:

$$\delta z_{Ti} = 0.013, \quad \delta z_{O_I} = -0.023, \quad \delta z_{O_{II}} = -0.013$$

Como podemos observar, a transição cúbica tetragonal-
envolve uma distorção do octaedro de oxigênio e, o deslocamen-
to do átomo de titânio é em sentido contrário ao dos átomos de
oxigênio, diferindo portanto, do comportamento do $PbTiO_3$.

A estrutura cúbica de ambos os cristais é mostrada na
figura III.2, a estrutura tetragonal do $PbTiO_3$ é mostrada na
figura III.3 e a do $BaTiO_3$ é mostrada na figura III.4.

c) Aplicações do método de teoria de grupos ao $PbTiO_3$
e $BaTiO_3$

Neste parágrafo iremos aplicar os resultados obtidos
no parágrafo (III.3) ao $PbTiO_3$ e $BaTiO_3$. Devido ao fato de am-
bos os cristais serem isomorfos na fase tetragonal, os resulta-
dos obtidos para o $PbTiO_3$ são válidos também para o $BaTiO_3$ e,
por essa razão iremos nos referir apenas ao $PbTiO_3$.

Na fase tetragonal o $PbTiO_3$ apresenta uma fórmula
por célula unitária. O espaço S_V^d para este cristal tem dimen-

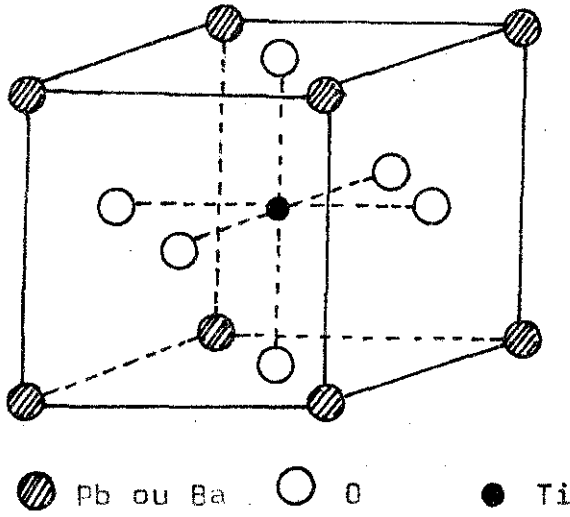


FIGURA III.2

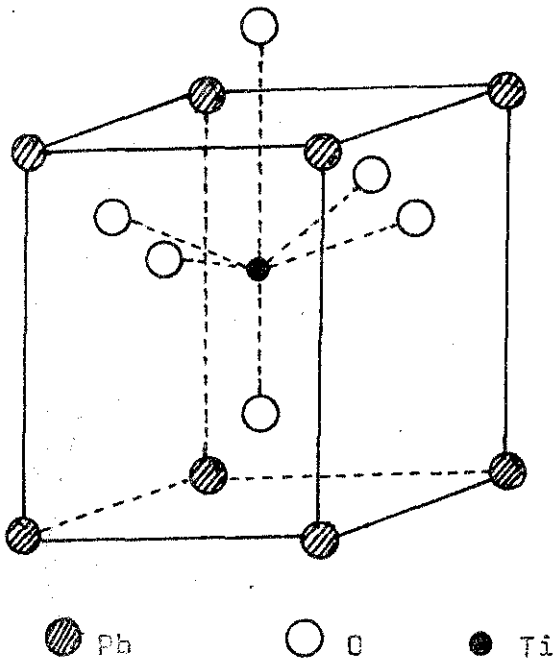


FIGURA III.3

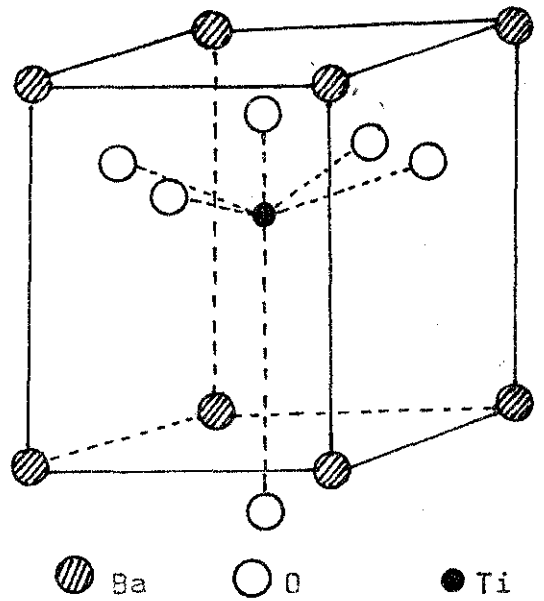


FIGURA III.4

são igual a quinze. Seguindo o esquema proposto por Montgomery (64) podemos considerar o espaço $S_V^{\vec{q}}$ como o produto de um espaço de célula S_C , de dimensão igual a cinco, pelo espaço Euclidiano S_E . A base $|K\rangle$ do espaço S_C é definida através da seguinte convenção:

ÁTOMO	$ K\rangle$
Pb	$ 1\rangle$
Ti	$ 2\rangle$
O_I	$ 3\rangle$
O_{II}	$ 4\rangle$
O_{III}	$ 5\rangle$

O espaço de célula S_C pode ser decomposto em tres subespaços:

$$S_C = S_{Pb} \oplus S_{Ti} \oplus S_O$$

gerado por bases $\{|1\rangle\}$, $\{|2\rangle\}$, $\{|3\rangle$, $|4\rangle$, $|5\rangle\}$, respectivamente. O grupo espacial C_{4v}^1 é simórfico, de forma que as matrizes que representam os operadores $\{O(\chi)\}$ são idênticas as matrizes de $\{\chi\}$. Essas matrizes podem ser obtidas a partir de tabelas para grupos multiplicadores (Hurley^(73), Kovalev^(74)) e são apresentadas, juntamente com a tabela de caracteres para as diversas representações irredutíveis, no Apêndice I.

A permutação da base $\{|K\rangle\}$ de S_C , sob os operadores - do grupo espacial C_{4v}^1 é mostrada na tabela III.1.

Os pontos de maior simetria da zona de Brillouin, bem como suas coordenadas são mostrados na tabela III.2⁽⁷⁵⁾.

Os fatores $K_{\gamma^{-1}}$ que aparecem na equação (III.20) e a permutação da base $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$ do espaço S_E são mostrados na tabela III.3.

TABELA III.1

γ $ K\rangle$	E	C_4	C_4^3	C_2	σ^x	σ^y	σ^{xy}	$\sigma^{\bar{x}y}$
$ 1\rangle$	$ 1\rangle$	$ 1\rangle$	$ 1\rangle$	$ 1\rangle$	$ 1\rangle$	$ 1\rangle$	$ 1\rangle$	$ 1\rangle$
$ 2\rangle$	$ 2\rangle$	$ 2\rangle$	$ 2\rangle$	$ 2\rangle$	$ 2\rangle$	$ 2\rangle$	$ 2\rangle$	$ 2\rangle$
$ 3\rangle$	$ 3\rangle$	$ 3\rangle$	$ 3\rangle$	$ 3\rangle$	$ 3\rangle$	$ 3\rangle$	$ 3\rangle$	$ 3\rangle$
$ 4\rangle$	$ 4\rangle$	$ 5\rangle$	$ 5\rangle$	$ 4\rangle$	$ 4\rangle$	$ 4\rangle$	$ 5\rangle$	$ 5\rangle$
$ 5\rangle$	$ 5\rangle$	$ 4\rangle$	$ 4\rangle$	$ 5\rangle$	$ 5\rangle$	$ 5\rangle$	$ 4\rangle$	$ 4\rangle$

TABELA III.2

PONTO	COORDENADAS	SIMETRIA
Γ	$(0 \quad 0 \quad 0)$	C_{4v}
A	$(\frac{\pi}{a} \quad \frac{\pi}{a} \quad \frac{\pi}{c})$	C_{4v}
M	$(\frac{\pi}{a} \quad \frac{\pi}{a} \quad 0)$	C_{4v}
Z	$(0 \quad 0 \quad \frac{\pi}{c})$	C_{4v}
R	$(0 \quad \frac{\pi}{a} \quad \frac{\pi}{c})$	C_{2v}
X	$(0 \quad \frac{\pi}{a} \quad 0)$	C_{2v}
V	$(\frac{\pi}{a} \quad \frac{\pi}{a} \quad K_z)$	C_{4v}
W	$(0 \quad \frac{\pi}{a} \quad K_z)$	C_{2v}
S	$(K_x \quad K_x \quad \frac{\pi}{c})$	C_s
U	$(0 \quad K_y \quad \frac{\pi}{c})$	C_s
T	$(K_x \quad \frac{\pi}{a} \quad \frac{\pi}{c})$	C_s
Y	$(K_x \quad \frac{\pi}{a} \quad 0)$	C_s
Q	$(K_x \quad K_y \quad \frac{\pi}{c})$	C_1
P	$(K_x \quad \frac{\pi}{a} \quad K_z)$	C_s
Λ	$(0 \quad 0 \quad K_z)$	C_{4v}
Σ	$(K_x \quad K_x \quad 0)$	C_s
Δ	$(0 \quad K_y \quad 0)$	C_s
E	$(K_x \quad K_y \quad 0)$	C_1
N	$(K_x \quad K_x \quad K_z)$	C_s
E'	$(0 \quad K_y \quad K_z)$	C_s

TABELA III.3

γ	MATRIZ	$(\hat{x}, \hat{y}, \hat{z})$	K_{γ}^{-1}	PONTO
E	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$(x \ y \ z)$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	todos
C_4^z	$\begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$(y \ -x \ z)$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{2\pi}{a} & 0 \end{pmatrix}$	Z, Λ, Γ A, M, V
C_4^{3z}	$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$(-y \ x \ z)$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ -\frac{2\pi}{a} & 0 & 0 \end{pmatrix}$	Z, Λ, Γ A, M, V
C_2^z	$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$(-x \ -y \ z)$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ -\frac{2\pi}{a} & -\frac{2\pi}{a} & 0 \\ 0 & -\frac{2\pi}{a} & 0 \end{pmatrix}$	Γ, Z, Λ A, M, V R, X, W
σ^x	$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$(-x \ y \ z)$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ -\frac{2\pi}{a} & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\Gamma, Z, R, X, W, U,$ Δ, Λ A, M, V
σ^y	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$(x \ -y \ z)$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{2\pi}{a} & 0 \end{pmatrix}$	Γ, Z, Λ $A, M, R, X, V, W,$ T, Y
σ^{xy}	$\begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$(-y \ -x \ z)$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ -\frac{2\pi}{a} & -\frac{2\pi}{a} & 0 \end{pmatrix}$	Γ, Z, Λ A, M, V
$\sigma^{\bar{x}y}$	$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$(y \ x \ z)$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\Gamma, Z, A, M, V, S,$ Λ, Σ, N, Ξ'

Através da equação (III.20) podemos encontrar os caracteres redutíveis dos espaços S_{Pb} , S_{Ti} , S_O e os sub-espacos irredutíveis podem ser encontrados à partir da equação (III.21) Os caracteres redutíveis de S_C são mostrados no apêndice I, para os pontos de maior simetria da zona de Brillouin. Os modos-normais para esses pontos de maior simetria são apresentados a seguir:

Ponto Γ	Representações de S_C : $A_1(Pb) \oplus A_1(Ti) \oplus 2A_1(O) \oplus B_1(O)$ Representações de S_E : $A_1(z) \oplus E(x,y)$ Modos Normais: $4A_1(Pb,Ti,O)_z \oplus 5E(Pb,Ti,O)_{xy} \oplus B_1(O)_z$
Ponto R	Representações de S_C : $A_1(Pb) \oplus B_2(Ti) \oplus A_1(O) \oplus 2B_2(O)$ Representações de S_E : $A_1(z) \oplus B_1(x) \oplus B_2(y)$ Modos Normais: $5A_1(Pb,Ti,O)_{yz} \oplus 5B_2(Pb,Ti,O)_{yz} \oplus 3A_2(Ti,O)_x \oplus 2B_1(Pb,O)_x$
Ponto T	Representações de S_C : $A'(Pb) \oplus A''(Ti) \oplus A'(O) \oplus 2A''(O)$ Representações de S_E : $2A'(x,y) \oplus A''(z)$ Modos Normais: $7A'(Pb,Ti,O)_{xyz} \oplus 8A''(Pb,Ti,O)_{xyz}$
Ponto U	Representações de S_C : $A'_1(Pb) \oplus A'(Ti) \oplus 3A'(O)$ Representações de S_E : $2A'(xy) \oplus A''(z)$ Modos Normais: $10A'(Pb,Ti,O)_{yz} \oplus 5A''(Pb,Ti,O)_x$

Ponto S	Representações de $S_C: A'(Pb) \oplus A'(Ti) \oplus 2A'(O) \oplus A''(O)$ Representações de $S_E: 2A' \oplus A''$ Modos Normais: $9A'(Pb, Ti, O)_{xyz} \oplus 6A''(Pb, Ti, O)_{xyz}$
Ponto A	Representações de $S_C: A_1(Pb) \oplus B_2(Ti) \oplus B_2(O) \oplus E(O)$ Representações de $S_E: A_1(z) \oplus E(x, y)$ Modos Normais: $2A_1(Pb, O)_{xyz} \oplus A_2(O)_{xy} \oplus B_1(O)_{xy} \oplus$ $\oplus 3B_2(Ti, O)_{xyz} \oplus 4E(Pb, Ti, O)_{xyz}$
Ponto M	Idêntico ao ponto A
Ponto Z	Idêntico ao ponto Γ
Ponto X	Idêntico ao ponto R
Ponto V	Idêntico ao ponto A
Ponto W	Idêntico ao ponto R
Ponto Y	Idêntico ao ponto T
Ponto Λ	Idêntico ao ponto Γ
Ponto Σ	Idêntico ao ponto S
Ponto Δ	Idêntico ao ponto U
Ponto N	Idêntico ao ponto S
Ponto Ξ'	Idêntico ao ponto U

Os vetores básicos das representações irredutíveis podem ser encontrados com o auxílio dos operadores de projeção - definidos na equação III.22 :

Ponto Γ	Modo A_1: $\hat{z}_1, \hat{z}_2, \hat{z}_3, \hat{z}_4 + \hat{z}_5$ Modo B_1: $\hat{z}_5 - \hat{z}_4$ Modo E : $\hat{x}_1, \hat{x}_2, \hat{x}_3, \hat{x}_4, \hat{x}_5$ $\hat{y}_1, \hat{y}_2, \hat{y}_3, \hat{y}_4, \hat{y}_5$
Ponto R	Modo A_1: $\hat{z}_1, \hat{y}_2, \hat{y}_3, \hat{y}_5, \hat{z}_4$ Modo A_2: $\hat{x}_2, \hat{x}_3, \hat{x}_5$ Modo B_1: $\hat{x}_1, \hat{x}_4$ Modo B_2: $\hat{y}_1, \hat{y}_4, \hat{z}_2, \hat{z}_3, \hat{z}_5$
Ponto T	Modo A': $\hat{x}_1, \hat{x}_4, \hat{y}_2, \hat{y}_3, \hat{y}_5, \hat{z}_1, \hat{z}_4$ Modo A'': $\hat{x}_2, \hat{x}_3, \hat{x}_5, \hat{y}_1, \hat{y}_4, \hat{z}_2, \hat{z}_3, \hat{z}_5$
Ponto U	Modo A': $\hat{y}_1, \hat{y}_2, \hat{y}_3, \hat{y}_4, \hat{y}_5, \hat{z}_1, \hat{z}_2, \hat{z}_3, \hat{z}_4, \hat{z}_5$ Modo A'': $\hat{x}_1, \hat{x}_2, \hat{x}_3, \hat{x}_4, \hat{x}_5$
Ponto S	Modo A': $\hat{x}_1 + \hat{y}_1, \hat{x}_2 + \hat{y}_2, \hat{x}_3 + \hat{y}_3, \hat{x}_4 + \hat{y}_5, \hat{x}_5 + \hat{y}_4, \hat{z}_1, \hat{z}_2, \hat{z}_3, \hat{z}_4 + \hat{z}_5$ Modo A'': $\hat{x}_1 - \hat{y}_1, \hat{x}_2 - \hat{y}_2, \hat{x}_3 - \hat{y}_3, \hat{x}_4 - \hat{y}_5, \hat{x}_5 - \hat{y}_4, \hat{z}_4 - \hat{z}_5$

Ponto A	Modo A_1: $\hat{z}_1, \hat{x}_4 + \hat{y}_5$ Modo A_2: $\hat{x}_5 - \hat{y}_4$ Modo B_1: $\hat{x}_4 - \hat{y}_5$ Modo B_2: $\hat{z}_2, \hat{z}_3, \hat{x}_5 + \hat{y}_4$ Modo E : $\hat{x}_1, \hat{y}_2, \hat{y}_3, \hat{z}_4$ $\hat{y}_1, \hat{x}_2, \hat{x}_3, \hat{z}_5$
---------	---

CAPÍTULO IV

DINÂMICA DE REDE DO PbTiO_3 e BaTiO_3

IV.1 - DINÂMICA DE REDE DO PbTiO_3

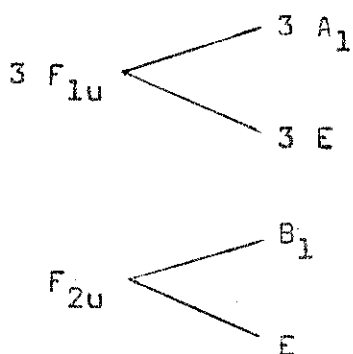
Este capítulo tem por objetivo o estudo da dinâmica de rede da fase tetragonal do PbTiO_3 e BaTiO_3 , através do modelo do íon rígido. Analisaremos inicialmente o cristal de PbTiO_3 .

Na fase cúbica o PbTiO_3 pertence ao grupo espacial O_h^1 e seus modos normais de vibração são representados por:

$$3F_{1u} \oplus F_{2u}$$

Os modos F_{1u} são ativos no infravermelho porém, nenhum dos modos é ativo em espalhamento Raman de primeira ordem.

Na fase tetragonal o PbTiO_3 pertence ao grupo espacial C_{4v}^1 . Ao ocorrer a transição de fase cúbica-tetragonal, os modos F_{1u} e F_{2u} se subdividem em modos A_1 e E de acordo com o seguinte esquema:



A célula primitiva do PbTiO_3 contém um átomo de chumbo, um átomo de titânio e tres átomos de oxigênio que serão identificados através do índice K :

Átomo	K
Pb : (0 0 0)	1
Ti : ($\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ u)	2
O : ($\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ v)	3
O : ($\frac{1}{2}$ 0 w)	4
O : (0 $\frac{1}{2}$ w)	5

Os vetores de translação primitivos da estrutura do PbTiO_3 são dados por:

$$\vec{a}_1 = a (1 0 0)$$

$$\vec{a}_2 = a (0 1 0)$$

$$\vec{a}_3 = c (0 0 1)$$

onde $a = 3.904 \text{ \AA}$ e $c = 4.150 \text{ \AA}$ para a temperatura ambiente.

Os vetores de translação da rede são escritos a partir dos vetores $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$:

$$\vec{a}^l = l_1 a (1 0 0), \quad l_2 a (0 1 0), \quad l_3 c (0 0 1)$$

$$= (al_x, al_y, cl_z) \quad (\text{IV.2})$$

onde l_x, l_y, l_z podem assumir qualquer valor inteiro.

O vetor distância entre dois íons K e K' é dado por:

$$\vec{r}_{KK'}^l = \vec{a}^l + \vec{r}_K - \vec{r}_{K'}, \quad (\text{IV.3})$$

O volume da célula primitiva é dado por $v = a^2 c$. Os vetores básicos do espaço recíproco são:

$$\vec{b}_1 = \frac{1}{a}(1 \ 0 \ 0), \quad \vec{b}_2 = \frac{1}{a}(0 \ 1 \ 0), \quad \vec{b}_3 = \frac{1}{c}(0 \ 0 \ 1) \quad (\text{IV.4})$$

Portanto, qualquer vetor da rede recíproca pode ser escrito como uma combinação linear dos vetores $\vec{b}_1, \vec{b}_2$ e $\vec{b}_3$

$$\begin{aligned} \vec{b}_h &= h_1 \vec{b}_1 + h_2 \vec{b}_2 + h_3 \vec{b}_3 \\ &= \left[\frac{h_1}{a}(1 \ 0 \ 0), \frac{h_2}{a}(0 \ 1 \ 0), \frac{h_3}{a}(0 \ 0 \ 1) \right] \\ &= \left[\frac{h_x}{a}, \frac{h_y}{a}, \frac{h_z}{a} \right] \end{aligned} \quad (\text{IV.5})$$

onde h_x, h_y, h_z podem assumir qualquer valor inteiro. O vetor de onda $\vec{q}$, definido no espaço recíproco tem a seguinte forma:

$$\vec{q} = \left(\frac{q_x}{a}, \frac{q_y}{a}, \frac{q_z}{c} \right) \quad (\text{IV.6})$$

onde q_x, q_y, q_z são números fracionários. Uma vez que estamos considerando os vetores de onda que se encontram na primeira zona de Brillouin, as componentes de $\vec{q}$ satisfazem a relação

$$-\frac{1}{2} \leq q_\alpha \leq \frac{1}{2}, \quad \alpha = x, y, z \quad (\text{IV.7})$$

A energia potencial da célula primitiva do PbTiO_3 é escrita como a soma de uma contribuição coulombiana mais uma contribuição não coulombiana, que é responsável pela estabilidade do cristal:

$$\begin{aligned} \phi = & -\alpha_m \frac{e^2}{r_0} + 4 \phi_{13}(r_{13}) + 4 \phi_{14}(r_{14}) + 4 \phi'_{14}(r'_{14}) + \\ & + \phi_{23}(r_{23}) + \phi'_{23}(r'_{23}) + 4 \phi_{24}(r_{24}) + \\ & + 8 \phi_{34}(r_{34}) + 4 \phi_{45}(r_{45}) \end{aligned} \quad (\text{IV.8})$$

onde α_m é chamada constante de Madelung, r_0 é um parâmetro que escolhemos igual a um. Ao escrevermos a equação IV.8 desprezamos a interação não coulombiana entre os íons titânio e chumbo, que são separados por grandes distâncias. As distâncias entre os íons K e K' consideradas na equação IV.8 são mostradas na tabela IV.1.

TABELA IV.1

$r_{KK'}$	$r_{KK'}$	$ r_{KK'} \text{ (Å)}$
r_{13}	$\sqrt{\frac{1}{2}a^2 + v^2 c^2}$	2.799
r_{14}	$\sqrt{\frac{1}{4}a^2 + (w - 1)^2 c^2}$	2.530
r'_{14}	$\sqrt{\frac{1}{4}a^2 + w^2 c^2}$	3.203
r_{23}	$(v - u)c$	1.780
r'_{23}	$(1 + v - u)c$	2.369
r_{24}	$\sqrt{\frac{1}{4}a^2 + (w - u)^2 c^2}$	1.974
r_{34}	$\sqrt{\frac{1}{4}a^2 + (w - v)^2 c^2}$	2.848
r_{45}	$\frac{1}{\sqrt{2}} a$	2.760

As constantes de força axialmente simétricas, definidas na equação II.28 e II.29 são escritas para o PbTiO_3 através das seguintes expressões:

$$\frac{1}{r_{13}} \left[\frac{\partial \phi_{13}}{\partial r_{13}} \right]_0 = \frac{e^2}{2v} B_{13} \quad ; \quad \left[\frac{\partial^2 \phi_{13}}{\partial r_{13}^2} \right]_0 = \frac{e^2}{2v} A_{13}$$

$$\frac{1}{r_{14}} \left[\frac{\partial \phi_{14}}{\partial r_{14}} \right]_0 = \frac{e^2}{2v} B_{14} \quad ; \quad \left[\frac{\partial^2 \phi_{14}}{\partial r_{14}^2} \right]_0 = \frac{e^2}{2v} A_{14}$$

$$\frac{1}{r'_{14}} \left[\frac{\partial \phi'_{14}}{\partial r'_{14}} \right]_0 = \frac{e^2}{2v} B'_{14} \quad ; \quad \left[\frac{\partial^2 \phi'_{14}}{\partial r'_{14}{}^2} \right]_0 = \frac{e^2}{2v} A'_{14}$$

$$\frac{1}{r_{23}} \left[\frac{\partial \phi_{23}}{\partial r_{23}} \right]_0 = \frac{e^2}{2v} B_{23} \quad ; \quad \left[\frac{\partial^2 \phi_{23}}{\partial r_{23}^2} \right]_0 = \frac{e^2}{2v} A_{23}$$

$$\frac{1}{r'_{23}} \left[\frac{\partial \phi'_{23}}{\partial r'_{23}} \right]_0 = \frac{e^2}{2v} B'_{23} \quad ; \quad \left[\frac{\partial^2 \phi'_{23}}{\partial r'_{23}{}^2} \right]_0 = \frac{e^2}{2v} A'_{23}$$

$$\frac{1}{r_{24}} \left[\frac{\partial \phi_{24}}{\partial r_{24}} \right]_0 = \frac{e^2}{2v} B_{24} \quad ; \quad \left[\frac{\partial^2 \phi_{24}}{\partial r_{24}^2} \right]_0 = \frac{e^2}{2v} A_{24}$$

$$\frac{1}{r_{34}} \left[\frac{\partial \phi_{34}}{\partial r_{34}} \right]_0 = \frac{e^2}{2v} B_{34} \quad ; \quad \left[\frac{\partial^2 \phi_{34}}{\partial r_{34}^2} \right]_0 = \frac{e^2}{2v} A_{34}$$

$$\frac{1}{r_{45}} \left[\frac{\partial \phi_{45}}{\partial r_{45}} \right]_0 = \frac{e^2}{2v} B_{45} ; \quad \left[\frac{\partial^2 \phi_{45}}{\partial r_{45}^2} \right]_0 = \frac{e^2}{2v} A_{45}$$

O subscrito 0 indica que as derivadas devem ser calculadas na posição de equilíbrio dos íons.

Os coeficientes de acoplamento $c \begin{bmatrix} K & K' \\ \alpha & \beta \end{bmatrix}$ para o caso de interações coulombianas, podem ser obtidos à partir da equação II.32 . Uma vez que a célula primitiva é neutra, podemos expressar a carga de titânio em função das cargas de chumbo e do oxigênio:

$$Z_{Ti} = - 3Z_O - Z_{Pb} \quad (IV.9)$$

Os coeficientes $R \begin{bmatrix} K & K' \\ \alpha & \beta \end{bmatrix}$ podem ser encontrados a partir da equação II.35 , na qual devemos substituir os $A_{KK'}$, $B_{KK'}$ definidos anteriormente. O modelo do íon rígido, proposto para o $PbTiO_3$ implica na existência de um total de dezoito parâmetros, a saber, duas cargas iônicas, Z_O e Z_{Pb} e, dezesseis parâmetros $A_{KK'}$ e $B_{KK'}$. Esse número de parâmetros será reduzido considerando-se condições de mínima energia para a célula primitiva . Essas condições, às quais iremos nos referir como condições de estabilidade, podem ser obtidas através de dois métodos. O primeiro deles sugerido por Boyer e Hardy⁽⁷⁶⁾, considera a

energia da célula primitiva escrita da seguinte forma:

$$\phi = \frac{1}{2} \sum'_{\mathbf{K}\mathbf{K}'} \psi(\mathbf{r}(\frac{\mathbf{Q}}{\mathbf{K}\mathbf{K}'})) \quad (\text{IV.10})$$

onde ψ engloba a energia potencial coulombiana e de curto alcance, e termos $\psi(\mathbf{r}_{\mathbf{K}\mathbf{K}}^0)$ são omitidos do somatório. Uma deformação homogênea do cristal pode ser escrita como a soma de um "strain" interno $u_{\alpha}(\mathbf{K})$ e de um "strain" externo $S_{\alpha\beta}$:

$$u_{\alpha}(\frac{\mathbf{Q}}{\mathbf{K}}) = u_{\alpha}(\mathbf{K}) + \sum_{\beta} S_{\alpha\beta} x_{\beta}(\frac{\mathbf{Q}}{\mathbf{K}}) \quad (\text{IV.11})$$

As condições de estabilidade propostas por Boyer e Hardy são:

$$\frac{\partial \phi}{\partial u_{\alpha}(\mathbf{K}')} = 0 \quad (\text{IV.12a})$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial S_{\alpha\beta}} = 0 \quad (\text{IV.12b})$$

As equações IV.12a e IV.12b levam ao seguinte resultado

$$\sum'_{\mathbf{K}\mathbf{K}'} \phi'_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \frac{\mathbf{r}_{\alpha}}{\mathbf{r}} + F_{\alpha}(\mathbf{K}') = 0 \quad (\text{IV.13a})$$

$$\frac{1}{2} \sum'_{\mathbf{K}\mathbf{K}'} \phi'_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \frac{\mathbf{r}_{\alpha} \mathbf{r}_{\beta}}{\mathbf{r}} + f_{\alpha\beta} = 0 \quad (\text{IV.13b})$$

onde $\phi_{\mathbf{R}}$ representa a energia potencial de curto alcance,

$\phi'_R = \frac{\partial \phi_R}{\partial r}$ e $r = r(\vec{l}_{KK'})$. $F_\alpha(K)$ e $f_{\alpha\beta}$ são derivadas da contribuição Coulombiana a ψ . $F_\alpha(K')$ é a força sobre o íon K' devido a todas as interações Coulombianas e $f_{\alpha\beta}$ é a contribuição Coulombiana ao "stress" macroscópico. Os termos $F_\alpha(K')$ e $f_{\alpha\beta}$ podem ser calculados através de um processo semelhante ao utilizado para calcular os coeficientes de Coulomb, $C_{\alpha\beta}(\vec{q}_{KK'})$.

Um segundo método, sugerido por Katiyar⁽³⁹⁾, considera que a energia potencial do cristal é mínima com respeito aos parâmetros estruturais do cristal.

Os dois métodos mencionados produziram resultados equivalentes, porém, considerando a maior simplicidade do método proposto por Katiyar, iremos utilizá-lo em nossos cálculos.

Consideremos o cristal de PbTiO_3 . Os parâmetros estruturais deste cristal são:

$$a = 3.904 \text{ \AA}$$

$$c = 4.150 \text{ \AA}$$

$$u = 0.541$$

$$v = 0.112$$

$$w = 0.612$$

A condição de mínima energia potencial é expressa através da equação:

$$\left. \frac{\partial \phi}{\partial p} \right|_{p_0} = 0 \quad (\text{IV.14})$$

onde p é um dos parâmetros estruturais do cristal e p_0 é o valor medido do parâmetro.

Através da equação IV.14 obtemos:

$$4v B_{13} + (v - u)B_{23} + (1+v-u)B'_{23} = 8(w-v)B_{34} + \frac{2v}{c} \frac{\partial \alpha_m}{\partial v} \quad (\text{IV.15a})$$

$$4(w-1)B_{14} + 4(w-u)B_{24} = -8(w-v)B_{34} - 4wB'_{14} + \frac{2v}{c} \frac{\partial \alpha_m}{\partial w} \quad (\text{IV.15b})$$

$$-(v-u)B_{23} - (1+v-u)B'_{23} - 4(w-u)B_{24} = \frac{2v}{c} \frac{\partial \alpha_m}{\partial u} \quad (\text{IV.15c})$$

$$\begin{aligned} 4v^2 B_{13} + 4(w-1)^2 B_{14} + (v-u)^2 B_{23} + (1+v-u)^2 B'_{23} + 4(w-u)^2 B_{24} = \\ = -4w^2 B'_{14} - 8(w-v)^2 B_{34} + \frac{2v}{c} \frac{\partial \alpha_m}{\partial c} \end{aligned} \quad (\text{IV.15d})$$

$$2B_{13} + B_{14} + B_{24} = -B'_{14} - 2B_{34} - 2B_{45} + \frac{2v}{a} \frac{\partial \alpha_m}{\partial a} \quad (\text{IV.15e})$$

O conjunto de equações IV.15 representa um sistema de cinco equações a cinco incógnitas B_{13} , B_{14} , B_{23} , B'_{23} e B_{24} . A solução desse sistema nos fornece os valores de cinco dos dezoito parâmetros do modelo do íon rígido do PbTiO_3 . Os treze parâmetros restantes deverão ser calculados através do método de mínimos quadrados não lineares.

IV.2 - DETERMINAÇÃO DAS FREQUÊNCIAS DOS MODOS NORMAIS DE VIBRAÇÃO DO PbTiO_3

Uma vez definido o modelo do íon rígido do PbTiO_3 , podemos

Essa escolha para a matriz U faz com que a matriz dinâmica, após a transformação de similaridade, se apresente da seguinte forma:

$$U^{-1}DU = \begin{bmatrix} \begin{bmatrix} A_1 \\ 4 \times 4 \end{bmatrix} & & & \\ & \begin{bmatrix} B_1 \\ 1 \times 1 \end{bmatrix} & & \\ & & \begin{bmatrix} E \\ 5 \times 5 \end{bmatrix} & \\ & & & \begin{bmatrix} E \\ 5 \times 5 \end{bmatrix} \end{bmatrix} \quad (IV.17)$$

Esse procedimento tem a vantagem de reduzir consideravelmente o tempo de computação, uma vez que, ao contrário de termos que encontrar os auto-valores de uma matriz de dimensão (15 x 15), podemos encontrar os auto-valores de matrizes de dimensão menor, conforme pode ser visto em (IV.17).

Os parâmetros do modelo do íon rígido do $PbTiO_3$ foram determinados através do ajuste das frequências dos seguintes modos normais :

- 1) modos A_1 , E e B_1 do centro da zona de Brillouin (ponto Γ)
- 2) modos transversais $E(TC_x)$ e $E(TA_x)$ de menor frequência do ponto Z da zona de Brillouin
- 3) modo $A_1(TA_z)$ de menor frequência do Ponto X

Os valores experimentais das frequências dos modos do

centro da zona de Brillouin foram obtidos através do artigo de Silberman e Frey⁽²⁴⁾; as frequências dos modos do extremo da zona de Brillouin foram obtidas através do artigo de Shirane et al.⁽²⁶⁾ O método utilizado para o ajuste das frequências foi o método de mínimos quadrados não lineares, proposto por Katiyar e Mathai⁽⁷⁸⁾ (a descrição do método é apresentada no apêndice II).

As condições de estabilidade mencionadas na seção IV.1 reduzem o número de parâmetros do modelo do íon rígido do PbTiO_3 de dezoito para treze parâmetros. Podemos ainda reduzir o número de parâmetros restantes, conforme o que será exposto.

O formalismo de Born-Meyer (potencial exponencial tipo $e^{-\alpha r}$) ou o formalismo de Pauling (potencial tipo αr^{-n}) pode ser considerado para descrever as interações entre dois íons isolados. Essa interação se dá ao longo da linha reta que une os íons, sendo que a intensidade de interação diminui com o aumento da distância. Ambos os formalismos podem ser aplicados em cristais diatômicos fornecendo resultados bastante razoáveis. Porém, a aplicação desses formalismos a cristais mais complexos pode ser questionada uma vez que cada íon está sujeito a forças que decorrem das interações com um grande número de íons, as quais não podem ser derivadas de uma energia potencial de dois corpos.

Podemos porém considerar a aproximação que as constantes

de forças ao longo da reta que une os íons ($A_{KK'}$) podem ser derivadas da energia potencial do tipo Born-Meyer, ou seja:

$$A_{KK'} = \beta_{KK'} \alpha_{KK'}^2 e^{-\alpha_{KK'} r_{KK'}} \quad (\text{IV.17})$$

onde $\alpha_{KK'}$ e $\beta_{KK'}$ dependem apenas dos tipos de íons envolvidos.

Podemos então escrever:

$$\alpha_{34} = \alpha_{35} = \alpha_{45} = \alpha_{0-0}$$

$$\alpha_{13} = \alpha_{14} = \alpha_{15} = \alpha_{\text{Pb}-0}$$

$$\alpha_{23} = \alpha_{24} = \alpha_{25} = \alpha_{\text{Ti}-0}$$

Relações semelhantes são válidas para os $\beta_{KK'}$. A definição das constantes axialmente simétricas (equações II.28 e II.29) nos permitem obter relações entre os $n_{KK'}$ e $\alpha_{KK'}$, dos formalismos de Pauling e Born-Meyer, respectivamente. Essas relações são mostradas a seguir:

$$\alpha_1 \equiv \alpha_{\text{Pb}-0} = (n_1 + 1) / R_{\text{Pb}-0}^0 \quad (\text{IV.18a})$$

$$\alpha_2 \equiv \alpha_{\text{Ti}-0} = (n_2 + 1) / R_{\text{Ti}-0}^0 \quad (\text{IV.18b})$$

$$\alpha_3 \equiv \alpha_{0-0} = (n_3 + 1) / R_{0-0}^0 \quad (\text{IV.18c})$$

onde R_{Pb-O}^O , R_{Ti-O}^O e R_{O-O}^O correspondem às distâncias em que os íons chumbo e oxigênio, titânio e oxigênio e oxigênio e oxigênio estão em contato. Considerando os raios iônicos do titânio, chumbo e oxigênio podemos escrever:

$$R_{Pb-O}^O \approx r_{14}$$

$$R_{Ti-O}^O \approx r_{23}$$

$$R_{O-O}^O \approx r_{45}$$

Através dos α_i definidos anteriormente, obtivemos as seguintes relações entre os $A_{KK'}$,

$$A_{13} = A_{14} e^{-\alpha_1(r_{13} - r_{14})} \quad (IV.19a)$$

$$A'_{14} = A_{14} e^{-\alpha_1(r'_{14} - r_{14})} \quad (IV.19b)$$

$$A'_{23} = A_{23} e^{-\alpha_2(r'_{23} - r_{23})} \quad (IV.19c)$$

$$A_{24} = A_{23} e^{-\alpha_2(r_{24} - r_{23})} \quad (IV.19d)$$

$$A_{34} = A_{45} e^{-\alpha_3(r_{34} - r_{45})} \quad (IV.19e)$$

Os parâmetros a serem calculados após a introdução das hipóteses anteriores são:

$$n_1, n_2, n_3, A_{14}, A_{23}, A_{45},$$

$$B'_{14}, B_{34}, B_{45}, Z_{pb}, Z_0$$

Devido ao fato da intensidade das forças entre os íons de oxigênio ser pequena, fixamos o valor do parâmetro n_3 em 7, correspondente ao valor fornecido por Pauling⁽⁷⁹⁾. Os critérios utilizados para finalizar o ajuste das frequências foram os seguintes:

$$\frac{\Delta(AF)}{AF} < 0.005 \quad \text{e} \quad \text{Sup} \left(\left| \frac{\Delta P}{P} \right| \right) < 0.01$$

onde $AF = \frac{1}{N - M} \sum_i \left[\frac{1}{\sigma_i^2} (Y_0(i) - Y_C(i))^2 \right]^{1/2}$ e $\text{Sup} \left(\left| \frac{\Delta P}{P} \right| \right)$ corresponde ao valor máximo do conjunto $\left\{ \left| \frac{\Delta P_1}{P_1} \right|, \left| \frac{\Delta P_2}{P_2} \right|, \dots, \left| \frac{\Delta P_M}{P_M} \right| \right\}$.

$Y_0(i)$ corresponde ao quadrado da frequência observada ($Y_0(i) = \nu_i^2$), $Y_C(i)$ é o quadrado da frequência calculada, σ_i é a incerteza em $Y_0(i)$. N corresponde ao número de observações, M corresponde ao número de parâmetros (P_i) variáveis. Existem várias maneiras de se estimar a incerteza σ_i das observações, quando estas não forem fornecidas pelo método experimental. Por exemplo, as incertezas podem ser consideradas proporcionais aos valores das medidas ($\sigma_i \propto \nu_i$), ou proporcionais à raiz quadrada das medidas ($\sigma_i \propto \sqrt{\nu_i}$) ou constantes.

Observamos , durante o processo de ajuste que pequenas variações nos parâmetros afetavam bastante as frequências mais baixas. Isto significa que a escolha das incertezas σ_i constantes produzem um mal ajuste para as menores frequências. Por outro lado a escolha de incertezas proporcionais aos valores das frequências levavam a um mal ajuste das frequências mais altas. Portanto, escolhemos as incertezas proporcionais a raiz quadrada das observações, ou seja

$$Y_0(i) + \sigma_i = (\nu_i + c \sqrt{\nu_i})^2$$

Os parâmetros finais obtidos para o modelo do íon rígido do PbTiO_3 são mostrados na tabela IV.2 .

As constantes de força axialmente simétricas $A_{KK'}$, $B_{KK'}$ e as cargas dos íons são mostradas na tabela IV.3 . Vemos nessa tabela que as constantes de força diminuem com o aumento da distância entre os íons. Notamos também que os valores absolutos das forças $B_{KK'}$, são em geral muito menores que os valores absolutos das constantes de força $A_{KK'}$.

Os valores elevados de A_{23} , A'_{23} e A_{24} indicam a existência de fortes interações entre os íons de titânio e oxigênio. Os valores de A_{34} e A_{45} indicam que as interações entre os átomos de oxigênio são fracas.

O valor obtido para a carga do íon Pb é 1.695 e , onde

TABELA IV.2

PARÂMETRO	VALOR OBTIDO
n_1	5.398
n_2	3.145
n_3	7.000
A_{14}	38.010
A_{23}	192.800
A_{45}	6.266
B'_{14}	-2.024
B_{34}	-1.384
B_{45}	-2.007
Z_{pb}	1.695e
Z_0	-1.456e

TABELA IV.3

$r_{KK'}$	$A_{KK'}$	$B_{KK'}$
r_{13}	19.254	-2.623
r_{14}	38.010	-7.267
r'_{14}	6.935	-2.024
r_{23}	192.800	-25.097
r'_{23}	48.893	-0.491
r_{24}	122.797	-14.306
r_{34}	4.852	-1.384
r_{45}	6.266	-2.007
$Z_{pb} = 1.695e; Z_{Ti} = 2.673e; Z_0 = -1.456e$		

e corresponde à carga do elétron. Esse valor corresponde a aproximadamente 85 % do valor da carga do íon livre. Os valores das cargas dos íons Ti e O são respectivamente 2.673e e 1.456e, correspondendo a aproximadamente 67% e 73% das cargas dos íons livres. O valor da carga do titânio obtido neste trabalho pode ser comparado aos valores obtidos por Cowley no SrTiO_3 (48). Cowley, através do modelo de conchas, obteve valores para a carga do titânio que são superiores ao valor 4e, do íon livre. O valor obtido neste trabalho (2.673e) pode ser considerado mais realista que o valor obtido por Cowley.

Os valores medidos da frequência do PbTiO_3 e os valores calculados neste trabalho são mostrados na tabela IV.4 . Podemos verificar nessa tabela que os resultados fornecidos pelo método do íon rígido do PbTiO_3 , são excelentes, uma vez que existe uma ótima concordância entre os valores ajustados das frequências e os valores medidos por espalhamento Raman e por neutrons. As diferenças entre as frequências medidas e as frequências ajustadas dos modos dipolares podem ser atribuídas ao fato de não estarmos incluindo no modelo as polarizabilidades dos íons. Notamos que a maior diferença entre a frequência medida e a calculada ocorre no modo $A_1(\text{TO})$ com frequência 646 cm^{-1} . O valor calculado dessa frequência é 578 cm^{-1} .

Os auto-vetores dos modos normais do centro da zona de

TABELA IV.4

PONTO	MODOS	FREQUÊNCIA MÉDIA (cm^{-1})	FREQUÊNCIA CALCULADA (cm^{-1})
Γ	$A_1(TO_1)$	147	119
	$A_1(TO_2)$	359	301
	$A_1(TO_3)$	646	578
	$E(TO_1)$	88	97
	$E(TO_2)$	220	259
	$E(TO_3)$	289	305
	$E(TO_4)$	505	553
	$A_1(LO_1)$	189	167
	$A_1(LO_2)$	465	514
	$A_1(LO_3)$	796	763
	$E(LO_1)$	128	149
	$E(LO_2)$	289	300
	$E(LO_3)$	439	475
	$E(LO_4)$	723	758
	B_1	289	263
Z	$E(TA)$	59	50
	$E(TO)$	168	163
X	$A_1(TA)$	72	64

Brillouin são mostrados na tabela IV.5 . Podemos verificar nessa tabela que cada um dos modos de vibração corresponde a uma combinação linear dos vetores básicos encontrados no capítulo III. Esses auto-vetores nos permitem representar os modos normais de vibração graficamente.

Nas figuras IV.1 e IV.2 são representados os modos $A_1(TO)$, $E(TO)$, B_1 e os modos A_1 e E transversais acústicos. Os deslocamentos dos íons ao longo do eixo z (perpendicular ao plano do papel) foram representados por sinais $+$ e $-$. Os deslocamentos ao longo da direção x foram representados por flechas. Os modos A_1 correspondem a vibração com deslocamentos paralelos à direção z . Os modos E correspondem a vibrações com deslocamentos paralelos à direção x (ou y).

O modo $E(TO_1)$ com frequência de 97 cm^{-1} corresponde a uma vibração dos íons de chumbo contra os íons de titânio e oxigênio. Os deslocamentos dos íons nesse modo são paralelos ao eixo x .

O modo $A_1(TO_1)$ com frequência 119 cm^{-1} , também corresponde a uma vibração do íon chumbo contra os íons titânio e oxigênio. Os deslocamentos dos íons nesse modo são paralelos ao eixo z .

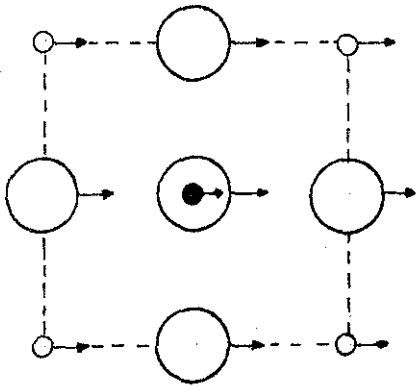
Medidas de espalhamento Raman dependente da temperatura (23) no PbTiO_3 mostram que a frequência dos modos $A_1(TO_1)$ e

TABELA IV.5

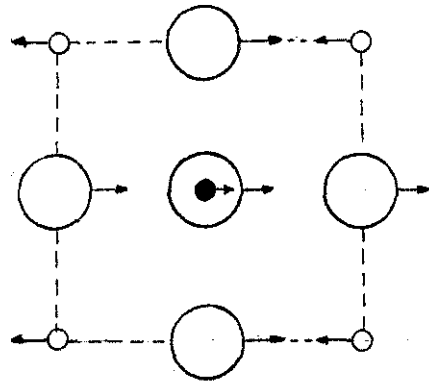
MODE	FREQÜEN CIA	AUTO-VETORES NORMALIZADOS					
		$\begin{matrix} K\rangle \\ i_x \end{matrix}$	$ 1\rangle$	$ 2\rangle$	$ 3\rangle$	$ 4\rangle$	$ 5\rangle$
$E(TO_1)$	97	x	-0.552	0.445	0.407	0.374	0.436
		y	0	0	0	0	0
		z	0	0	0	0	0
$E(TO_2)$	259	x	0.089	-0.658	-0.153	0.308	0.662
		y	0	0	0	0	0
		z	0	0	0	0	0
$E(TO_3)$	305	x	-0.046	0.265	-0.721	-0.181	0.612
		y	0	0	0	0	0
		z	0	0	0	0	0
$E(TO_4)$	553	x	0.030	-0.373	0.487	0.580	-0.533
		y	0	0	0	0	0
		z	0	0	0	0	0
$E(LO_1)$	149	x	-0.541	0.717	0.340	0.245	0.121
		y	0	0	0	0	0
		z	0	0	0	0	0
$E(LO_2)$	300	x	-0.047	0.047	-0.711	0.690	0.109
		y	0	0	0	0	0
		z	0	0	0	0	0
$E(LO_3)$	475	x	-0.105	-0.070	-0.140	-0.295	0.936
		y	0	0	0	0	0
		z	0	0	0	0	0
$E(LO_4)$	758	x	-0.097	-0.565	0.552	0.567	0.208
		y	0	0	0	0	0
		z	0	0	0	0	0
$A_1(TO_1)$	119	x	0	0	0	0	0
		y	0	0	0	0	0
		z	-0.555	0.465	0.395	0.398	0.398
$A_1(TO_2)$	301	x	0	0	0	0	0
		y	0	0	0	0	0
		z	0.078	-0.709	0.673	0.135	0.135
$A_1(TO_3)$	578	x	0	0	0	0	0
		y	0	0	0	0	0
		z	0.040	-0.348	-0.580	0.519	0.519

TABELA IV.5 (CONT)

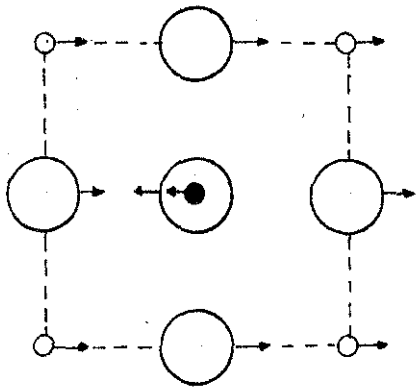
MODO	FREQÜEN CIA	AUTO-VETORES NORMALIZADOS					
		$\hat{i}_\alpha$ $ K\rangle$	$ 1\rangle$	$ 2\rangle$	$ 3\rangle$	$ 4\rangle$	$ 5\rangle$
$A_1(LO_1)$	167	x	0	0	0	0	0
		y	0	0	0	0	0
		z	-0.544	0.714	0.129	0.296	0.296
$A_1(LO_2)$	514	x	0	0	0	0	0
		y	0	0	0	0	0
		z	-0.107	-0.073	0.943	-0.214	-0.214
$A_1(LO_3)$	763	x	0	0	0	0	0
		y	0	0	0	0	0
		z	-0.092	-0.570	0.199	0.559	0.559
B_1	263	x	0	0	0	0	0
		y	0	0	0	0	0
		z	0	0	0	-0.707	0.707
$E(TA)$	0	x	0.826	0.397	0.229	0.229	0.229
		y	0	0	0	0	0
		z	0	0	0	0	0
$E(LA)$	0	x	0.826	0.397	0.229	0.229	0.229
		y	0	0	0	0	0
		z	0	0	0	0	0
$A_1(LA)$	0	x	0	0	0	0	0
		y	0	0	0	0	0
		z	0.826	0.397	0.229	0.229	0.229
$A_1(TA)$	0	x	0	0	0	0	0
		y	0	0	0	0	0
		z	0.826	0.397	0.229	0.229	0.229



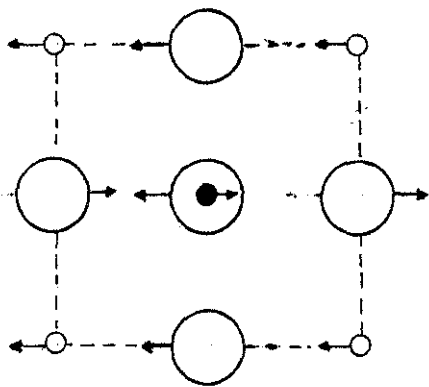
$E(TA)$



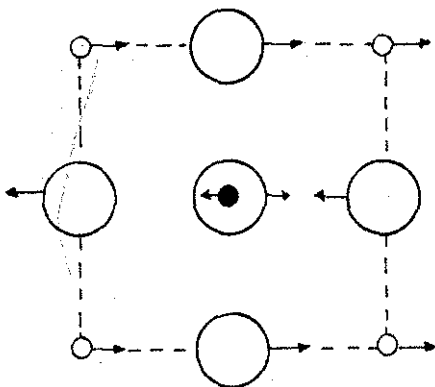
$E(TO_1)$



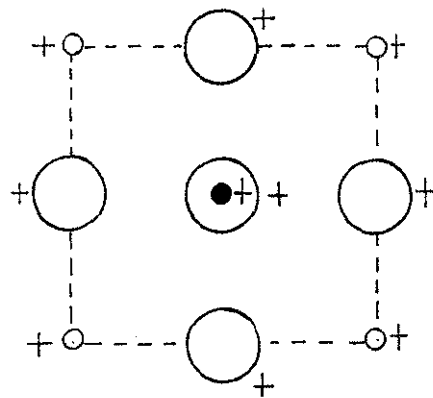
$E(TO_2)$



$E(TO_3)$

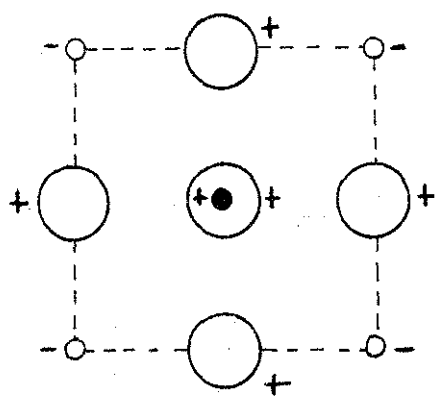


$E(TO_4)$

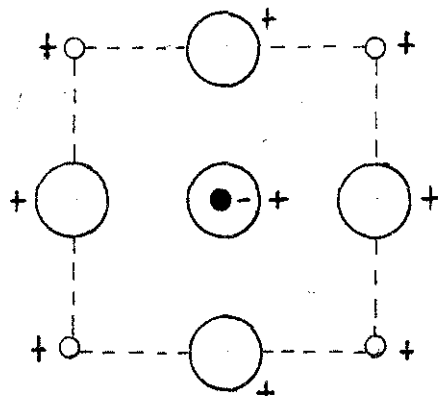


$A_1(TA)$

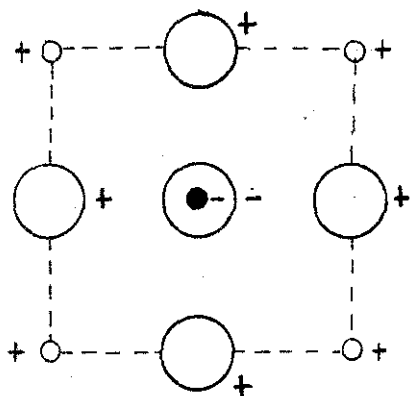
$\circ$ Pb $\bullet$ Ti $\bigcirc$ O



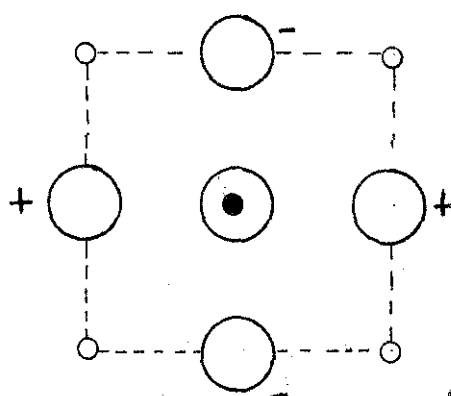
$A_1(TO_1)$



$A_1(TO_2)$



$A_1(TO_3)$



B_1



FIGURA IV.2

$E(TO_1)$ citados anteriormente, decrescem à medida que a temperatura é aumentada. Para temperaturas acima da temperatura de transição, esses dois modos devem se combinar em um modo F_{1u} triplamente degenerado. O modo $A_1(TO_1)$ pode ser considerado como o modo responsável pela mudança de estrutura do cristal na transição tetragonal-cúbica a 493°C .

Após a determinação dos parâmetros do modelo do íon rígido do PbTiO_3 podemos encontrar as frequências dos modos normais de vibração para vários vetores de onda $\vec{q}$. Neste trabalho encontramos as frequências dos modos de vibração para vetores de onda ao longo das direções $[q_x, 0, 0]$, $[0, 0, q_z]$, $[q_x, q_x, 0]$, $[0, q_x, q_z]$ e $[q_x, q_x, q_z]$. As componentes do vetor de onda receberam os valores 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 e 0.5. As frequências dos modos de vibração calculadas para as direções mencionadas são mostradas nas tabelas IV.6, IV.7, IV.8, IV.9 e IV.10. As figuras IV.3, IV.4, IV.5, IV.6 e IV.7 mostram as curvas de dispersão teóricas, para essas mesmas direções. As degenerescências dos vários ramos das curvas de dispersão estão de acordo com as relações de compatibilidade mostradas na tabela IV.11.

Os pontos mostrados nas figuras IV.3 e IV.4 correspondem a valores de frequências obtidos por espalhamento de neutrons (26). Como podemos verificar nessas figuras as curvas teóricas

TABELA IV.6

$q_x=0.0$ $q_y=0.0$ $q_z=0.0$		$q_x=0.1$ $q_y=0.0$ $q_z=0.0$		$q_x=0.2$ $q_y=0.0$ $q_z=0.0$		$q_x=0.3$ $q_y=0.0$ $q_z=0.0$		$q_x=0.4$ $q_y=0.0$ $q_z=0.0$		$q_x=0.5$ $q_y=0.0$ $q_z=0.0$	
MODO	FREQ	MODO	FREQ	MODO	FREQ	MODO	FREQ	MODO	FREQ	MODO	FREQ
A ₁	0	A'	28	A'	47	A'	58	A'	62	A ₁	64
E	0	A''	27	A''	44	A''	52	A''	56	B ₁	57
E	0	A'	34	A'	63	A'	85	A'	98	B ₂	102
E	97	A''	104	A''	122	A''	141	A''	153	A ₂	157
A ₁	119	A'	123	A'	133	A'	145	A'	152	B ₂	154
E	149	A'	154	A'	166	A'	181	A'	192	A ₁	196
E	259	A''	260	A''	263	A''	266	A''	267	A ₂	268
B ₁	263	A'	267	A'	281	A'	294	A'	295	B ₂	295
E	300	A'	300	A'	300	A'	311	A'	334	A ₁	338
A ₁	302	A'	305	A'	314	A'	326	A'	337	A ₁	350
E	305	A''	308	A''	317	A''	335	A''	360	B ₁	375
E	475	A'	477	A'	481	A'	486	A'	490	B ₂	481
E	553	A''	548	A''	531	A''	505	A''	477	A ₂	461
A ₁	578	A'	572	A'	555	A'	529	A'	504	B ₂	496
E	758	A'	757	A'	754	A'	751	A'	749	A ₁	748

TABELA IV.7

$q_x=0.0$ $q_y=0.0$ $q_z=0.0$		$q_x=0.0$ $q_y=0.0$ $q=0.1$		$q_x=0.0$ $q_y=0.0$ $q=0.2$		$q_x=0.0$ $q_y=0.0$ $q=0.3$		$q_x=0.0$ $q_y=0.0$ $q=0.4$		$q_x=0.0$ $q_y=0.0$ $q=0.5$	
MODO	FREQ	MODO	FREQ	MODO	FREQ	MODO	FREQ	MODO	FREQ	MODO	FREQ
E	0	E	23	E	38	E	46	E	49	E	50
E	97	E	104	E	122	E	143	E	158	E	163
E	553	E	549	E	536	E	517	E	499	E	491
E	305	E	309	E	318	E	332	E	348	E	355
E	259	E	258	E	256	E	254	E	252	E	252
E	0	E	23	E	38	E	46	E	49	E	50
E	97	E	104	E	122	E	143	E	158	E	163
E	553	E	549	E	536	E	517	E	499	E	491
E	259	E	258	E	256	E	254	E	252	E	252
E	305	E	309	E	318	E	332	E	348	E	355
A ₁	0	A ₁	30	A ₁	58	A ₁	80	A ₁	95	A ₁	100
A ₁	167	A ₁	167	A ₁	169	A ₁	171	A ₁	172	A ₁	173
A ₁	514	A ₁	515	A ₁	519	A ₁	524	A ₁	527	A ₁	529
A ₁	763	A ₁	763	A ₁	761	A ₁	759	A ₁	758	A ₁	757
B ₁	263	B ₁	265	B ₁	272	B ₁	279	B ₁	285	B ₁	288

TABELA IV.8

$q_x=0.0$ $q_y=0.0$ $q_z=0.0$		$q_x=0.1$ $q_y=0.1$ $q_z=0.0$		$q_x=0.2$ $q_y=0.2$ $q_z=0.0$		$q_x=0.3$ $q_y=0.3$ $q_z=0.0$		$q_x=0.4$ $q_y=0.4$ $q_z=0.0$		$q_x=0.5$ $q_y=0.5$ $q_z=0.0$	
MOD0	FREQ	MOD0	FREQ	MOD0	FREQ	MOD0	FREQ	MOD0	FREQ	MOD0	FREQ
A ₁	0	A'	38	A'	59	A'	63	A'	63	A ₁	64
E	0	A''	20	A''	38	A''	52	A''	61	A ₂	38
E	0	A'	55	A'	81	A'	80	A'	71	E	65
E	97	A''	100	A''	108	A''	110	A''	86	E	65
A ₁	119	A'	127	A'	156	A'	192	A'	214	E	220
E	149	A'	156	A'	180	A'	216	A'	253	B ₂	267
E	259	A''	254	A''	241	A''	220	A''	180	B ₁	161
B ₁	263	A''	272	A''	289	A''	254	A''	226	E	220
E	300	A'	300	A'	300	A'	302	A'	315	E	342
A ₁	301	A'	318	A'	366	A'	429	A'	424	B ₂	383
E	305	A''	303	A''	294	A''	317	A''	335	E	342
E	475	A'	487	A'	518	A'	482	A'	495	E	533
E	553	A''	546	A''	530	A''	524	A''	529	E	533
A ₁	578	A'	566	A'	532	A'	557	A'	587	B ₂	598
E	758	A'	750	A'	728	A'	693	A'	648	A ₁	618

TABELA IV.9

$q_x=0.0$ $q_y=0.0$ $q=0.0$		$q_x=0.0$ $q_y=0.1$ $q=0.1$		$q_x=0.0$ $q_y=0.2$ $q=0.2$		$q_x=0.0$ $q_y=0.3$ $q=0.3$		$q_x=0.0$ $q_y=0.4$ $q=0.4$		$q_x=0.0$ $q_y=0.5$ $q=0.5$	
MOD0	FREQ	MOD0	FREQ	MOD0	FREQ	MOD0	FREQ	MOD0	FREQ	MOD0	FREQ
A''	0	A''	34	A''	49	A''	53	A''	54	B ₁	53
A'	0	A'	14	A'	28	A'	40	A'	48	B ₂	51
A'	0	A'	55	A'	82	A'	78	A'	62	A ₁	52
A''	97	A''	111	A''	153	A''	202	A''	232	A ₂	238
A'	108	A'	113	A'	125	A'	139	A'	150	A ₁	148
A'	158	A'	162	A'	177	A'	195	A'	180	B ₂	167
A''	259	A''	259	A''	261	A''	269	A''	299	A ₂	338
A'	263	A'	267	A'	260	A'	238	A'	225	B ₂	224
A'	278	A'	278	A'	273	A'	259	A'	246	A ₁	243
A'	305	A'	312	A'	349	A'	410	A'	476	B ₂	511
A''	305	A''	311	A''	324	A''	340	A''	353	A ₂	359
A'	492	A'	501	A'	522	A'	529	A'	533	A ₁	543
A''	553	A''	543	A''	513	A''	469	A''	415	B ₁	371
A'	569	A'	564	A'	558	A'	575	A'	598	A ₁	603
A'	760	A'	752	A'	729	A'	690	A'	641	B ₂	610

TABELA IV.10

$q_x=0.0$ $q_y=0.0$ $q_z=0.0$		$q_x=0.1$ $q_y=0.1$ $q_z=0.1$		$q_x=0.2$ $q_y=0.2$ $q_z=0.2$		$q_x=0.3$ $q_y=0.3$ $q_z=0.3$		$q_x=0.4$ $q_y=0.4$ $q_z=0.4$		$q_x=0.5$ $q_y=0.5$ $q_z=0.5$	
MOD0	FREQ	MOD0	FREQ	MOD0	FREQ	MOD0	FREQ	MOD0	FREQ	MOD0	FREQ
A''	0	A''	29	A''	48	A''	62	A''	71	A ₂	33
A'	0	A'	29	A'	49	A'	59	A'	67	E	75
A'	0	A'	67	A'	78	A'	72	A'	81	A ₁	85
A''	97	A''	106	A''	122	A''	125	A''	97	E	75
A'	111	A'	120	A'	136	A'	148	A'	150	E	146
A'	155	A'	164	A'	212	A'	256	A'	220	B ₂	197
A''	259	A''	253	A''	234	A''	197	A''	158	E	146
A''	263	A''	268	A''	256	A''	226	A''	181	B ₁	160
A'	285	A'	297	A'	281	A'	276	A'	317	B ₂	336
A'	305	A'	320	A'	359	A'	370	A'	353	E	345
A''	305	A''	312	A''	346	A''	360	A''	349	E	345
A'	486	A'	505	A'	528	A'	531	A'	553	E	551
A''	553	A''	541	A''	514	A''	510	A''	537	E	551
A'	572	A'	562	A'	564	A'	615	A'	597	A ₁	590
A'	759	A'	745	A'	705	A'	653	A'	666	B ₂	681

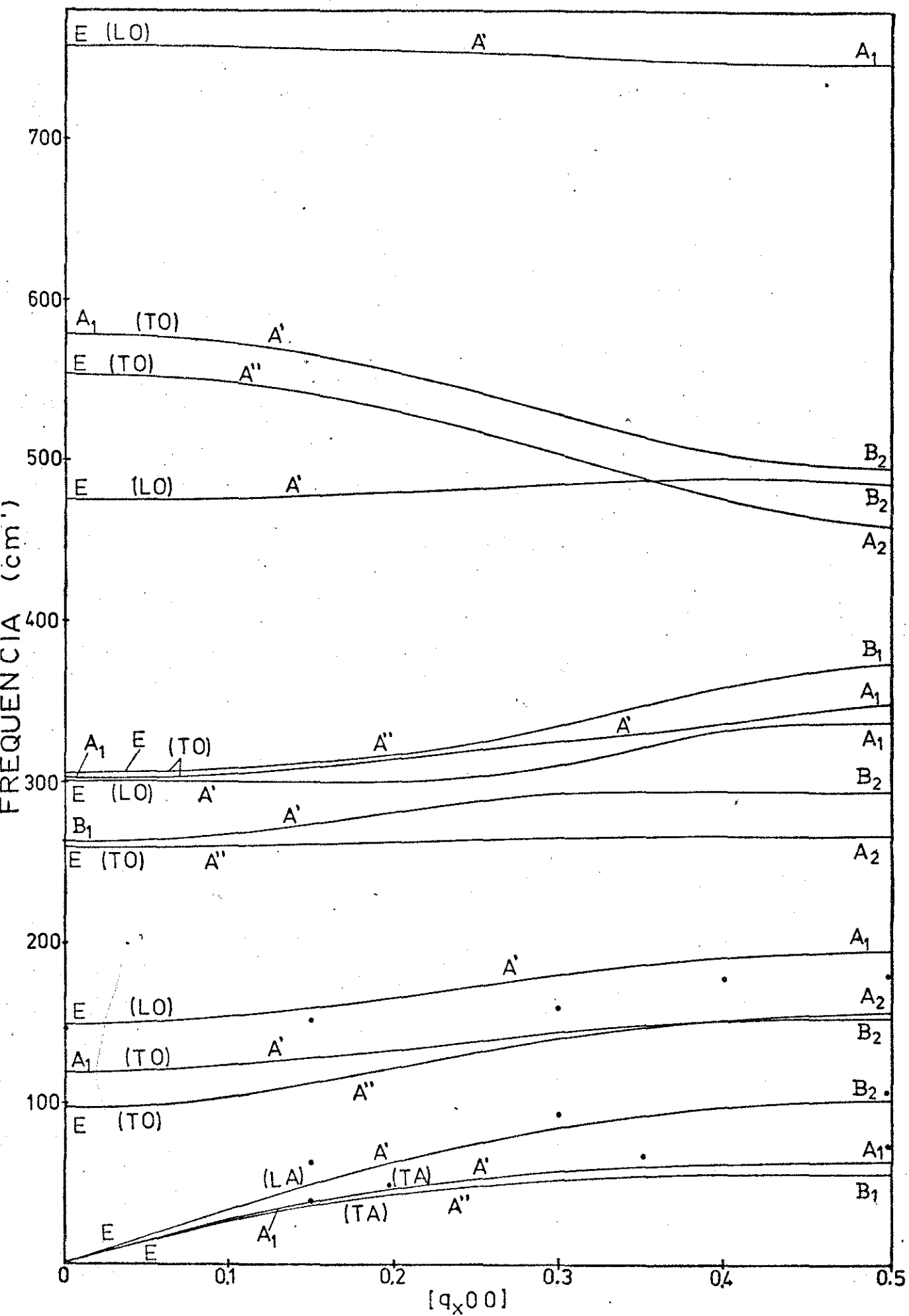


FIGURA IV.3

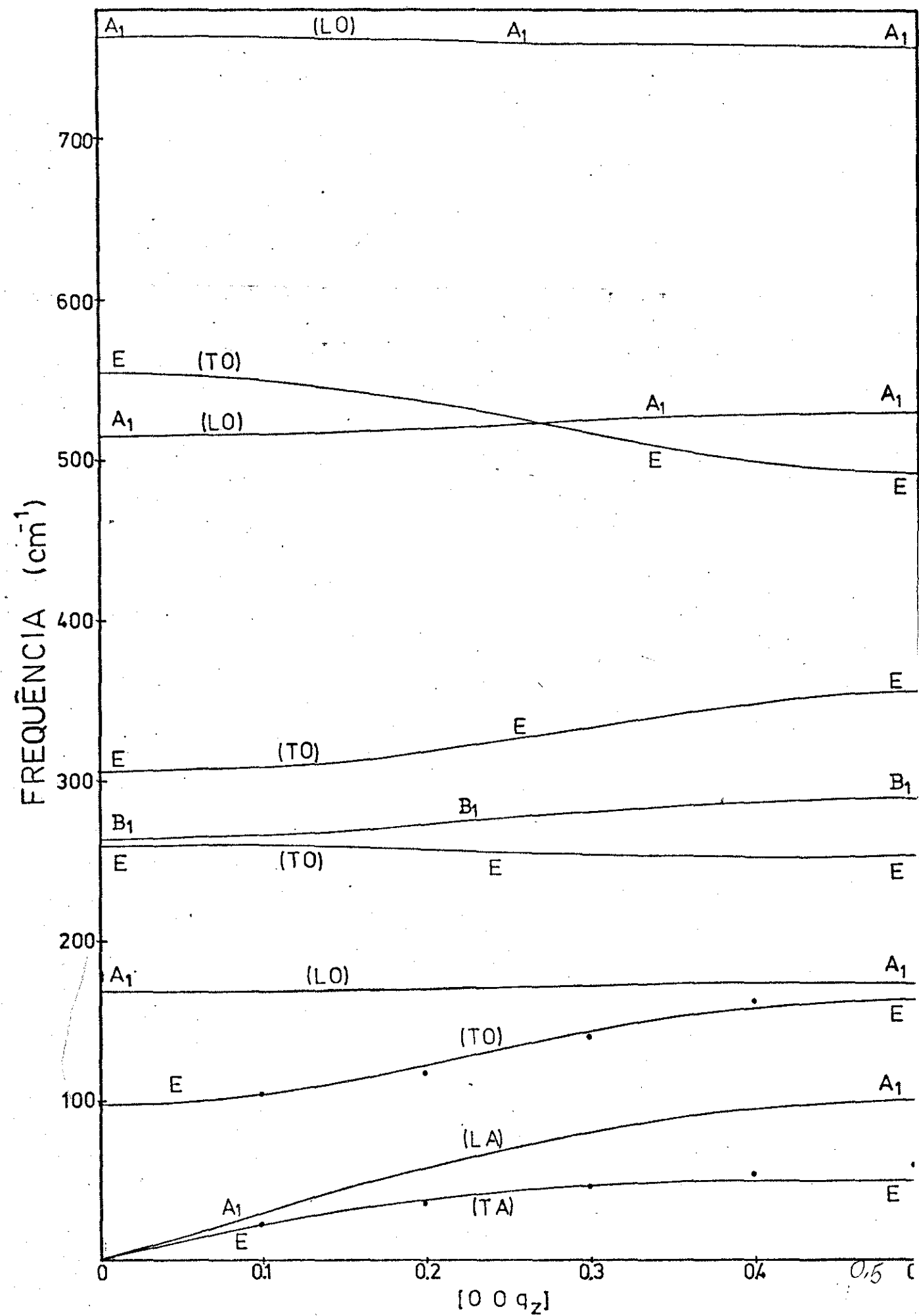


FIGURA IV.4

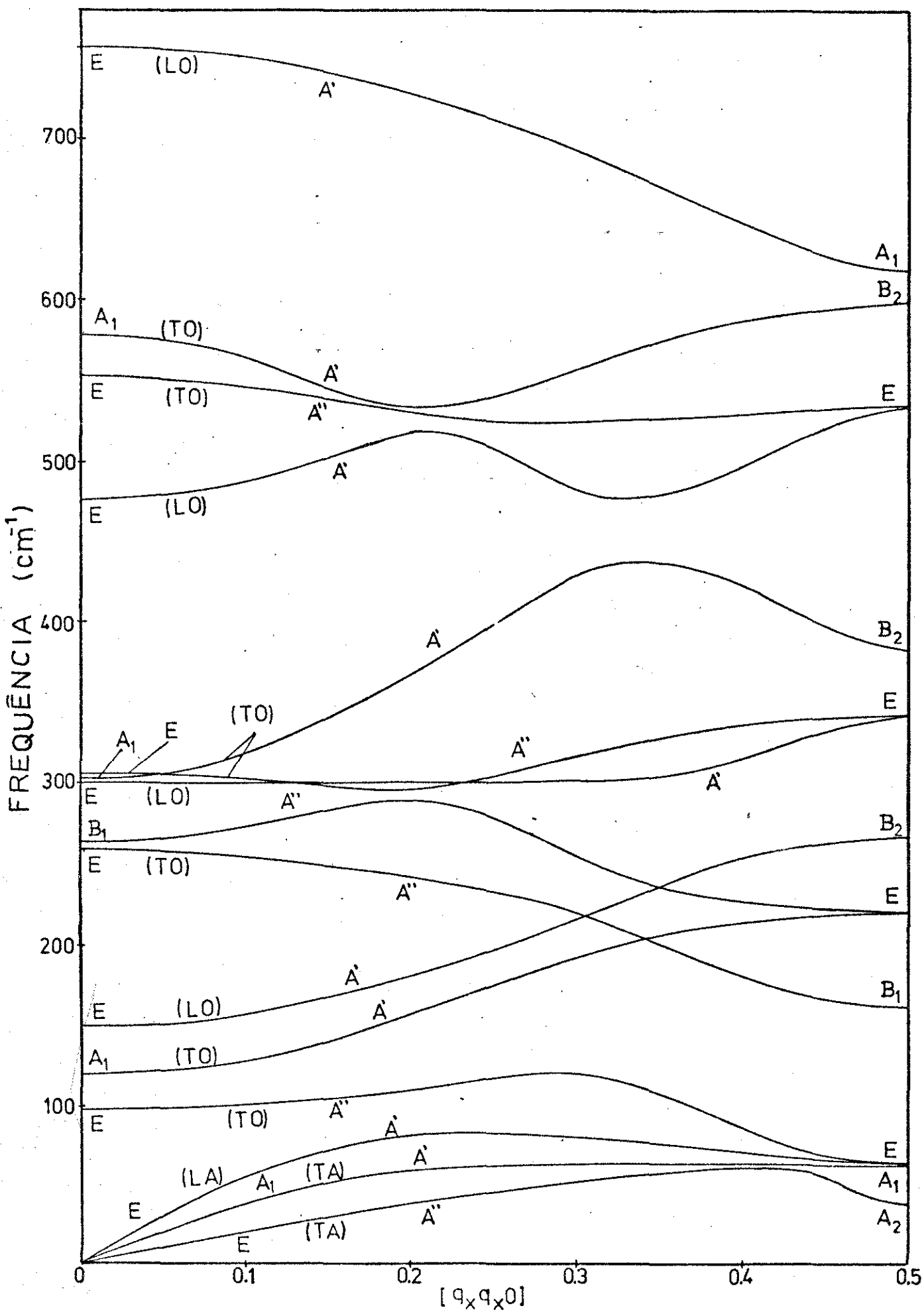


FIGURA IV.5

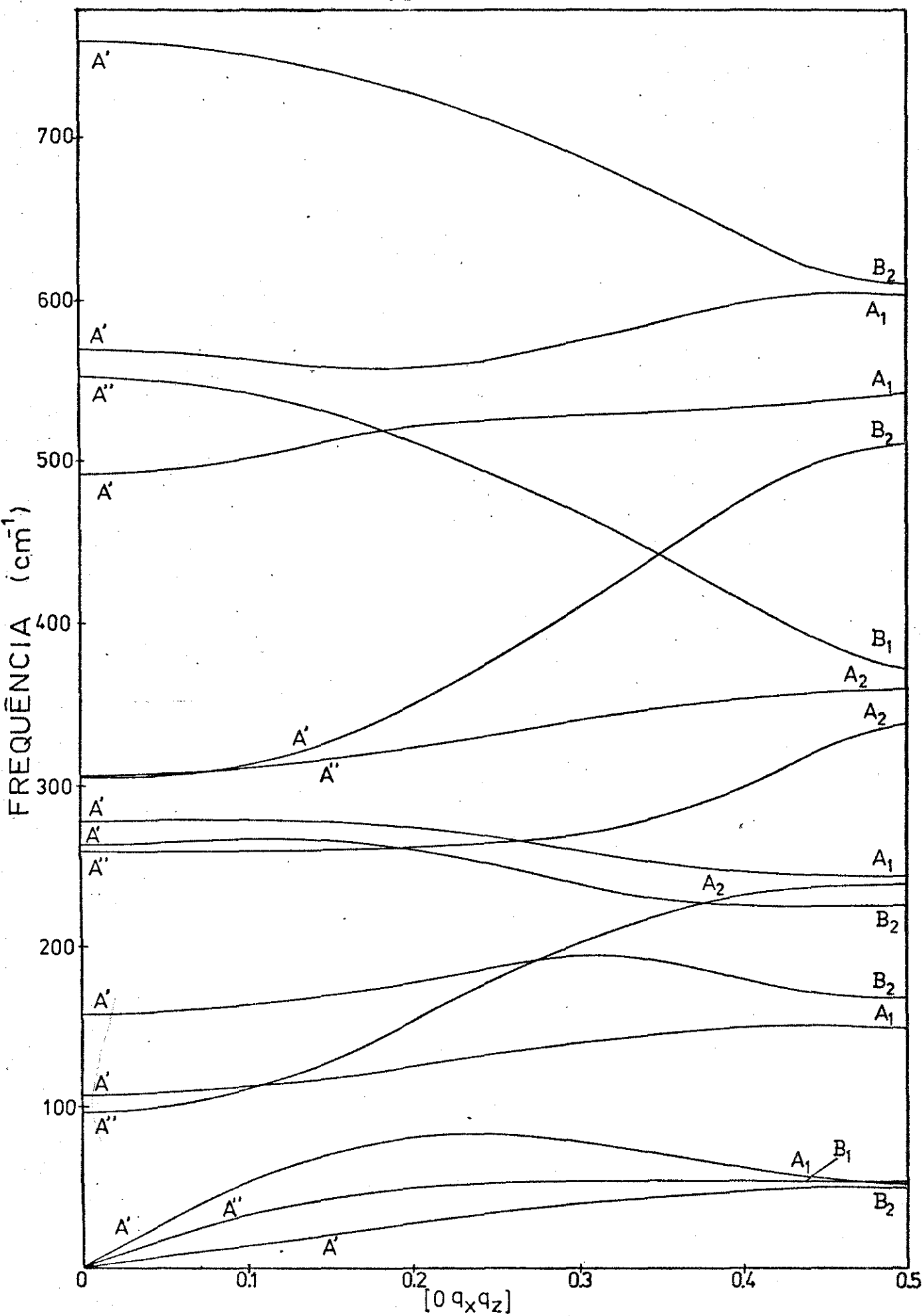


FIGURA IV.6

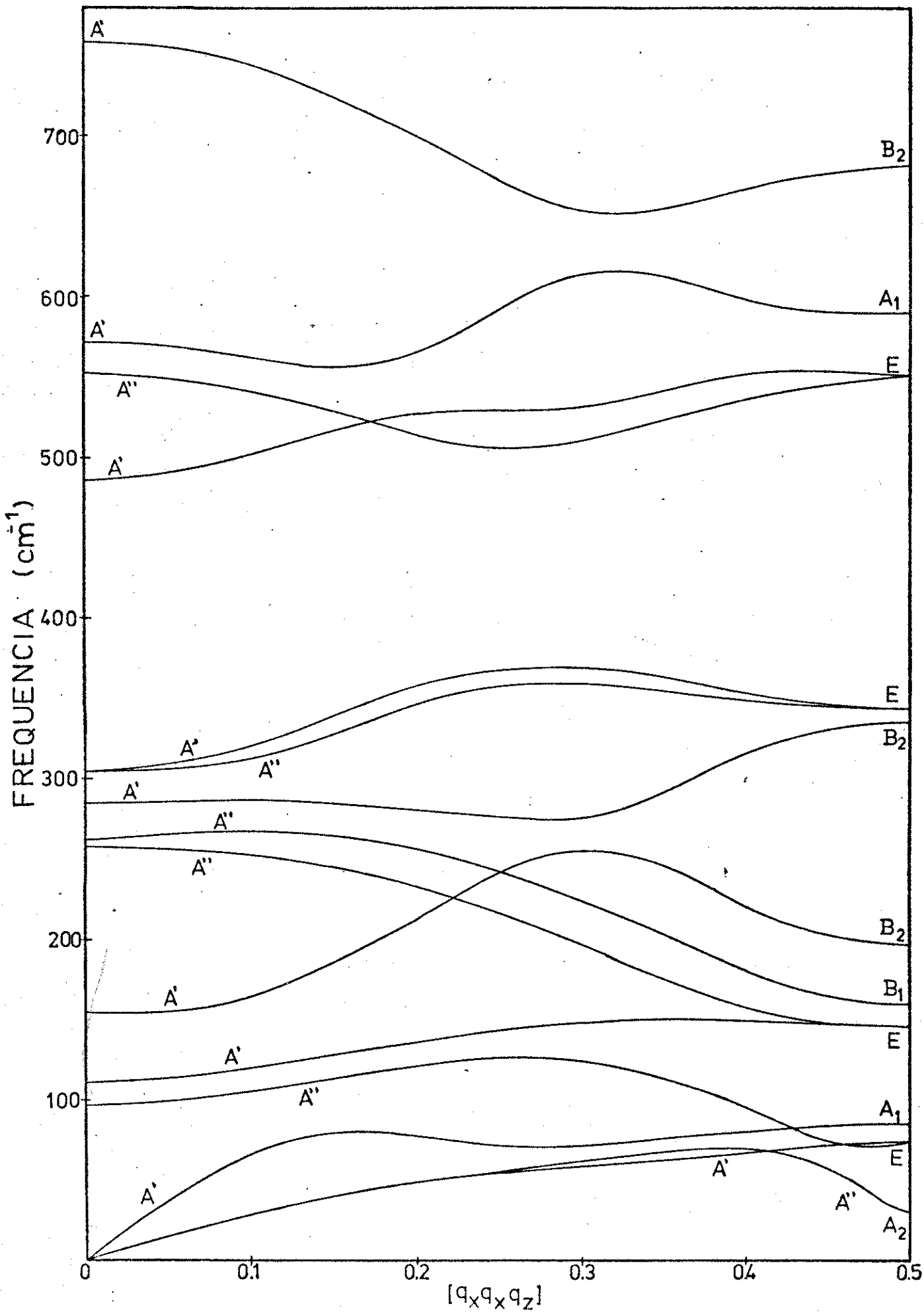


FIGURA IV.7

TABELA IV.11

SIMETRIA C_{4v}	SIMETRIA C_s	SIMETRIA C_{2v}
PONTO Γ	PONTO Δ	PONTO X
REPRESENTAÇÕES IRREDUTÍVEIS	REPRESENTAÇÕES IRREDUTÍVEIS	REPRESENTAÇÕES IRREDUTÍVEIS
A_1 A_2 B_1 B_2 E	A' A''	A_1 A_2 B_1 B_2

SIMETRIA C_{4v}	SIMETRIA C_s	SIMETRIA C_{4v}
PONTO Γ	PONTO Σ	PONTO M
REPRESENTAÇÕES IRREDUTÍVEIS	REPRESENTAÇÕES IRREDUTÍVEIS	REPRESENTAÇÕES IRREDUTÍVEIS
A_1 A_2 B_1 B_2 E	A' A''	A_1 A_2 B_1 B_2 E

estão em excelente concordância com os pontos obtidos por espalhamento de neutrons. As diferenças entre os pontos teóricos e os pontos calculados podem ser atribuídas ao fato de não incluirmos no modelo a polarizabilidade dos íons.

Os auto-vetores dos pontos de maior simetria dos extremos da zona de Brillouin são mostrados no apêndice III. Esses auto-vetores poderão ser úteis para o cálculo de fatores de estrutura em espalhamento de neutrons.

IV.3 - ESTUDO DA VARIAÇÃO DOS PARÂMETROS DO MODELO DO ÍON RÍGIDO DO PbTiO_3 COM A TEMPERATURA

Os cálculos efetuados na seção IV.2 foram baseados na aproximação harmônica (capítulo II) na qual a energia potencial é expandida até segunda ordem nos deslocamentos atômicos. Esta aproximação não prevê efeitos dependentes da temperatura para os cristais. Dentro dessa aproximação não existe expansão térmica do cristal e; as constantes elásticas, isotérmicas e adiabáticas são iguais e independentes da temperatura. Esses resultados não são confirmados pela experiência. Os cristais apresentam expansão térmica, as constantes elásticas, isotérmicas e adiabáticas são diferentes e dependem da pressão e temperatura. Estes fatos decorrem da existência de termos anarmônicos na energia potencial do cristal e indicam que a aproximação harmônica não é suficiente

para a descrição quantitativa das propriedades do cristal.

A influência da temperatura pode ser introduzida na teoria harmônica de maneira aproximada⁽⁸⁰⁾, permitindo que vários parâmetros do cristal variem com a temperatura. Essa hipótese já foi considerada por Cochran e Cowley^(4,48) no estudo da transição de fase do BaTiO_3 e SrTiO_3 respectivamente. Esse tipo de aproximação recebe o nome de aproximação "quase harmônica".

Para estudarmos a variação da frequência dos modos normais do PbTiO_3 com a temperatura, permitimos que os parâmetros da rede, a e c ; as constantes de força de curto alcance e as cargas efetivas dos íons variassem com a temperatura.

Medidas da variação da frequência dos fonons do PbTiO_3 com a temperatura foram realizadas por Burns e Scott⁽²³⁾. Medidas da variação com a temperatura dos parâmetros da rede a e c , foram realizadas por Shirane e Hoshino⁽⁶⁸⁾. Para temperaturas próximas à temperatura de transição ($\sim 493^\circ \text{C}$) os parâmetros da rede são dados por:

$$a = 3.942 \text{ \AA}$$

$$c = 4.011 \text{ \AA}$$

Os valores medidos das frequências dos fonons para a temperatura de transição são mostrados na tabela IV.12. Utilizando essas frequências e os parâmetros a e c mencionados, fize-

mos um novo ajuste de frequências, mantendo constantes os parâmetros n_1 , n_2 e n_3 (que admitimos independentes da temperatura). Os valores ajustados das frequências são mostrados na tabela IV.13, as constantes de força axialmente simétricas e as cargas iônicas são mostradas na tabela IV.14. Podemos observar, comparando as frequências medidas e calculadas que os resultados obtidos foram excelentes. Em geral, todas as frequências dos modos dipolares mudaram com a temperatura. A frequência do modo $E(TO_1)$ varia de 97 cm^{-1} para 52 cm^{-1} , enquanto a frequência do modo $A_1(TO_1)$ varia de 119 cm^{-1} para 77 cm^{-1} . Na fase cúbica, acima da transição, esses dois modos se juntam em um único modo F_{1u} , triplamente degenerado. Os auto-vetores do modo $A_1(TO_1)$, tabela IV.15, mostram que este modo pode ser considerado como responsável pela transição de fase.

Podemos concluir, observando a tabela IV.14, que as frequências medidas na temperatura de transição podem ser obtidas através de pequenas variações nos parâmetros. Este fato mostra que forças/anarmônicas pequenas são suficientes para explicar a variação das frequências com a temperatura e, que nenhum outro mecanismo de transição de fase entra na dinâmica dos fonons neste cristal. As maiores variações nos parâmetros $A_{KK'}$ ocorreram em A_{24} , A_{34} e A_{45} . As cargas iônicas sofreram variações em torno de 5%.

TABELA IV.12

MODO	FREQUÊNCIA MEDIDA (cm^{-1}) ($T \sim 23^\circ\text{C}$)	FREQUÊNCIA MEDIDA (cm^{-1}) ($T \sim 493^\circ\text{C}$)
E(TO)	88	54
E(TO)	220	178
E(TO)	505	490
E(TO)	289	289
E(LO)	128	118
E(LO)	439	445
E(LO)	723	665
E(LO)	289	289
A ₁ (TO)	147	62
A ₁ (TO)	359	289
A ₁ (TO)	646	545
A ₁ (LO)	189	163
A ₁ (LO)	465	445
A ₁ (LO)	796	725
B ₁	289	289

TABELA IV.13

MODO	FREQUÊNCIA MEDIDA (cm^{-1})	FREQUÊNCIA CALCULADA (cm^{-1})
E(TO)	54	52
E(TO)	178	207
E(TO)	490	535
E(TO)	289	269
E(LO)	118	135
E(LO)	445	467
E(LO)	665	719
E(LO)	289	261
A ₁ (TO)	62	77
A ₁ (TO)	289	277
A ₁ (TO)	545	529
A ₁ (LO)	163	156
A ₁ (LO)	445	494
A ₁ (LO)	725	715
B ₁	289	285

TABELA IV.14

PARÂMETROS	TEMPERATURA	
	AMBIENTE	TRANSIÇÃO
A ₁₃	19.254	16.868
A ₁₄	38.010	37.354
A' ₁₄	6.935	7.375
A ₂₃	192.800	196.525
A' ₂₃	48.893	49.838
A ₂₄	122.797	102.369
A ₃₄	4.852	3.903
A ₄₅	6.266	4.187
B ₁₃	- 2.623	- 3.370
B ₁₄	- 7.267	- 7.507
B' ₁₄	- 2.024	- 1.882
B ₂₃	- 25.097	- 32.024
B' ₂₃	- 0.491	- 1.973
B ₂₄	- 14.306	- 15.725
B ₃₄	- 1.384	- 0.931
B ₄₅	- 2.007	0.899
Z _{Pb}	1.695e	1.825e
Z _O	- 1.456e	- 1.433e
Z _{Ti}	2.673e	2.474e

TABELA IV.15

MODO	FREQÜEN CIA	AUTO-VETORES NORMALIZADOS					
		$\hat{i}_\infty k\rangle$	$ 1\rangle$	$ 2\rangle$	$ 3\rangle$	$ 4\rangle$	$ 5\rangle$
$E(TO_1)$	52	x	-0.534	0.340	0.437	0.407	0.489
		y	0	0	0	0	0
		z	0	0	0	0	0
$E(TO_2)$	207	x	0.147	-0.700	-0.227	0.348	0.561
		y	0	0	0	0	0
		z	0	0	0	0	0
$E(TO_3)$	269	x	-0.079	0.328	-0.674	0.616	-0.225
		y	0	0	0	0	0
		z	0	0	0	0	0
$E(TO_4)$	535	x	0.048	-0.357	0.499	0.528	-0.584
		y	0	0	0	0	0
		z	0	0	0	0	0
$E(LO_1)$	135	x	-0.538	0.726	0.392	0.184	0.067
		y	0	0	0	0	0
		z	0	0	0	0	0
$E(LO_2)$	261	x	-0.087	0.101	-0.663	0.732	0.068
		y	0	0	0	0	0
		z	0	0	0	0	0
$E(LO_3)$	467	x	-0.134	-0.041	-0.154	-0.239	0.948
		y	0	0	0	0	0
		z	0	0	0	0	0
$E(LO_4)$	719	x	-0.107	-0.549	0.573	0.564	0.197
		y	0	0	0	0	0
		z	0	0	0	0	0
$A_1(TO_1)$	77	x	0	0	0	0	0
		y	0	0	0	0	0
		z	-0.547	0.403	0.427	0.421	0.421
$A_1(TO_2)$	277	x	0	0	0	0	0
		y	0	0	0	0	0
		z	0.123	-0.772	0.584	0.153	0.153
$E_1(TO_3)$	529	x	0	0	0	0	0
		y	0	0	0	0	0
		z	-0.043	0.287	0.650	-0.496	-0.496

TABELA IV.15 (CONT)

MODO	FREQÜEN CIA	AUTO-VETORES NORMALIZADOS					
		$\hat{i}_\alpha K\rangle$	$ 1\rangle$	$ 2\rangle$	$ 3\rangle$	$ 4\rangle$	$ 5\rangle$
$A_1(LC_1)$	156	x	0	0	0	0	0
		y	0	0	0	0	0
		z	-0.541	0.729	0.125	0.280	0.280
$A_1(LC_2)$	494	x	0	0	0	0	0
		y	0	0	0	0	0
		z	0.098	0.036	-0.927	0.254	0.254
$A_1(LC_3)$	715	x	0	0	0	0	0
		y	0	0	0	0	0
		z	-0.114	-0.554	0.268	0.550	0.550
B_1	285	x	0	0	0	0	0
		y	0	0	0	0	0
		z	0	0	0	-0.707	0.707

Segundo o modelo do "fonon soft" a frequência dos modos $A_1(TO_1)$ e $E(TO_1)$ deveriam ser iguais a zero para a temperatura de transição. O fato das frequências desses modos serem diferentes na temperatura de transição indica uma transição de primeira ordem.

IV.4 - DINÂMICA DE REDE DO $BaTiO_3$

O $BaTiO_3$ à temperatura ambiente tem uma estrutura tetragonal pertencendo ao grupo espacial C_{4v}^1 . A célula primitiva do $BaTiO_3$ contém um íon de bário, um íon de titânio e tres íons de Oxigênio que são identificados através do índice k :

ÍONS	k
Ba : (0 0 0)	1
Ti : ($\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ u)	2
O : ($\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ v)	3
O : ($\frac{1}{2}$ 0 w)	4
O : (0 $\frac{1}{2}$ w)	5

onde $u = 0.513$, $v = -0.023$ e $w = 0.487$.

Os parâmetros da rede à temperatura ambiente são dados por $a = 3.992$ e $c = 4.036 \text{ \AA}$. A energia potencial da célula primitiva do $BaTiO_3$ é escrita da seguinte forma:

TABELA IV.16

$r_{KK'}$	$r_{KK'}$	$ r_{KK'} \text{ (Å)}$
r_{13}	$\sqrt{\frac{1}{2} a^2 + v^2 c^2}$	2.824
r'_{14}	$\sqrt{\frac{1}{4} a^2 + (w-1)^2 c^2}$	2.875
r_{14}	$\sqrt{\frac{1}{2} a^2 + w^2 c^2}$	2.801
r'_{23}	$(v - u)c$	2.163
r_{23}	$(1 + v + u)c$	1.872
r_{24}	$\sqrt{\frac{1}{4} a^2 + (w-u)^2 c^2}$	1.998
r'_{34}	$\sqrt{\frac{1}{4} a^2 + (w-v)^2 c^2}$	2.867
r_{34}	$\sqrt{\frac{1}{4} a^2 + (w-v-1)^2 c^2}$	2.809
r_{45}	$\frac{1}{\sqrt{2}} a$	2.822

$$\begin{aligned} \phi = & - \frac{\alpha_m e^2}{r_0} + 4\phi_{13}(r_{13}) + 4\phi_{14}(r_{14}) + 4\phi'_{14}(r'_{14}) + \\ & + \phi_{23}(r_{23}) + \phi'_{23}(r'_{23}) + 4\phi_{34}(r_{34}) + 4\phi_{24}(r_{24}) + \\ & + 4\phi'_{34}(r'_{34}) + 4\phi_{45}(r_{45}) \end{aligned} \quad (\text{IV.20})$$

Os r_{ij} que aparecem na equação IV.20 são mostrados na tabela IV.16. As condições de estabilidade para o BaTiO_3 fornecem o seguinte conjunto de equações:

$$\begin{aligned} 4vB_{13} + (v-u)B'_{23} + (1+v-u)B_{23} = 4(w-v)B'_{34} + 4(w-v-1)B_{34} + \\ + \frac{2v}{c^2} \frac{\partial \alpha_m}{\partial v} \end{aligned} \quad (\text{IV.21a})$$

$$\begin{aligned} 4(w-1)B'_{14} + 4(w-u)B_{24} = -4(w-v)B'_{34} - 4(w-v-1)B_{34} - 4wB_{14} + \\ + \frac{2v}{c^2} \frac{\partial \alpha_m}{\partial w} \end{aligned} \quad (\text{IV.21b})$$

$$-(v-u)B'_{23} - (1+v-u)B_{23} - 4(w-u)B_{24} = \frac{2v}{c^2} \frac{\partial \alpha_m}{\partial u} \quad (\text{IV.21c})$$

$$\begin{aligned} 4v^2B_{13} + 4(w-1)^2B'_{14} + (v-u)B'_{23} + (1+v-u)^2B_{23} + 4(w-u)^2B_{24} = \\ = -4w^2B_{14} - 4(w-v)^2B'_{34} - 4(w-v-1)^2B_{34} + \\ + \frac{2v}{c} \frac{\partial \alpha_m}{\partial c} \end{aligned} \quad (\text{IV.21d})$$

$$2B_{13} + B'_{14} + B_{24} = -B_{14} - B_{34} - B'_{34} - 2B_{45} + \frac{2v}{a} \frac{\partial \alpha_m}{\partial a} \quad (\text{IV.21e})$$

A solução do sistema de equações IV.21 nos fornece os valores dos parâmetros B_{13} , B'_{14} , B'_{23} , B_{23} e B_{24} . Como no caso do PbTiO_3 , os restantes parâmetros devem ser calculados pelo método de mínimos quadrados não linear.

Procedendo de maneira análoga ao PbTiO_3 realizamos um ajuste das frequências dos modos do centro da zona de Brillouin do BaTiO_3 . Os parâmetros determinados pelo método de mínimos quadrados não linear foram n_1 , n_2 , A_{14} , A_{23} , A_{34} , B_{14} , B_{34} , B'_{34} , B_{45} , Z_{Ba} e Z_0 . Os parâmetros n_1 e n_2 são equivalentes aos parâmetros n_1 e n_2 mencionados para o PbTiO_3 . Como no caso do PbTiO_3 o parâmetro n_3 foi mantido constante e com valor igual a 7. Os valores experimentais dessas frequências foram obtidos das referências (11) e (15). Não tentamos ajustar as frequências dos modos de pontos fora do centro da zona de Brillouin do BaTiO_3 porque os modos de baixa frequência deste cristal são fortemente amortecidos, o que dificulta a obtenção do valor da frequência observada. Os valores das constantes de força $A_{\text{KK'}}$ e $B_{\text{KK'}}$ obtidos são apresentados na tabela IV.17. Como no caso do PbTiO_3 , as constantes de força diminuem à medida em que a distância entre os íons aumenta e, as interações de maior intensidade ocorrem entre os íons titânio e oxigênio. As constantes de

TABELA IV.17

$r_{KK'}$	$A_{KK'}$	$B_{KK'}$
r_{13}	26.483	-3.563
r_{14}	28.279	-0.821
r'_{14}	22.854	-0.126
r_{23}	148.399	-42.990
r'_{23}	74.038	-24.917
r_{24}	109.759	-20.599
r_{34}	5.436	-0.958
r'_{34}	4.616	-0.460
r_{45}	5.239	-2.672
$Z_{Ba}=1.582e$, $Z_{Ti}=2.678e$, $Z_O=-1.420e$		

força A_{23} , A'_{23} e A_{24} são da mesma ordem no PbTiO_3 e no BaTiO_3 . As cargas iônicas obtidas para o BaTiO_3 são compatíveis com os valores obtidos para o PbTiO_3 .

Os valores experimentais das frequências e os valores calculados das mesmas são mostrados na tabela IV.18. Podemos ver nessa tabela que os resultados obtidos para o BaTiO_3 são excelentes. A maior diferença entre a frequência medida e a frequência ajustada ocorre no modo $A_1(\text{TO}_2)$ de frequência 267cm^{-1} . O valor calculado desta frequência é 193cm^{-1} . As diferenças entre as frequências calculados e as frequências medidas podem ser atribuídas ao fato de não estarmos considerando a polarizabilidade dos íons.

Os auto-vetores dos modos do centro da zona de Brillouin do BaTiO_3 são mostrados na tabela IV.19. Através desses auto-vetores podemos representar graficamente os modos normais do BaTiO_3 . As representações gráficas dos modos B_1 , $E(\text{TO})$ e $A_1(\text{TO})$ são mostradas nas figuras IV.8 e IV.9.

É interessante comparar os modos $E(\text{TO}_1)$ do BaTiO_3 e PbTiO_3 . O modo $E(\text{TO}_1)$ do BaTiO_3 é semelhante ao modo proposto por Slater⁽⁸¹⁾ para explicar a transição cúbica-tetragonal do BaTiO_3 . O modo proposto por Slater consiste na vibração do íon titânio contra o octaedro de oxigênios que se comporta como um corpo rígido. O modo obtido neste trabalho preve o movimen-

TABELA IV.18

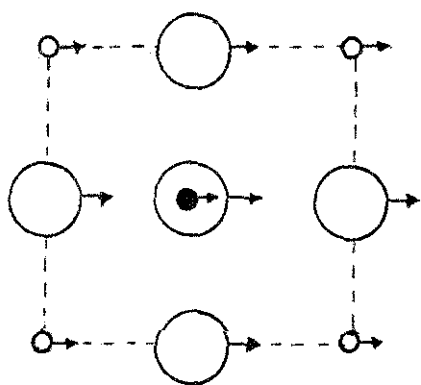
MODO	FREQUÊNCIA MEDIDA (cm^{-1})	FREQUÊNCIA CALCULADA (cm^{-1})
$E(TO_1)$	38	39
$E(TO_2)$	180	196
$E(TO_3)$	308	320
$E(TO_4)$	489	514
$E(LO_1)$	180	182
$E(LO_2)$	308	308
$E(LO_3)$	466	462
$E(LO_4)$	722	699
$A_1(TO_1)$	178	155
$A_1(TO_2)$	267	193
$A_1(TO_3)$	512	554
$A_1(LO_1)$	189	193
$A_1(LO_2)$	473	466
$A_1(LO_3)$	740	729
B_1	308	282

TABELA IV.19

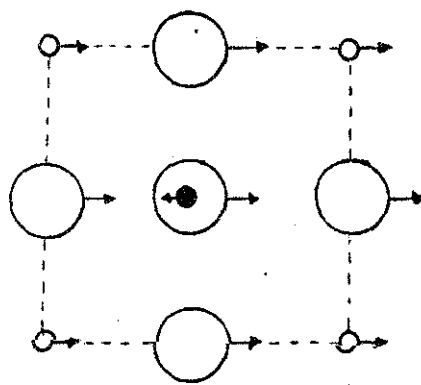
MODO	FREQUÊN CIA	AUTO-VETORES NORMALIZADOS					
		$i_{\alpha} k\rangle$	$ 1\rangle$	$ 2\rangle$	$ 3\rangle$	$ 4\rangle$	$ 5\rangle$
$E(TO_1)$	39	x	0.036	-0.671	0.406	0.031	0.617
		y	0	0	0	0	0
		z	0	0	0	0	0
$E(TO_2)$	196	x	0.639	-0.509	-0.399	-0.275	-0.313
		y	0	0	0	0	0
		z	0	0	0	0	0
$E(TO_3)$	320	x	-0.050	-0.109	-0.642	0.705	0.272
		y	0	0	0	0	0
		z	0	0	0	0	0
$E(TO_4)$	519	x	0.015	-0.269	0.439	0.590	-0.614
		y	0	0	0	0	0
		z	0	0	0	0	0
$E(LO_1)$	182	x	-0.597	0.728	0.173	0.286	0.031
		y	0	0	0	0	0
		z	0	0	0	0	0
$E(LO_2)$	308	x	0.062	-0.016	-0.767	0.637	-0.024
		y	0	0	0	0	0
		z	0	0	0	0	0
$E(LO_3)$	462	x	-0.157	-0.040	-0.209	-0.201	0.942
		y	0	0	0	0	0
		z	0	0	0	0	0
$E(LO_4)$	699	x	-0.159	-0.512	0.518	0.634	0.201
		y	0	0	0	0	0
		z	0	0	0	0	0
$A_1(TO_1)$	155	x	0	0	0	0	0
		y	0	0	0	0	0
		z	-0.222	-0.410	0.784	0.288	0.288
$A_1(TO_2)$	193	x	0	0	0	0	0
		y	0	0	0	0	0
		z	-0.601	0.733	0.049	0.221	0.221
$A_1(TO_3)$	554	x	0	0	0	0	0
		y	0	0	0	0	0
		z	-0.006	-0.297	-0.560	0.546	0.546

TABELA IV.19(CONT)

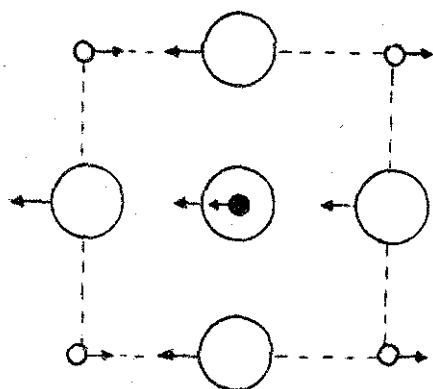
MODO	FREQÜEN CIA	AUTO-VETORES NORMALIZADOS					
		$\begin{matrix} k\rangle \\ i_k \end{matrix}$	$ 1\rangle$	$ 2\rangle$	$ 3\rangle$	$ 4\rangle$	$ 5\rangle$
$A_1(LO_1)$	193	x	0	0	0	0	0
		y	0	0	0	0	0
		z	-0.610	0.715	0.084	0.233	0.233
$A_1(LO_2)$	466	x	0	0	0	0	0
		y	0	0	0	0	0
		z	-0.135	-0.109	0.950	-0.182	-0.182
$A_1(LO_3)$	729	x	0	0	0	0	0
		y	0	0	0	0	0
		z	-0.142	-0.520	0.144	0.586	0.586
B_1	282	x	0	0	0	0	0
		y	0	0	0	0	0
		z	0	0	0	-0.707	0.707



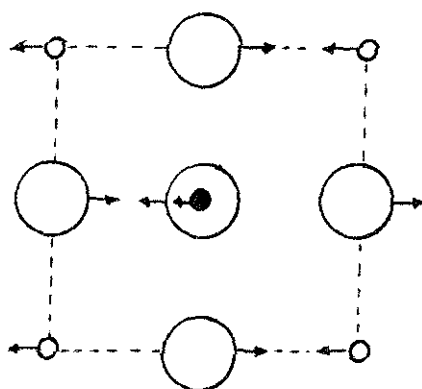
$E(TA)$



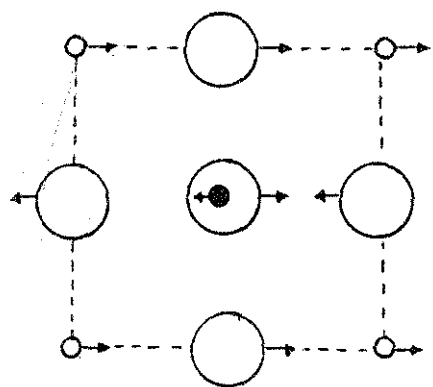
$E(TO_1)$



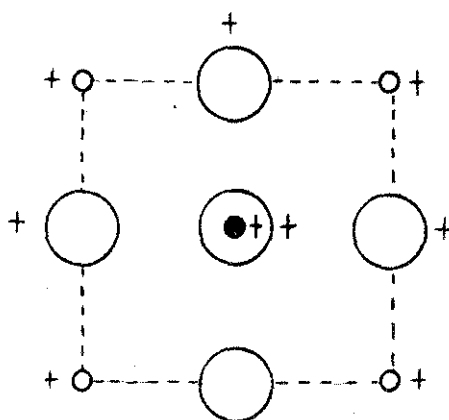
$E(TO_2)$



$E(TO_3)$



$E(TO_4)$



$A_1(TA)$

○ Ba ● Ti ○ 0

FIGURA IV.8

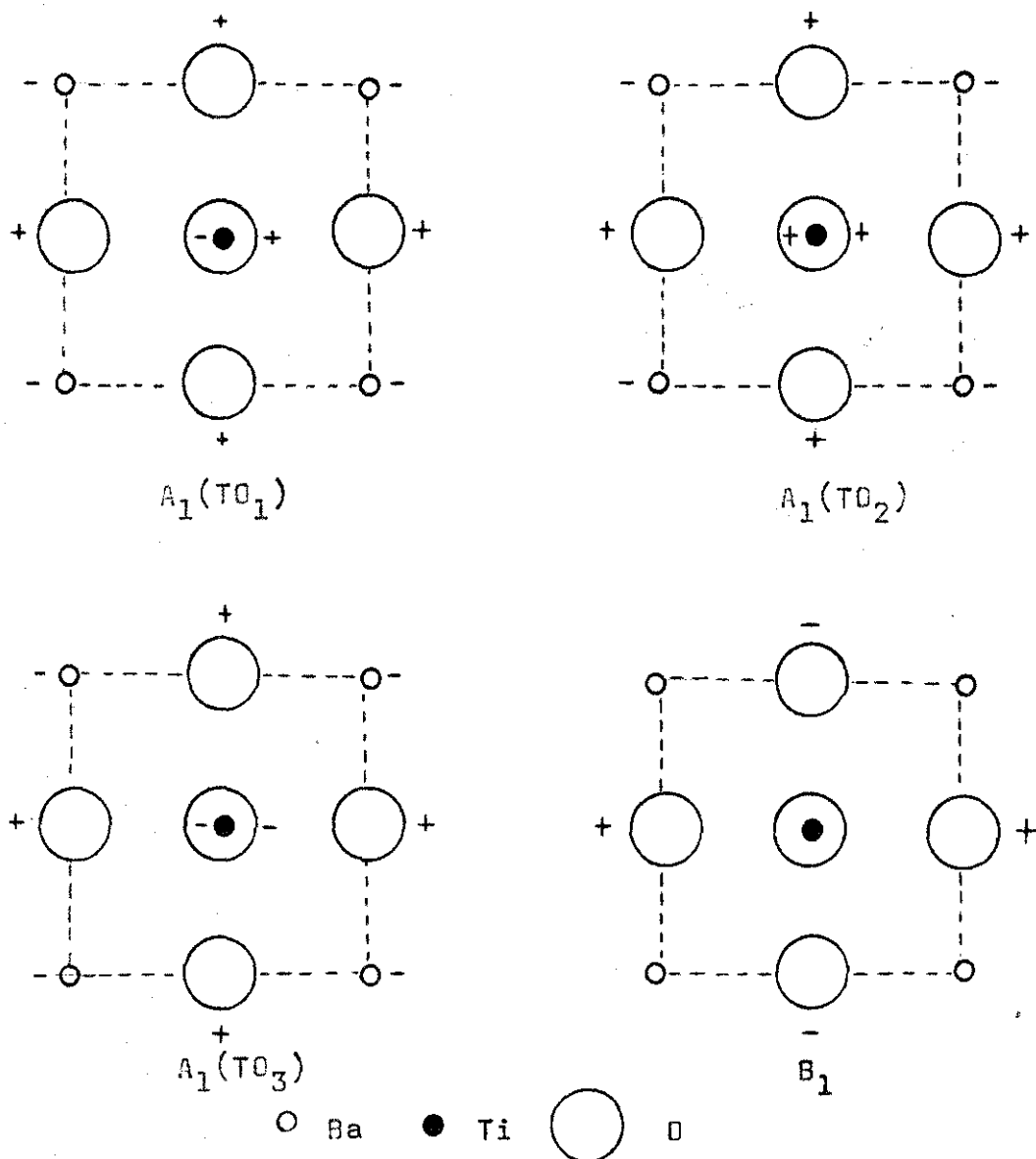


FIGURA IV.9

to do bário no mesmo sentido que os oxigênios.

O modo $E(TO_1)$ do $PbTiO_3$ é semelhante ao modo prop
to por Last⁽⁸²⁾ para explicar a transição cúbica-tetragonal do
 $BaTiO_3$. O modo proposto por Last consiste na vibração do cátion
contra o titânio e os oxigênios que se comportam como um corpo
rígido.

IV.5 - DISPERSÃO OBLÍQUA DE FONONS

Estudos da variação de frequência dos fonons dipolares
com a direção do vetor de onda foram realizados por Merten e por
Loudon⁽⁸³⁻⁸⁴⁾. De acordo com Loudon a variação da frequência des
ses fonons com a direção pode ser atribuída às forças de anisotro
pia e, à forças Coulombianas. Isto significa que a equação se-
cular no formalismo de dinâmica de redes para $\vec{q} \sim 0$ muda dependen
do da direção em que o vetor de onda esta aproximando o limite
zero. A discussão apresentada por Loudon para um cristal sim-
ples (com dois íons na célula primitiva) abriu o ramo de estudos
dos "fonons oblíquos". Dois casos foram discutidos em detalhes:
a) As forças de anisotropia estão dominando as forças eletrostá-
ticas:

$$|\nu(A_{TO}) - \nu(E_{TO})| \gg \nu(A_{LO}) - \nu(A_{TO}) \quad (IV.22)$$

e

$$|\nu(A_{TO}) - \nu(E_{TO})| \gg (\nu(E_{LO}) - \nu(E_{TO})) \quad (IV.23)$$

Neste caso são válidas as relações:

$$\nu^2 = \nu^2(A_{TO})^2 \sin^2\theta + \nu^2(A_{LO}) \cos^2\theta \quad (IV.24)$$

$$\nu^2 = \nu^2(E_{TO}) \cos^2\theta + \nu^2(E_{LO}) \sin^2\theta \quad (IV.25)$$

onde θ é o ângulo entre o eixo c e o vetor de onda do fonon.

b) As forças eletrostáticas dominam as forças de anisotropia.

$$|\nu(E_{TO}) - \nu(A_{TO})| \ll \nu(E_{LO}) - \nu(E_{TO}) \quad (IV.26)$$

e

$$|\nu(E_{LO}) - \nu(A_{LO})| \ll \nu(A_{LO}) - \nu(A_{TO}) \quad (IV.27)$$

Neste caso são válidas as relações:

$$\nu^2 = \nu^2(A_{TO}) \sin^2\theta + \nu^2(E_{TO}) \cos^2\theta \quad (IV.28)$$

$$\nu^2 = \nu^2(A_{LO}) \cos^2\theta + \nu^2(E_{LO}) \sin^2\theta \quad (IV.29)$$

As equações mencionadas são válidas para o caso de cristais diatômicos uniaxiais. Vamos verificar a validade das equações mencionadas para o $PbTiO_3$ e $BaTiO_3$. Podemos ver na tabela IV.5 que as relações IV.26 e IV.27 são válidas para o caso do $PbTiO_3$, indicando que a diferença entre as frequências dos fonons são pouco afetadas pela anisotropia do cristal. Podemos então utilizar as equações IV.28 e IV.29 para determinar as frequências dos fonons para valores arbitrários do ângulo θ . Na tabela IV.20 são mostradas as frequências

dos fonons calculados pelo método de dinâmica de redes (ν_D), pela fórmula de Loudon (ν_L) e valores experimentais (ν_E) para $\theta = 45^\circ$ ⁽²⁴⁾. As curvas de dispersão oblíqua de fonons para o PbTiO_3 são mostradas na figura (IV.10). Os pontos indicados nesta figura para $\theta = 45^\circ$, indicam valores experimentais das frequências.

Podemos concluir que as fórmulas de Loudon podem ser aplicadas ao PbTiO_3 com exceção da região em torno de 300 cm^{-1} onde existem vários fonons. Podemos notar na figura IV.11 que existe o cruzamento de dois fonons de mesma simetria. Este fato ocorreu porque o modo B_1 , que não tem caráter polar, não apresenta variação de frequência com o ângulo θ . As diferenças entre os valores calculados e os valores medidos para $\theta = 45^\circ$ podem ser atribuídas, como já foi mencionado, ao fato de não estarmos considerando a polarizabilidade dos íons nos cálculos.

O BaTiO_3 apresenta resultados bastante semelhantes ao PbTiO_3 . As curvas de dispersão oblíqua de fonons para este cristal são apresentadas na figura IV.11.

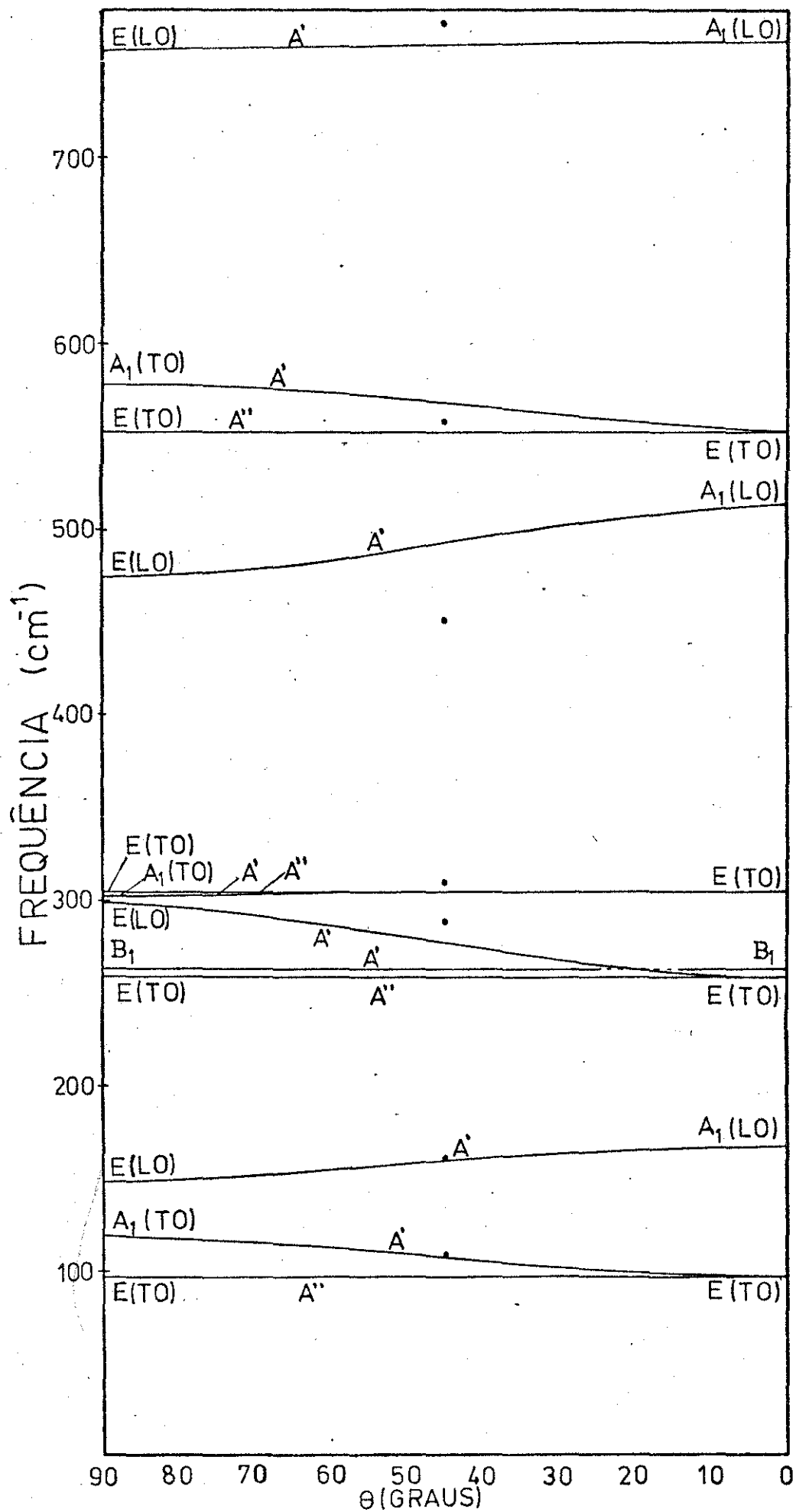


FIGURA IV.10

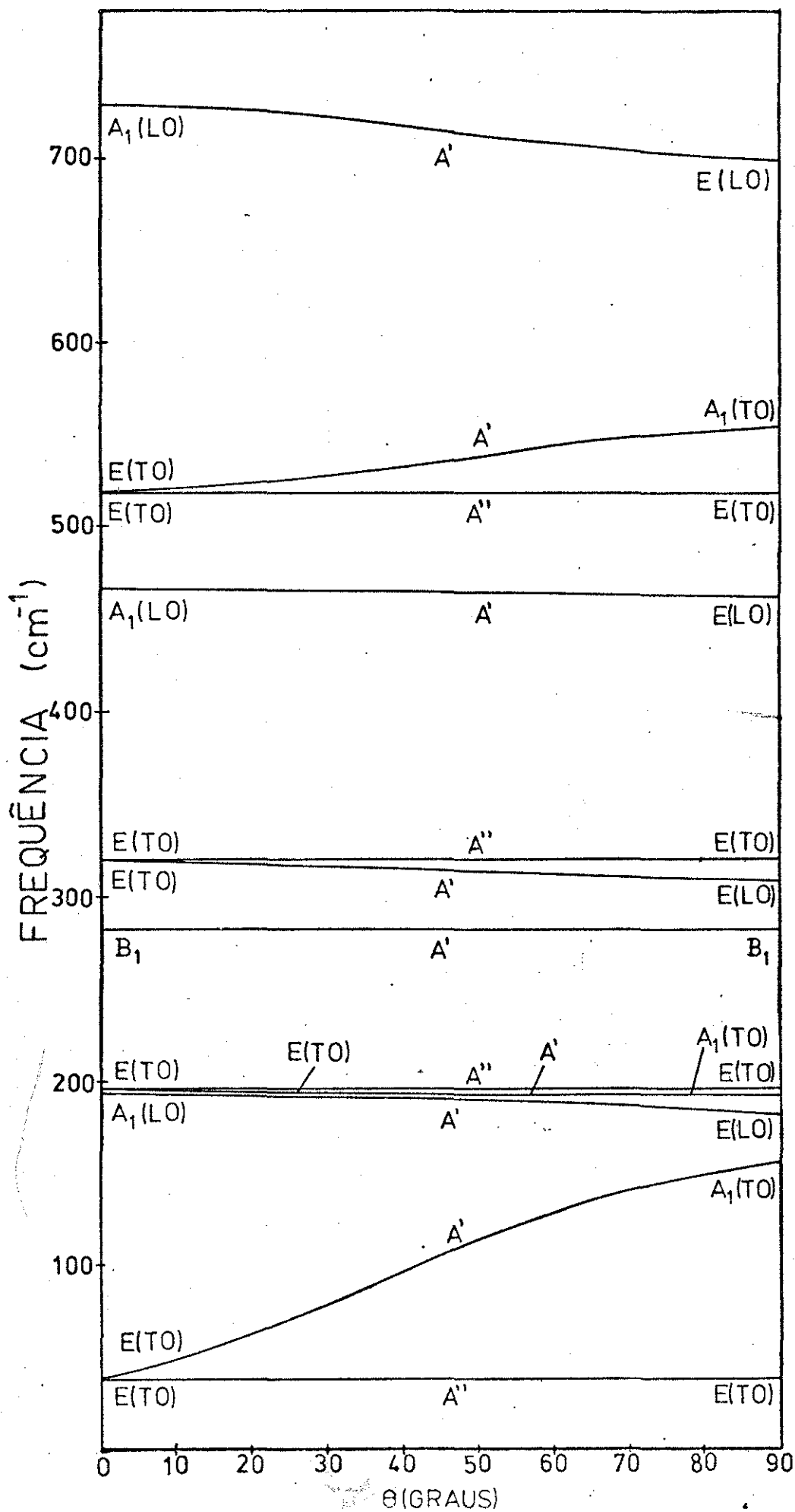


TABELA IV.20

e	90°	65°	45°	28°	0°
MODO	E(TO)	A''	A''	A''	E(TO)
ν_D	97.0	97.0	97.0	97.0	97.0
ν_L	-	-	-	-	-
ν_E	-	-	-	-	-
MODO	A ₁ (TO)	A'	A'	A'	E(TO)
ν_D	119.0	114.0	108.0	101.0	97.0
ν_L	119.0	115.4	109.3	102.2	97.0
ν_E	-	-	109.0	-	-
MODO	E(LO)	A'	A'	A'	A ₁ (LO)
ν_D	149.0	153.0	158.0	163.0	167.0
ν_L	149.0	152.4	157.6	163.2	167.0
ν_E	-	-	161.0	-	-
MODO	E(TO)	A''	A''	A''	E(TO)
ν_D	259.0	259.0	259.0	259.0	259.0
ν_L	-	-	-	-	-
ν_E	-	-	-	-	-
MODO	B ₁	A'	A'	A'	B ₁
ν_D	263.0	263.0	263.0	263.0	263.0
ν_L	-	-	-	-	-
ν_E	-	-	-	-	-
MODO	E(LO)	A'	A'	A'	E(TO)
ν_D	300.0	290.0	278.0	267.0	259.0
ν_L	-	-	-	-	-
ν_E	-	-	289.0	-	-

TABELA IV.20(CONT)

θ	90°	65°	45°	28°	0°
MOD0	$A_1(T0)$	A'	A'	A'	$E(T0)$
ν_D	301.0	304.0	305.0	305.0	305.0
ν_L	301.0	301.7	302.9	304.1	305.0
ν_E	-	-	310.0	-	-
MOD0	$E(T0)$	A''	A''	A''	$E(T0)$
ν_D	305.0	305.0	305.0	305.0	305.0
ν_L	-	-	-	-	-
ν_E	-	-	-	-	-
MOD0	$E(L0)$	A'	A'	A'	$A_1(L0)$
ν_D	475.0	481.0	492.0	504.0	514.0
ν_L	475.0	482.2	493.5	505.6	514.0
ν_E	-	-	451.0	-	-
MOD0	$E(T0)$	A''	A''	A''	$E(T0)$
ν_D	553.0	553.0	553.0	553.0	553.0
ν_L	-	-	-	-	-
ν_E	-	-	-	-	-
MOD0	$A_1(T0)$	A'	A'	A'	$E(T0)$
ν_D	578.0	575.0	569.0	561.0	553.0
ν_L	578.0	573.6	566.5	558.6	553.0
ν_E	-	-	559.0	-	-
MOD0	$E(L0)$	A'	A'	A'	$A_1(L0)$
ν_D	758.0	759.0	760.0	762.0	763.0
ν_L	758.0	758.9	760.3	761.9	763.0
ν_E	-	-	773.0	-	-

IV.6 - ESTUDOS DAS PROPRIEDADES ELÁSTICAS E PIEZOELÉTRICAS DO PbTiO₃ e BaTiO₃

As constantes elásticas do PbTiO₃ e BaTiO₃ podem ser obtidas através das equações que descrevem a propagação de uma onda acústica em um meio piezoelétrico (capítulo II, seção 7). Conforme é mencionada naquela seção podemos levar em conta o efeito piezoelétrico resolvendo somente a equação da onda acústica, considerando as constantes elásticas modificadas pelo tensor piezoelétrico (equação II.57a). Desta forma o determinante (II.63) pode ser escrito como:

$$\det \begin{bmatrix} (c'_{1111} - \rho \frac{v^2}{q^2}) & c'_{1112} & c'_{1113} \\ c'_{1211} & (c'_{1212} - \rho \frac{v^2}{q^2}) & c'_{1213} \\ c'_{1311} & c'_{1312} & (c'_{1313} - \rho \frac{v^2}{q^2}) \end{bmatrix} = 0 \quad (\text{IV.30})$$

$$\text{onde } c'_{1ilk} = c_{1ilk} + \frac{e_{1li} e_{1lk}}{\epsilon_{11}} \quad (\text{IV.31})$$

e v é a frequência medida em Hz . A equação IV.30 é válida para ondas com vetor $\vec{q}$ na direção $[1 \ 0 \ 0]$ (seção II.7). Os índices 1, 2, 3 se referem à base ortogonal $\hat{x}_1, \hat{x}_2, \hat{x}_3$.

O tensor e_{ijk} é simétrico sobre os dois últimos índices

ces, isto é, $e_{ijk} = e_{ikj}$. Este fato permite que a notação matricial seja usada para este tensor. Para cristais de simetria C_{4v} essa matriz tem a seguinte forma (57):

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 \\ 0 & 0 & e_{15} & 0 & 0 \\ e_{31} & e_{31} & e_{33} & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (\text{IV.32})$$

A matriz de constantes elásticas e a matriz dielétrica são dadas por:

$$\begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{13} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{66} \end{bmatrix} \quad (\text{IV.33})$$

$$\begin{bmatrix} \epsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{33} \end{bmatrix} \quad (\text{IV.34})$$

Os e_{mh} , que também recebem o nome de constantes piezoelétricas se relacionam aos módulos piezoelétricos d_{mh} através da relação (57):

$$e_{mh} = \sum_i^6 d_{mi} c_{ih} \quad (IV.35)$$

Consideremos a solução da equação (IV.30) para diversas direções de propagação da onda acústica:

$$a) \vec{q} = \left[\frac{qx}{a}, 0, 0 \right]$$

Neste caso, considerando a forma das matrizes de constantes elásticas e da matriz de constantes piezoelétricas podemos escrever a equação IV.30 da seguinte forma:

$$\det \begin{bmatrix} (c_{11} - \rho \frac{v^2}{q^2}) & & \\ & c_{66} - \rho \frac{v^2}{q^2} & \\ & & (c_{44} + \frac{e_{15}^2}{\epsilon_{11}} - \rho v^2) \end{bmatrix} = 0 \quad (IV.36)$$

De IV.34) obtemos as equações:

$$c_{11} = \rho \frac{v_{LA}^2(x)}{q^2} \quad (IV.37a)$$

$$c_{66} = \rho \frac{v_{TA}^2(y)}{q^2} \quad (IV.37b)$$

$$c_{44} + \frac{e_{15}^2}{\epsilon_{11}} = \rho \frac{v_{TA}^2(z)}{q^2} \quad (IV.37c)$$

$$b) \vec{q} = \left[0, 0, \frac{q_z}{c} \right]$$

Neste caso, para utilizarmos a equação (IV.30) diretamente devemos transformar as quantidades tensoriais que aparecem na mesma equação, para que elas representem uma onda se propagando na direção mencionada acima. Tal transformação é dada pelas seguintes equações:

$$\bar{c}_{ijkl} = \sum a_{im} a_{jn} a_{kp} a_{lq} c'_{mnpq} \quad (IV.38a)$$

$$\bar{e}_{ijk} = \sum a_{im} a_{jn} a_{kp} e_{mnp} \quad (IV.38b)$$

$$\bar{\epsilon}_{ij} = \sum a_{im} a_{jn} \epsilon_{mn} \quad (IV.38c)$$

onde os a_{ij} são os cossenos diretores que relacionam o sistema de coordenadas original ao novo sistema de coordenadas. Para a direção de propagação mencionada, os a_{ij} formam a seguinte matriz:

$$A = \begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (IV.39)$$

A equação (IV.30) para ondas se propagando na direção $\left[0, 0, \frac{q_z}{c} \right]$ pode ser escrita como

$$\det \begin{bmatrix} (c_{33} + \frac{e_{33}^2}{\epsilon_{33}} - \rho \frac{\nu^2}{q^2}) & 0 & 0 \\ 0 & (c_{44} - \rho \frac{\nu^2}{q^2}) & 0 \\ 0 & 0 & (c_{44} - \rho \frac{\nu^2}{q^2}) \end{bmatrix} = 0 \quad (\text{IV.40})$$

que fornece as relações:

$$c_{33} + \frac{e_{33}^2}{\epsilon_{33}} = \rho \frac{\nu_{LA}^2(z)}{q^2} \quad (\text{IV.41a})$$

$$c_{44} = \rho \frac{\nu_{TA}^2(x)}{q^2} \quad (\text{IV.41b})$$

$$c) \quad \vec{q} = \left[\frac{q_x}{a}, \frac{q_x}{a}, 0 \right]$$

A matriz $/A$ neste caso é dada por

$$/A = \begin{bmatrix} \frac{\sqrt{2}}{2} & \frac{\sqrt{2}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{2}}{2} & \frac{\sqrt{2}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (\text{IV.42})$$

e a equação (IV.30) sofre a seguinte transformação

$$\det \begin{bmatrix} m_{11} - \rho \frac{\nu^2}{q^2} & 0 & 0 \\ 0 & m_{22} - \rho \frac{\nu^2}{q^2} & 0 \\ 0 & 0 & m_{33} - \rho \frac{\nu^2}{q^2} \end{bmatrix} = 0 \quad (\text{IV.43})$$

onde $m_{11} = \frac{1}{2}(c_{11} + c_{12}) + c_{66}$

$$m_{22} = \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})$$

$$m_{33} = c_{44} + \frac{e_{15}^2}{\epsilon_{11}}$$

Da equação (IV.43) obtemos:

$$c_{66} + \frac{1}{2}(c_{11} + c_{12}) = \rho v_{LA}^2 (x+y) / q^2 \quad (IV.44a)$$

$$\frac{1}{2}(c_{11} - c_{12}) = \rho v_{TA}^2 (x-y) / q^2 \quad (IV.44b)$$

$$c_{44} + \frac{e_{15}^2}{\epsilon_{11}} = \rho v_{TA}^2 (z) / q^2 \quad (IV.44c)$$

d) $\vec{q} = \left[\frac{q_x}{a}, 0, \frac{q_z}{c} \right]$

A matriz $/A$ para esta direção de propagação é dada por:

$$/A = \begin{bmatrix} \cos \theta & 0 & -\sin \theta \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \theta & 0 & \cos \theta \end{bmatrix} \quad (IV.45)$$

onde $\cos \theta$ e $\sin \theta$ são dados pelas expressões:

$$\cos \theta = \frac{q_x / a}{\sqrt{\left(\frac{q_x}{a}\right)^2 + \left(\frac{q_z}{c}\right)^2}} = C_\theta \quad (IV.46a)$$

$$\sin \theta = \frac{q_z / c}{\sqrt{\left(\frac{q_x}{a}\right)^2 + \left(\frac{q_z}{c}\right)^2}} = S_\theta \quad (IV.46b)$$

A equação (IV.30) para ondas se propagando na direção

$\left[\frac{q_x}{a}, 0, \frac{q_z}{c} \right]$ pode ser escrita como:

$$\det \begin{bmatrix} m_{11} - \rho \frac{v^2}{q^2} & 0 & m_{13} \\ 0 & m_{22} - \rho \frac{v^2}{q^2} & 0 \\ m_{13} & 0 & m_{33} - \rho \frac{v^2}{q^2} \end{bmatrix} \quad (\text{IV.47})$$

onde

$$m_{11} = c_{\theta}^4 c_{11} + s_{\theta}^4 c_{33} + c_{\theta}^2 s_{\theta}^2 \left[2c_{13} + 4c_{44} \right] + \frac{1}{\epsilon} \left[s_{\theta}^3 e_{33} + \right. \\ \left. + c_{\theta}^2 s_{\theta} (2e_{15} + e_{31}) \right]^2 \quad (\text{IV.48a})$$

$$m_{13} = c_{\theta}^3 s_{\theta} (c_{11} - c_{13} - 2c_{44}) + c_{\theta} s_{\theta}^3 (c_{13} - c_{33} + 2c_{44}) - \frac{1}{\epsilon} \left\{ \left[c_{\theta}^3 e_{15} + \right. \right. \\ \left. \left. + c_{\theta} s_{\theta}^2 (e_{33} - e_{15} - e_{31}) \right] \left[c_{\theta}^2 s_{\theta} (2e_{15} + e_{31}) + s_{\theta}^3 e_{33} \right] \right\} \\ (\text{IV.48b})$$

$$m_{33} = c_{\theta}^2 s_{\theta}^2 (c_{11} - 2c_{13} - 2c_{44} + c_{33}) + c_{\theta}^4 c_{44} + s_{\theta}^4 c_{44} + \\ + \frac{1}{\epsilon} \left[c_{\theta}^3 e_{15} + c_{\theta} s_{\theta}^2 (e_{33} - e_{15} - e_{31}) \right]^2 \quad (\text{IV.48c})$$

$$m_{22} = c_{\theta}^2 c_{66} + s_{\theta}^2 c_{44} \quad (\text{IV.48d})$$

$$\epsilon = c_{\theta}^2 \epsilon_{11} + s_{\theta}^2 \epsilon_{33} \quad (\text{IV.48e})$$

Da equação (IV.47) podemos obter:

$$\det \begin{bmatrix} m_{11} - \rho \frac{v^2}{q^2} & m_{13} \\ m_{13} & m_{33} - \rho \frac{v^2}{q^2} \end{bmatrix} = 0 \quad (\text{IV.49a})$$

$$c_{\theta}^2 c_{66} + s_{\theta}^2 c_{44} = \rho v_{TA}^2(y) / q^2 \quad (\text{IV.49a})$$

Expandindo o determinante (IV.49a) obtemos:

$$v_{\pm}^2 = \frac{1}{2}(m_{11} + m_{33}) \frac{q^2}{\rho^2} \pm \frac{q^2}{\rho^2} \sqrt{(m_{11} + m_{33})^2 - 4(m_{11}m_{33} - m_{13}^2)} \quad (\text{IV.50})$$

onde $v_{+} = v_{LA}(xz)$ e $v_{-} = v_{TA}(xz)$

Uma vez obtidas as equações que descrevem a propagação da onda acústica podemos calcular as constantes elásticas e piezoelétricas do PbTiO_3 e BaTiO_3 . Consideremos em primeiro lugar o PbTiO_3 . Conforme foi mencionado na introdução geral, as medidas das constantes elásticas e piezoelétricas do PbTiO_3 foram realizadas em amostras policristalinas. As medidas realizadas por Ikegami et al⁽²⁹⁾ são apresentadas na tabela IV.21.

A única medida de constante dielétrica estática do PbTiO_3 em monocristal foi realizada por Bhide et al⁽³²⁾, fornecendo o valor $\epsilon_{33} = 30$. Silberman e Frey⁽²⁴⁾, através da relação LST obtêm os valores:

$$\epsilon_{11} = 125.6$$

$$\epsilon_{33} = 30.4$$

TABELA IV.21

CONSTANTES ELÁSTICAS (10^{11}N/m^2)	
c_{11}	= 1.433
c_{12}	= 0.322
c_{13}	= 0.241
c_{33}	= 1.316
c_{44}	= 0.558
c_{66}	= 0.556
MÓDULOS PIEZOELETRICOS (10^{-12}C/N)	
d_{15}	= 53.0
d_{31}	= -4.4
d_{33}	= 51.0
$\frac{\epsilon_{11}}{\epsilon_0}$	= 230
$\frac{\epsilon_{33}}{\epsilon_0}$	= 170

O cálculo das constantes elásticas e piezoelétricas do PbTiO_3 foi feito considerando-se as frequências calculadas dos modos acústicos para cada uma das direções especificadas. O valor de q_x foi fixado em 0.05 . Para ondas se propagando na direção $\left[0, 0, \frac{q_z}{c}\right]$ foi fixado o valor $q_z = 0.05$. Para ondas se propagando ao longo da direção $\left[\frac{q_x}{a}, 0, \frac{q_z}{c}\right]$ foram consideradas as propagações com tres valores do ângulo θ (equações IV.46a e IV.46b), a saber: $\theta = 30^\circ$, $\theta = 45^\circ$, $\theta = 60^\circ$. O valor de q_x foi fixado em 0.05, sendo o valor de q_z calculado à partir das equações IV.46a e IV.46b . Os valores das frequências dos modos acústicos (THZ) para as direções consideradas são dados na tabela IV.22 .

Várias das equações mencionadas fornecem as mesmas constantes elásticas e piezoelétricas, considerando frequências acústicas de diferentes direções. Os cálculos mostram que as equações são compatíveis, indicando que a energia potencial do cristal é mínima na posição de equilíbrio dos íons. As constantes elásticas c_{11} , c_{66} , c_{44} , c_{12} podem ser obtidas das equações IV.37a, IV.37b, IV.41b, IV.44b. As constantes elásticas c_{13} e c_{33} , as constantes piezoelétricas e_{15} , e_{31} , e_{33} e as constantes dielétricas ϵ_{11} , ϵ_{33} foram obtidas através das equações IV.37c, IV.41a e IV.50 (com $\theta = 30^\circ$, 45° e 60°) ajustando as frequências dos modos acústicos dessas direções. Os resultados pre

TABELA IV.22

$\vec{q}$	FREQUÊNCIA (10^{12} Hz)
$\begin{bmatrix} \frac{q_x}{a} & 0 & 0 \end{bmatrix}$	$\nu_{LA}(x) = 0.52321$ $\nu_{TA}(y) = 0.43733$ $\nu_{TA}(z) = 0.44563$
$\begin{bmatrix} 0 & 0 & \frac{q_z}{c} \end{bmatrix}$	$\nu_{LA}(z) = 0.46226$ $\nu_{TA}(x) = 0.38244$
$\begin{bmatrix} \frac{q_x}{a} & \frac{q_x}{a} & 0 \end{bmatrix}$	$\nu_{TA}(xy) = 0.31509$
$\begin{bmatrix} \frac{q_x}{a} & 0 & \frac{q_z}{c} \end{bmatrix}$	$\nu_{LA}(xz) = 0.73635$ $\nu_{TA}(xz) = 0.27875$ } ($\theta=30^\circ$) $\nu_{LA}(xz) = 0.91901$ $\nu_{TA}(xz) = 0.21975$ } ($\theta=45^\circ$) $\nu_{LA}(xz) = 1.2139$ $\nu_{TA}(xz) = 0.38658$ } ($\theta=60^\circ$)

limitares mostraram uma grande correlação entre e_{33} , e_{31} , ϵ_{11} e ϵ_{33} . Este fato ocorreu porque o produto dessas constantes aparece na equação geral IV.31 como uma pequena correção nas constantes elásticas. Por essa razão os valores experimentais de e_{33} , ϵ_{11} e ϵ_{33} foram mantidos fixos durante o ajuste das frequências. O valor de ϵ_{33} foi obtido à partir do artigo de Bhide et al⁽³²⁾, o valor de ϵ_{11} foi obtido do artigo de Silberman⁽²⁴⁾. Conseguimos um excelente ajuste das frequências e os parâmetros obtidos são mostrados na tabela IV.23. Os valores entre parenteses nessa tabela indicam os valores de monocristal citados. Existe uma concordância razoável entre os valores calculados e medidos de c_{11} , c_{33} e d_{15} . As diferenças entre as outras quantidades medidas e calculadas podem ser atribuídas ao fato das medidas terem sido realizadas em amostras policristalinas. Podemos ver esta diferença comparando os valores fornecidos por Ikegami et al⁽²⁹⁾ para ϵ_{11} e ϵ_{33} , e os valores fornecidos por Bhide et al⁽³²⁾ e Silberman e Frey⁽²⁴⁾.

Consideremos agora a aplicação do formalismo ao BaTiO_3 . As frequências dos modos acústicos deste cristal são apresentados na tabela IV.24. Os valores das constantes elásticas e piezoelétricas do BaTiO_3 são mostrados na tabela IV.25⁽⁸⁵⁾. Estas propriedades foram medidas mantendo uma polarização de 10 KV/cm e segundo os autores mesmo com esta polarização o cristal possuía

TABELA IV.23

c_{ij}	VALOR MEDIDO	VALOR CALCULADO
	$c_{ij}(10^{11} \text{N/m}^2)$	$c_{ij}(10^{11} \text{N/m}^2)$
c_{11}	1.433	1.327
c_{12}	0.322	0.846
c_{13}	0.241	0.891
c_{33}	1.316	0.934
c_{44}	0.558	0.801
c_{66}	0.556	0.927
d_{ij}	$d_{ij}(10^{-12} \text{C/N})$	$d_{ij}(10^{-12} \text{C/N})$
d_{15}	53.0	45.521
d_{31}	-4.4	-15.070
d_{33}	51.0	51.000 (fixo)
ϵ_{ij}/ϵ_0	ϵ_{ij}/ϵ_0	ϵ_{ij}/ϵ_0
ϵ_{11}/ϵ_0	230 (125.6)	125.6(fixo)
ϵ_{33}/ϵ_0	170 (30.0)	30.0(fixo)

TABELA IV.24

$\vec{q}$	FREQUÊNCIA(10^{12} Hz)
$\begin{bmatrix} \frac{q_x}{a} & 0 & 0 \end{bmatrix}$	$\nu_{LA}(x) = 0.63448$ $\nu_{TA}(y) = 0.54801$ $\nu_{TA}(z) = 0.51262$
$\begin{bmatrix} 0 & 0 & \frac{q_z}{c} \end{bmatrix}$	$\nu_{LA}(z) = 0.64745$ $\nu_{TA}(x) = 0.43521$
$\begin{bmatrix} \frac{q_x}{a} & \frac{q_x}{a} & 0 \end{bmatrix}$	$\nu_{TA}(xy) = 0.31909$
$\begin{bmatrix} \frac{q_x}{a} & 0 & \frac{q_z}{c} \end{bmatrix}$	$\left. \begin{array}{l} \nu_{LA}(xz) = 0.86265 \\ \nu_{TA}(xz) = 0.37139 \end{array} \right\} (\theta=30^\circ)$ $\left. \begin{array}{l} \nu_{LA}(xz) = 1.0857 \\ \nu_{TA}(xz) = 0.36489 \end{array} \right\} (\theta=45^\circ)$ $\left. \begin{array}{l} \nu_{LA}(xz) = 1.4857 \\ \nu_{TA}(xz) = 0.58957 \end{array} \right\} (\theta=60^\circ)$

TABELA IV.25

CONSTANTES ELÁSTICAS (10^{11}N/m^2)	
c_{11}	= 2.751
c_{12}	= 1.789
c_{13}	= 1.515
c_{33}	= 1.648
c_{44}	= 0.543
c_{66}	= 1.131
MÓDULOS PIEZOELÉTRICOS (10^{-12}C/N)	
d_{15}	= 392.0
d_{31}	= -34.5
d_{33}	= 85.6
$\frac{\epsilon_{11}}{\epsilon_0}$	= 1970
$\frac{\epsilon_{33}}{\epsilon_0}$	= 109

multidomínios. Este fato pode explicar as diferenças entre as constantes elásticas medidas e calculadas, que são mostradas na tabela IV.26 . Os valores entre parenteses nessa tabela referem-se aos valores fornecidos por Devonshire^(85,86). Podemos observar que as constantes elásticas calculadas neste trabalho concordam com as constantes elásticas calculadas por Devonshire, com exceção de c_{44} .

Finalmente devemos mencionar que as equações obtidas nesta secção se reduzem, colocando-se o valor do tensor piezoe-létrico igual a zero nas equações obtidas à partir da equação II.49 .

TABELA IV.26

c_{ij}	VALOR MEDIDO	VALOR CALCULADO
	$c_{ij}(10^{11} \text{N/m}^2)$	$c_{ij}(10^{11} \text{N/m}^2)$
c_{11}	2.751 (1.618)	1.544
c_{12}	1.789 (0.818)	1.154
c_{13}	1.515 (0.861)	0.973
c_{33}	1.648 (1.039)	1.399
c_{44}	0.543 (0.185)	0.743
c_{66}	1.131 (1.234)	1.152
d_{ij}	$d_{ij}(10^{-12} \text{c/N})$	$d_{ij}(10^{-12} \text{c/N})$
d_{15}	392.0 (1160)	286.110
d_{31}	-34.5 (-63)	-36.915
d_{33}	85.6 (165)	85.600
ϵ_{ij}/ϵ_0	ϵ_{ij}/ϵ_0	ϵ_{ij}/ϵ_0
ϵ_{11}/ϵ_0	1970 (600)	1970
ϵ_{33}/ϵ_0	109 (90)	109

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

O formalismo de dinâmica de redes, utilizando o modelo do íon rígido devido a Born e Huang, foi aplicado pela primeira vez aos cristais ferroelétricos de PbTiO_3 e BaTiO_3 , ambos na fase tetragonal. Um ajuste bastante razoável entre as frequências observadas e as frequências calculadas foi obtido. As diferenças, quando existentes podem ser atribuídas ao fato de negligenciarmos as polarizabilidades iônicas no modelo. Os parâmetros obtidos são todos fisicamente aceitáveis. Melhoramentos nos cálculos podem ser obtidos introduzindo as polarizabilidades iônicas da maneira descrita pelo modelo de conchas⁽³⁹⁾ ou pelo modelo de deformação de dipolos,⁽⁸⁷⁾ porém, a sua aplicação prática pode ser dificultada pelo grande número de parâmetros desconhecidos. Ainda mais, desde que as contribuições das polarizabilidades poderiam afetar todas as frequências bem como os parâmetros do modelo do íon rígido, pode não ser possível fixar os parâmetros do modelo do íon rígido enquanto calculamos os outros parâmetros. O modelo de conchas mencionado acima foi aplicado para estudar a dinâmica do SrTiO_3 na fase cúbica, por Cowley⁽⁴⁸⁾ e posteriormente por Stirling⁽⁸⁸⁾. Embora esses autores tenham obtido um bom ajuste dos vários ramos de fonons, alguns dos pa-

râmetros obtidos não tem significado físico. A possibilidade de tais resultados não pode ser ignorada ao ser utilizado o modelo de conchas no estudo do PbTiO_3 e BaTiO_3 . Portanto um novo método precisa ser proposto para incluir a polarizabilidade dos íons no problema dinâmico, para melhorar o modelo do íon rígido.

Os resultados de teoria de grupos juntamente com os auto-vetores calculados através do modelo do íon rígido foram utilizados para representar os modos de vibração do centro da zona de Brillouin. É interessante notar que os movimentos iônicos do modo E com frequência 97 cm^{-1} no PbTiO_3 é equivalente ao modo de menor frequência descrito por Last⁽⁸²⁾ para a fase cúbica do BaTiO_3 e é diferente daquele previsto por Slater⁽⁸¹⁾. Entretanto, no BaTiO_3 o modo de menor frequência é semelhante ao modo descrito por Slater e difere da predição de Last.

Os resultados do modelo do íon rígido foram utilizados para calcular a dispersão oblíqua de fonons, sendo que os resultados concordam com as observações experimentais. Na região de frequência onde existem um ou dois fonons isolados, a dispersão oblíqua de fonons está em excelente concordância com a teoria de Loudon⁽⁸⁴⁾ para cristais diatômicos. Curvas de dispersão de fonons para várias direções de $\vec{q}$ estão em boa concordância com os experimentos de espalhamento inelástico de neutrons, sugerindo que as forças de polarizabilidades podem ser pequenas.

O presente modelo foi também utilizado para computar as propriedades elásticas e piezoelétricas do PbTiO_3 e BaTiO_3 . Para a realização destes cálculos foi necessário utilizar as constantes dielétricas de baixa frequência como dados. Algumas das constantes elásticas calculadas correspondem a cerca de 40% dos valores observados. Conforme foi mencionado as forças de polarizabilidade não podem ser responsáveis por estas grandes diferenças. Uma análise da literatura mostra que existem grandes diferenças entre as medidas feitas em monocristais e em polícristais. Não foram realizadas medidas de constantes elásticas e piezoelétricas em amostras monocristalinas de PbTiO_3 e, portanto a comparação dos valores calculados e das medidas em polícristais pode não ter muito significado. No caso do BaTiO_3 as medidas das propriedades elásticas e piezoelétricas foram realizadas sob campos de 10 KV/cm e de acordo com os autores (85) mesmo sob este campo o cristal possuía multidomínios. Portanto, sugerimos que novas medidas das propriedades elásticas e piezoelétricas sejam efetuadas em amostras monocristalinas de PbTiO_3 e BaTiO_3 . Em geral, os cálculos de constantes elásticas apresentados com exceção de c_{44} , concordaram com os cálculos de Devonshire (86).

Finalmente, uma análise de mínimos quadrados das frequências próximas à temperatura de transição no PbTiO_3 foi efetuada.

Uma concordância razoável entre as frequências observadas e calculadas foi obtida. As variações com a temperatura obtidas nos parâmetros são pequenas , como no caso das variações obtidas por Cowley no SrTiO_3 . De acordo com esse autor as contribuições anarmônicas são suficientes para explicar as variações nos parâmetros.

APÊNDICE I

a) Matrizes dos operadores $O(\chi)$ para o grupo espacial C_{4v}^1

$$E : \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad C_4^z : \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$C_2^z : \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad C_4^{3z} : \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\sigma^{xy} : \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \sigma^{\bar{x}y} : \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\sigma^x : \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \sigma^y : \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

b) Matrizes das representações irredutíveis do grupo espacial C_{4v}

	E	C_4	C_4^{3z}	C_2	σ^x	σ^y	σ^{xy}	$\sigma^{\bar{x}y}$
A_1	1	1	1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
B_1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1
B_2	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1
E	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$

c) Tabelas de Caracteres

C_{4v}	E	C_4	C_4^3	C_2	σ^x	σ^y	σ^{xy}	$\bar{\sigma}^{xy}$	
A_1	1	1	1	1	1	1	1	1	z
A_2	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	
B_1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	
B_2	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	1	
E	2	0	0	-2	0	0	0	0	x,y

C_{2v}	E	C_2	σ^x	σ^y	
A_1	1	1	1	1	z
A_2	1	1	-1	-1	
B_1	1	-1	-1	1	y
B_2	1	-1	1	-1	x

C_s	E	σ
A'	1	1
A''	1	-1

d) Permutação dos átomos

$ K\rangle \backslash \gamma$	E	C_4	C_4^3	C_2	σ^x	σ^y	σ^{xy}	$\sigma^{\bar{x}y}$
$ 1\rangle$	1	1	1	1	1	1	1	1
$ 2\rangle$	2	2	2	2	2	2	2	2
$ 3\rangle$	3	3	3	3	3	3	3	3
$ 4\rangle$	4	5	5	4	4	4	5	5
$ 5\rangle$	5	4	4	5	5	5	4	4

f) Caracteres de S_C

C_{4v}	E	C_4	C_4^3	C_2	σ^x	σ^y	σ^{xy}	$\sigma^{\bar{x}y}$
S_{pb}	1	1	1	1	1	1	1	1
S_{Ti}	1	1	1	1	1	1	1	1
S_0	3	0	0	3	3	3	0	0

C_{2v}	E	C_2	σ^x	σ^y
S_{pb}	1	1	1	1
S_{Ti}	1	-1	1	-1
S_0	3	-1	3	-1

C_s	E	σ^y
S_{Pb}	1	1
S_{Ti}	1	-1
S_O	3	-1

C_s	E	σ^x
S_{Pb}	1	1
S_{Ti}	1	1
S_O	3	3

C_s	E	$\sigma^{\bar{x}y}$
S_{Pb}	1	1
S_{Ti}	1	1
S_O	3	1

C_{4v}	E	C_4	C_4^3	C_2	σ^x	σ^y	σ^{xy}	$\sigma^{\bar{x}y}$
S_{Pb}	1	1	1	1	1	1	1	1
S_{Ti}	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1
S_O	3	-1	-1	-1	-1	-1	1	1

APÊNDICE II

TÉCNICAS COMPUTACIONAIS PARA O PROBLEMA DE MÍNIMOS QUADRADOS NÃO

LINEAR

Consideremos a expansão de Taylor de uma função $F_i(p)$, até primeira ordem nos parâmetros:

$$F_i(p) = F_i^0(p) + \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial F_i^0(p)}{\partial p_j} \delta p_j \right) \quad (01)$$

O resultado é uma função que é linear nos incrementos dos parâmetros δp_j , à qual nós podemos aplicar o seguinte método de mínimos quadrados:

$$\frac{\partial F_i^0(p)}{\partial p_j} \approx \frac{F_i^0(p_j + \Delta p_j) - F_i^0(p_j - \Delta p_j)}{2 \Delta p_j} \quad (02)$$

Nesta aproximação, χ^2 pode ser expresso explicitamente como uma função do incremento do parâmetro δp_j :

$$\chi^2 = \sum_i \frac{1}{\sigma_i^2} \left\{ F_i - F_i^0(p) - \sum_{j=1}^n \left[\frac{\partial F_i^0(p)}{\partial p_j} \delta p_j \right] \right\}^2 \quad (03)$$

De acordo com o método de mínimos quadrados lineares, nós minimizamos χ^2 com respeito a cada um dos incrementos dos parâmetros δp_j :

$$\frac{\partial \chi^2}{\partial (\delta p_k)} = -2 \sum \left\{ \frac{1}{\sigma_i^2} \left[F_i - F_i^0(p) - \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial F_i^0(p)}{\partial p_j} \delta p_j \right) \right] \frac{\partial F_i^0}{\partial p_k} \right\} = 0 \quad (04)$$

A equação (04) fornece n equações simultâneas:

$$\delta g_k = \sum_{j=1}^n (\delta p_j \cdot A_{jk}) \quad , \quad k = 1, 2, \dots, n \quad (05)$$

$$\text{onde } A_{jk} = \sum \left[\frac{1}{\sigma_i^2} \frac{\partial F_i^0(p)}{\partial p_j} \frac{\partial F_i^0(p)}{\partial p_k} \right] \quad (06)$$

$$\delta g_k = \sum \left\{ \frac{1}{\sigma_i^2} \left[F_i - F_i^0(p) \right] \frac{\partial F_i(p)}{\partial p_k} \right\} \quad (07)$$

Em notação matricial podemos escrever:

$$\delta g = A \delta p \quad (08)$$

$$\text{ou } \delta p = A^{-1} \cdot \delta g \quad (09)$$

onde δp_j é o incremento no parâmetro p_j .

A análise apresentada assume que termos de ordem igual ou superior a dois na expansão de Taylor como função dos parâmetros p_j são negligenciáveis. Este, entretanto, não é o caso em problemas de mínimos quadrados não lineares. Por outro lado a consideração de termos de ordem superior complica o uso da análise de mínimos quadrados. Por exemplo, a consideração de

termos de segunda ordem requer a modificação da matriz erro A pela inclusão das derivadas segundas da função.

Marquardt^(89) sugeriu uma modificação da equação (08) introduzindo um parâmetro λ arbitrário como se segue:

$$(A + \lambda I) \delta p = \delta g \quad (10)$$

onde $\lambda \approx 0.001$ e I é a matriz identidade.

Em recente trabalho^(78), Katiyar e Mathai aperfeiçoaram o método de Marquardt através da modificação da equação (08), da seguinte forma:

$$(A + \lambda B) \delta p = \delta g \quad (11)$$

$$\text{onde } B = \delta g^T \delta g I - \delta g \delta g^T$$

Este método tem sido testado para muitos problemas e tem se mostrado satisfatório para problemas não lineares.

Outro método que temos usado na presente análise foi proposto por Steen e Byrne^(90) e pode ser expresso como se segue.

$$\text{Seja } A \delta t = \delta g, \text{ então}$$

$$\delta p = \gamma [\beta \delta g + (1 - \beta) \delta t] \quad (12)$$

Os detalhes com respeito à determinação de γ e β podem ser obtidos à partir do artigo de Steen e Byrne.

Finalmente, devemos mencionar que a análise numérica através do método de mínimos quadrados da matriz dinâmica não é um problema fácil e, frequentemente foi necessária a mudança de um método de ajuste para outro.

APÊNDICE III

Neste apêndice são mostrados os auto-vetores e as frequências dos modos normais dos pontos de maior simetria dos extremos da zona de Brillouin. Estes auto-vetores poderão ser úteis no cálculo de fatores de estrutura em espalhamento de neutrons e, são mostrados nas tabelas multiplicados por um fator de 1.000 .

Nas tabelas apresentadas neste apêndice x , y e z representam as componentes reais dos auto-vetores, enquanto que x' , y' e z' representam as componentes complexas.

TABELA 1

PONTO M (0.5 , 0.5 , 0.0)

MODO	FREQUÊN CIA	AUTO-VETORES NORMALIZADOS					
		$i_k \langle k \rangle$	$ 1\rangle$	$ 2\rangle$	$ 3\rangle$	$ 4\rangle$	$ 5\rangle$
A_2	38	x	0	0	0	0	-137
		y	0	0	0	137	0
		z	0	0	0	0	0
		x'	0	0	0	0	0
		y'	0	0	0	0	0
		z'	0	0	0	0	0
A_1	64	x	0	0	0	0	0
		y	0	0	0	0	0
		z	53	0	0	0	0
		x'	0	0	0	-1	0
		y'	0	0	0	0	-1
		z'	0	0	0	0	0

TABELA 1 (CONT)

MODO	FREQÜEN CIA	AUTO-VETORES NORMALIZADOS					
		$\frac{1}{I_\alpha} \langle k \rangle$	$ 1\rangle$	$ 2\rangle$	$ 3\rangle$	$ 4\rangle$	$ 5\rangle$
E	65	x	52	0	0	0	0
		y	0	-23	-2	0	0
		z	0	0	0	0	0
		x'	0	0	0	0	0
		y'	0	0	0	0	0
		z'	0	0	0	-1	0
E	65	x	0	-23	-2	0	0
		y	52	0	0	0	0
		z	0	0	0	0	0
		x'	0	0	0	0	0
		y'	0	0	0	0	0
		z'	0	0	0	0	-1
B ₁	161	x	0	0	0	-137	0
		y	0	0	0	0	137
		z	0	0	0	0	0
		x'	0	0	0	0	0
		y'	0	0	0	0	0
		z'	0	0	0	0	0
E	220	x	8	0	0	0	0
		y	0	82	125	0	0
		z	0	0	0	0	0
		x'	0	0	0	0	0
		y'	0	0	0	0	0
		z'	0	0	0	-25	0
E	220	x	0	82	125	0	0
		y	0	0	0	0	0
		z	0	0	0	0	0
		x'	0	0	0	0	0
		y'	0	0	0	0	0
		z'	0	0	0	0	-25
B ₂	267	x	0	0	0	0	0
		y	0	0	0	0	0
		z	0	109	-39	0	0
		x'	0	0	0	0	-7
		y'	0	0	0	-7	0
		z'	0	0	0	0	0

TABELA 1 (CONT)

MODO	FREQÜEN CIA	AUTO-VETORES NORMALIZADOS					
		$i_k \langle k \rangle$	$ 1\rangle$	$ 2\rangle$	$ 3\rangle$	$ 4\rangle$	$ 5\rangle$
E	342	x	0	0	0	0	0
		y	0	0	0	0	0
		z	0	0	0	0	192
		x'	0	-7	-23	0	0
		y'	-1	0	0	0	0
		z'	0	0	0	0	0
E	342	x	0	0	0	0	0
		y	0	0	0	0	0
		z	0	0	0	192	0
		x'	-1	0	0	0	0
		y'	0	-7	-23	0	0
		z'	0	0	0	0	0
B ₂	383	x	0	0	0	0	0
		y	0	0	0	0	0
		z	0	22	189	0	0
		x'	0	0	0	0	-2
		y'	0	0	0	-2	0
		z'	0	0	0	0	0
E	533	x	-6	0	0	0	0
		y	0	-72	145	0	0
		z	0	0	0	0	0
		x'	0	0	0	0	0
		y'	0	0	0	0	0
		z'	0	0	0	-8	0
E	533	x	0	-72	145	0	0
		y	-6	0	0	0	0
		z	0	0	0	0	0
		x'	0	0	0	0	0
		y'	0	0	0	0	0
		z'	0	0	0	0	-8
B ₂	598	x	0	0	0	0	136
		y	0	0	0	136	0
		z	0	0	0	0	0
		x'	0	0	0	0	0
		y'	0	0	0	0	0
		z'	0	-6	0	0	0

TABELA 1 (CONT)

MODO	FREQÜEN CIA	AUTO-VETORES NORMALIZADOS					
		$\hat{i}_\alpha \backslash k\rangle$	$ 1\rangle$	$ 2\rangle$	$ 3\rangle$	$ 4\rangle$	$ 5\rangle$
A_1	618	x	0	0	0	137	0
		y	0	0	0	0	137
		z	0	0	0	0	0
		x'	0	0	0	0	0
		y'	0	0	0	0	0
		z'	0	0	0	0	0

TABELA 2

PONTO X (0.5 , 0.0 , 0.0)

MODO	FREQÜEN CIA	AUTO-VETORES NORMALIZADOS					
		$\hat{i}_\alpha \backslash k\rangle$	$ 1\rangle$	$ 2\rangle$	$ 3\rangle$	$ 4\rangle$	$ 5\rangle$
B_1	57	x	0	0	0	0	0
		y	53	0	0	0	-1
		z	0	0	0	0	0
		x'	0	0	0	0	0
		y'	0	0	0	0	0
		z'	0	0	0	0	0
A_1	64	x	0	0	0	0	0
		y	0	0	0	0	0
		z	53	0	0	0	-7
		x'	0	-11	-10	-9	0
		y'	0	0	0	0	0
		z'	0	0	0	0	0
B_2	102	x	51	0	0	0	25
		y	0	0	0	0	0
		z	0	0	0	0	0
		x'	0	0	0	0	0
		y'	0	0	0	0	0
		z'	0	-14	-18	-32	0
B_2	154	x	0	0	0	0	0
		y	0	0	0	0	0
		z	0	67	69	131	0
		x'	-11	0	0	0	-13
		y'	0	0	0	0	0
		z'	0	0	0	0	0

TABELA 2 (CONT)

MODO	FREQÜEN CIA	AUTO-VETORES NORMALIZADOS					
		$\hat{i}_\alpha$ $ k\rangle$	$ 1\rangle$	$ 2\rangle$	$ 3\rangle$	$ 4\rangle$	$ 5\rangle$
A_2	157	x	0	0	0	0	0
		y	0	74	129	64	0
		z	0	0	0	0	0
		x'	0	0	0	0	0
		y'	0	0	0	0	0
		z'	0	0	0	0	0
A_1	196	x	0	90	87	66	0
		y	0	0	0	0	0
		z	0	0	0	0	0
		x'	0	0	0	0	0
		y'	0	0	0	0	0
		z'	-6	0	0	0	-22
A_2	268	x	0	0	0	0	0
		y	0	-70	50	142	0
		z	0	0	0	0	0
		x'	0	0	0	0	0
		y'	0	0	0	0	0
		z'	0	0	0	0	0
B_2	295	x	0	0	0	0	0
		y	0	0	0	0	0
		z	0	-79	123	56	0
		x'	-1	0	0	0	10
		y'	0	0	0	0	0
		z'	0	0	0	0	0
A_1	338	x	0	7	-133	138	0
		y	0	0	0	0	0
		z	0	0	0	0	0
		x'	0	0	0	0	0
		y'	0	0	0	0	0
		z'	0	0	0	0	-21
A_1	350	x	0	0	0	0	0
		y	0	0	0	0	0
		z	1	0	0	0	191
		x'	0	-10	2	-25	0
		y'	0	0	0	0	0
		z'	0	0	0	0	0

TABELA 2 (CONT)

MODO	FREQUÊN CIA	AUTO-VETORES NORMALIZADOS					
		$\hat{i}_\alpha$ $ K\rangle$	$ 1\rangle$	$ 2\rangle$	$ 3\rangle$	$ 4\rangle$	$ 5\rangle$
B_1	375	x	0	0	0	0	0
		y	0	0	0	0	194
		z	0	0	0	0	0
		x'	0	0	0	0	0
		y'	0	0	0	0	0
		z'	0	0	0	0	0
A_2	461	x	0	0	0	0	0
		y	0	-45	135	-114	0
		z	0	0	0	0	0
		x'	0	0	0	0	0
		y'	0	0	0	0	0
		z'	0	0	0	0	0
B_2	487	x	0	0	0	0	0
		y	0	0	0	0	0
		z	0	25	108	-103	0
		x'	4	0	0	0	-114
		y'	0	0	0	0	0
		z'	0	0	0	0	0
B_2	496	x	-6	0	0	0	153
		y	0	0	0	0	0
		z	0	0	0	0	0
		x'	0	0	0	0	0
		y'	0	0	0	0	0
		z'	0	-28	-74	74	0
A_1	748	x	0	-64	109	115	0
		y	0	0	0	0	0
		z	0	0	0	0	0
		x'	0	0	0	0	0
		y'	0	0	0	0	0
		z'	0	0	0	0	-3

TABELA 3

PONTO Z (0.0 , 0.0 , 0.5)

MODO	FREQÜEN CIA	AUTO-VETORES NORMALIZADOS					
		$\hat{i}_\alpha$ $ 16\rangle$	$ 1\rangle$	$ 2\rangle$	$ 3\rangle$	$ 4\rangle$	$ 5\rangle$
E	50	x	0	0	0	0	0
		y	52	1	-9	5	8
		z	0	0	0	0	0
		x'	0	0	0	0	0
		y'	0	-13	-3	-14	-23
		z'	0	0	0	0	0
E	50	x	52	1	-9	8	5
		y	0	0	0	0	0
		z	0	0	0	0	0
		x'	0	-13	-3	-23	-14
		y'	0	0	0	0	0
		z'	0	0	0	0	0
A ₁	100	x	0	0	0	0	0
		y	0	0	0	0	0
		z	53	1	22	5	5
		x'	0	0	0	0	0
		y'	0	0	0	0	0
		z'	0	-8	8	-14	-14
E	163	x	0	0	0	0	0
		y	-1	66	5	83	119
		z	0	0	0	0	0
		x'	0	0	0	0	0
		y'	-10	0	-24	18	26
		z'	0	0	0	0	0
E	163	x	0	66	8	115	80
		y	0	0	0	0	0
		z	0	0	0	0	0
		x'	-10	7	-23	40	28
		y'	0	0	0	0	0
		z'	0	0	0	0	0
A ₁	173	x	0	0	0	0	0
		y	0	0	0	0	0
		z	0	89	14	69	69
		x'	0	0	0	0	0
		y'	0	0	0	0	0
		z'	-4	10	-41	24	24

TABELA 3 (CONT)

MODOS	FREQUÊN CIA	AUTO- VETORES NORMALIZADOS					
		$\frac{1}{\sqrt{2}}$ $ 0\rangle$	$ 1\rangle$	$ 2\rangle$	$ 3\rangle$	$ 4\rangle$	$ 5\rangle$
E	252	x	0	0	0	0	0
		y	0	13	49	5	1
		z	0	0	0	0	0
		x'	0	0	0	0	0
		y'	0	73	2	-128	-43
		z'	0	0	0	0	0
E	252	x	0	21	48	-2	-7
		y	0	0	0	0	0
		z	0	0	0	0	0
		x'	0	72	-3	-43	-128
		y'	0	0	0	0	0
		z'	0	0	0	0	0
B ₁	288	x	0	0	0	0	0
		y	0	0	0	0	0
		z	0	0	0	-136	136
		x'	0	0	0	0	0
		y'	0	0	0	0	0
		z'	0	0	0	-14	14
E	355	x	0	0	0	0	0
		y	0	-26	1	29	-16
		z	0	0	0	0	0
		x'	0	0	0	0	0
		y'	-1	5	-185	0	0
		z'	0	0	0	0	0
E	355	x	0	-26	-5	-16	29
		y	0	0	0	0	0
		z	0	0	0	0	0
		x'	-1	6	-185	0	0
		y'	0	0	0	0	0
		z'	0	0	0	0	0
E	491	x	0	-38	0	141	-112
		y	0	0	0	0	0
		z	0	0	0	0	0
		x'	0	9	-12	-2	2
		y'	0	0	0	0	0
		z'	0	0	0	0	0

TABELA 3 (CONT)

MODO	FREQUÊN CIA	AUTO-VETORES NORMALIZADOS					
		$\hat{i}_x$ $ 10\rangle$	$ 11\rangle$	$ 12\rangle$	$ 13\rangle$	$ 14\rangle$	$ 15\rangle$
E	491	x	0	0	0	0	0
		y	0	-38	0	-112	140
		z	0	0	0	0	0
		x'	0	0	0	0	0
		y'	0	10	-12	4	-5
		z'	0	0	0	0	0
A ₁	529	x	0	0	0	0	0
		y	0	0	0	0	0
		z	-5	10	59	27	27
		x'	0	0	0	0	0
		y'	0	0	0	0	0
		z'	-6	-6	176	-9	-9
A ₁	757	x	0	0	0	0	0
		y	0	0	0	0	0
		z	1	-7	21	-11	-11
		x'	0	0	0	0	0
		y'	0	0	0	0	0
		z'	0	-64	2	110	110

TABELA 4

PONTO R (0.0 , 0.5 , 0.5)

MODO	FREQUÊN CIA	AUTO-VETORES NORMALIZADOS					
		$\hat{i}_x$ $ 10\rangle$	$ 11\rangle$	$ 12\rangle$	$ 13\rangle$	$ 14\rangle$	$ 15\rangle$
B ₂	51	x	0	0	0	0	0
		y	50	0	0	6	0
		z	0	-35	-7	0	-20
		x'	0	0	0	0	0
		y'	-1	0	0	-18	0
		z'	0	-3	22	0	-6
A ₁	52	x	0	0	0	0	0
		y	0	-28	-9	0	-12
		z	50	0	0	10	0
		x'	0	0	0	0	0
		y'	0	-3	27	0	-4
		z'	-1	0	0	-29	0

TABELA 4 (CONT)

MODO	FREQUÊN CIA	AUTO-VETORES NORMALIZADOS					
		$\hat{i}_x \langle k \rangle$	$ 1\rangle$	$ 2\rangle$	$ 3\rangle$	$ 4\rangle$	$ 5\rangle$
B_1	53	x	53	0	0	2	0
		y	0	0	0	0	0
		z	0	0	0	0	0
		x'	0	0	0	-5	0
		y'	0	0	0	0	0
		z'	0	0	0	0	0
A_1	148	x	0	0	0	0	0
		y	0	5	-6	0	10
		z	12	0	0	6	0
		x'	0	0	0	0	0
		y'	0	-1	-131	0	0
		z'	-5	0	0	133	0
B_2	167	x	0	0	0	0	0
		y	4	0	0	-108	0
		z	0	7	121	0	-1
		x'	0	0	0	0	0
		y'	15	0	0	-3	0
		z'	0	38	3	0	57
B_2	224	x	0	0	0	0	0
		y	7	0	0	76	0
		z	0	45	-47	0	54
		x'	0	0	0	0	0
		y'	6	0	0	-43	0
		z'	0	49	27	0	94
A_2	238	x	0	100	10	0	-60
		y	0	0	0	0	0
		z	0	0	0	0	0
		x'	0	-4	-59	0	-10
		y'	0	0	0	0	0
		z'	0	0	0	0	0
A_1	243	x	0	0	0	0	0
		y	0	0	0	0	26
		z	-1	0	0	-34	0
		x'	0	0	0	0	0
		y'	0	-83	0	0	-114
		z'	-11	0	0	-8	0

TABELA 4 (CONT)

MODO	FREQUÊN CIA	AUTO-VETORES NORMALIZADOS					
		$\hat{i}_\infty \langle k \rangle$	$ 1\rangle$	$ 2\rangle$	$ 3\rangle$	$ 4\rangle$	$ 5\rangle$
A_2	338	x	0	5	0	0	150
		y	0	0	0	0	0
		z	0	0	0	0	0
		x'	0	-1	-121	0	0
		y'	0	0	0	0	0
		z'	0	0	0	0	0
A_2	359	x	0	-8	138	0	4
		y	0	0	0	0	0
		z	0	0	0	0	0
		x'	0	-48	5	0	-105
		y'	0	0	0	0	0
		z'	0	0	0	0	0
B_1	371	x	0	0	0	193	0
		y	0	0	0	0	0
		z	0	0	0	0	0
		x'	-1	0	0	0	0
		y'	0	0	0	0	0
		z'	0	0	0	0	0
B_2	511	x	0	0	0	0	0
		y	-2	0	0	34	0
		z	0	-33	29	0	101
		x'	0	0	0	0	0
		y'	5	0	0	34	0
		z'	0	54	28	0	-102
A_1	543	x	0	0	0	0	0
		y	0	11	65	0	1
		z	1	0	0	65	0
		x'	0	0	0	0	0
		y'	0	53	0	0	-141
		z'	3	0	0	0	0
A_1	603	x	0	0	0	0	0
		y	0	-41	6	0	59
		z	-4	0	0	5	0
		x'	0	0	0	0	0
		y'	0	7	-123	0	3
		z'	1	0	0	-115	0

TABELA 4 (CONT)

MODO	FREQÜEN CIA	AUTO-VETORES NORMALIZADOS					
		$\hat{i}_\alpha \backslash K\rangle$	$ 1\rangle$	$ 2\rangle$	$ 3\rangle$	$ 4\rangle$	$ 5\rangle$
B_2	610	x	0	0	0	0	0
		y	-1	0	0	123	0
		z	0	-9	132	0	1
		x'	0	0	0	0	0
		y'	-3	0	0	-5	0
		z'	0	-32	-6	0	33

TABELA 5

PONTO A (0.5 , 0.5 , 0.5)

MODO	FREQÜEN CIA	AUTO-VETORES NORMALIZADOS					
		$\hat{i}_\alpha \backslash K\rangle$	$ 1\rangle$	$ 2\rangle$	$ 3\rangle$	$ 4\rangle$	$ 5\rangle$
A_2	33	x	0	0	0	0	-137
		y	0	0	0	137	0
		z	0	0	0	0	0
		x'	0	0	0	0	0
		y'	0	0	0	0	0
		z'	0	0	0	0	0
E	75	x	0	-1	38	0	0
		y	52	0	0	0	0
		z	0	0	0	0	-22
		x'	0	8	14	0	0
		y'	0	0	0	0	0
		z'	0	0	0	0	-8
E	75	x	52	0	0	0	0
		y	0	0	39	0	0
		z	0	0	0	-22	0
		x'	-1	0	0	0	0
		y'	0	8	13	0	0
		z'	0	0	0	-7	0
A_1	85	x	0	0	0	5	0
		y	0	0	0	0	5
		z	53	0	0	0	0
		x'	0	0	0	1	0
		y'	0	0	0	0	1
		z'	0	0	0	0	0

TABELA 5 (CONT)

MODO	FREQÜEN CIA	AUTO-VETORES NORMALIZADOS					
		$\hat{i}_x \langle K \rangle$	$ 1\rangle$	$ 2\rangle$	$ 3\rangle$	$ 4\rangle$	$ 5\rangle$
E	146	x	0	1	128	0	0
		y	-12	0	0	0	0
		z	0	0	0	0	-137
		x'	0	5	0	0	0
		y'	4	0	0	0	0
		z'	0	0	0	0	0
E	146	x	-12	0	0	0	0
		y	0	1	128	0	0
		z	0	0	0	-137	0
		x'	4	0	0	0	0
		y'	0	5	2	0	0
		z'	0	0	0	-2	0
B ₁	160	x	0	0	0	-137	0
		y	0	0	0	0	137
		z	0	0	0	0	0
		x'	0	0	0	0	0
		y'	0	0	0	0	0
		z'	0	0	0	0	0
B ₂	197	x	0	0	0	0	-72
		y	0	0	0	-72	0
		z	0	6	157	0	0
		x'	0	0	0	0	-1
		y'	0	0	0	-1	0
		z'	0	28	2	0	0
B ₂	336	x	0	0	0	0	7
		y	0	0	0	7	0
		z	0	107	-5	0	0
		x'	0	0	0	0	-34
		y'	0	0	0	-34	0
		z'	0	-1	26	0	0
E	345	x	0	109	3	0	0
		y	0	0	0	0	0
		z	0	0	0	0	7
		x'	0	0	-17	0	0
		y'	3	0	0	0	0
		z'	0	0	0	0	-35

TABELA 5 (CONT)

MODO	FREQUÊN CIA	AUTO-VETORES NORMALIZADOS					
		$\hat{1}_K \rangle$	$ 1\rangle$	$ 2\rangle$	$ 3\rangle$	$ 4\rangle$	$ 5\rangle$
E	345	x	0	0	0	0	0
		y	0	109	3	0	0
		z	0	0	0	7	0
		x'	3	0	0	0	0
		y'	0	-1	-17	0	0
		z'	0	0	0	-35	0
E	551	x	0	-4	138	0	0
		y	-2	0	0	0	0
		z	0	0	0	0	129
		x'	0	-21	1	0	0
		y'	1	0	0	0	0
		z'	0	0	0	0	1
E	551	x	-2	0	0	0	0
		y	0	-4	138	0	0
		z	0	0	0	129	0
		x'	1	0	0	0	0
		y'	0	-21	1	0	0
		z'	0	0	0	1	0
A ₁	590	x	0	0	0	137	0
		y	0	0	0	0	137
		z	-2	0	0	0	0
		x'	0	0	0	0	0
		y'	0	0	0	0	0
		z'	0	0	0	0	0
B ₂	681	x	0	0	0	0	111
		y	0	0	0	111	0
		z	0	-3	110	0	0
		x'	0	0	0	0	0
		y'	0	0	0	0	0
		z'	0	-14	0	0	0

APÊNDICE IV

A energia eletrostática ou energia de Madelung pode ser escrita como:

$$E = \sum_{KK'} Z_K Z_{K'} \alpha_{KK'} \frac{e^2}{r_0} = \alpha_M \frac{e^2}{r_0} \quad (1)$$

$$\text{onde } \alpha_M = \sum_{KK'} Z_K Z_{K'} \alpha_{KK'} \quad \text{e } r_0 = 1 \quad (2)$$

Os coeficientes $\alpha_{KK'}$ são adimensionais e podem ser escritos como duas somas rapidamente convergentes, uma no espaço real e outra no espaço recíproco:

$$\begin{aligned} \alpha_{KK'} = & \frac{1}{2} c \sum_{\vec{r}} H \left\{ \frac{c}{r} \left| \vec{r} \left(\frac{\vec{r}}{r}, 0 \right) \right| \right\} - \frac{c}{\sqrt{\pi}} \delta_{KK'} + \\ & + \frac{\pi}{2c^2 s} \sum_{\vec{h}} G \left\{ \frac{\pi^2 r^2}{c^2} |b(\vec{h})|^2 \right\} \exp \left\{ 2\pi i \vec{b}(\vec{h}) \times \right. \\ & \left. \times \vec{r} \left(\frac{0}{K} \frac{0}{K'} \right) \right\} \end{aligned} \quad (3)$$

As notações usadas na equação (3) são as mesmas utilizadas na secção IV.5 .

Os coeficientes $\alpha_{KK'}$ calculados para o PbTiO_3 são:

$K K'$	$\alpha_{KK'}$
11	0.35560
12	0.10051
13	0.069952
14	0.069406
15	0.069406
23	0.016542
24	0.0079122
25	0.0079122
34	0.077070
35	0.077070
45	0.0655711

LISTA DE FIGURAS

Página

CAPÍTULO III

FIGURA III.1 - Primeira Zona de Brillouin de Cristais Pertencentes ao Grupo Espacial C_{4v}^1	43
FIGURA III.2 - Estrutura Cúbica do $PbTiO_3$	48
FIGURA III.3 - Estrutura Tetragonal do $PbTiO_3$	48
FIGURA III.4 - Estrutura Tetragonal do $BaTiO_3$	48

CAPÍTULO IV

FIGURA IV.1 - Modos $E(TA)$, $E(TO_1)$, $E(TO_2)$, $E(TO_4)$, $E(TO_3)$ $A_1(TA)$ do $PbTiO_3$	81
FIGURA IV.2 - Modos $A_1(TO_1)$, $A_1(TO_2)$, $A_1(TO_3)$ e B_1 do $PbTiO_3$	82
FIGURA IV.3 - Curvas de Dispersão dos fonons do $PbTiO_3$ para a direção q_x 0 0	89
FIGURA IV.4 - Curvas de Dispersão dos fonons do $PbTiO_3$ para a direção 0 0 q_z	90
FIGURA IV.5 - Curvas de Dispersão dos fonons do $PbTiO_3$ para a direção q_x q_x 0	91
FIGURA IV.6 - Curvas de Dispersão dos fonons do $PbTiO_3$ para a direção 0 q_x q_z	92

	<u>Página</u>
FIGURA IV.7 - Curvas de Dispersão dos fonons do PbTiO_3 para a direção q_x q_x q_z	93
FIGURA IV.8 - Modos $E(\text{TA})$, $E(\text{TO}_1)$ $E(\text{TO}_2)$, $E(\text{TO}_3)$, $E(\text{TO}_4)$ e $A_1(\text{TA})$ do BaTiO_3	112
FIGURA IV.9 - Modos $A_1(\text{TO}_1)$, $A_1(\text{TO}_2)$, $A_1(\text{TO}_3)$ e B_1 do BaTiO_3	113
FIGURA IV.10 - Dispersão Oblíqua dos fonons do PbTiO_3	117
FIGURA IV.11 - Dispersão Oblíqua dos fonons do BaTiO_3	118

LISTA DE TABELAS

Página

CAPÍTULO III

TABELA III.1 - Permutação da Base $ K\rangle$ de S_c sob os operadores do grupo espacial C_{4v}^1	50
TABELA III.2 - Pontos de maior simetria da zona de Brillouin do $PbTiO_3$	51
TABELA III.3 - Matrizes dos operadores ; permutação da base $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$; fatores $\vec{k}_{\gamma-1}$	52

CAPÍTULO IV

TABELA IV.1 - Distância entre os íons do $PbTiO_3$	61
TABELA IV.2 - Parâmetros finais do $PbTiO_3$ determina - dos pelo método de mínimos quadrados...	74
TABELA IV.3 - Constantes de força axialmente simétricas e cargas iônicas do $PbTiO_3$	75
TABELA IV.4 - Frequências medidas e frequências calculadas dos modos do $PbTiO_3$	77
TABELA IV.5 - Frequências calculadas e auto-vetores - dos modos do centro da zona de Brillouin do $PbTiO_3$	79
TABELA IV.6 - Frequências dos modos do $PbTiO_3$ ao longo	

da direção $[q_x \ 0 \ 0]$	84
TABELA IV.7 - Frequências dos modos do PbTiO_3 ao longo	
da direção $[0 \ 0 \ q_z]$	85
TABELA IV.8 - Frequências dos modos do PbTiO_3 ao longo	
da direção $[q_x \ q_x \ 0]$	86
TABELA IV.9 - Frequências dos modos do PbTiO_3 ao longo	
da direção $[0 \ q_x \ q_z]$	87
TABELA IV.10 - Frequências dos modos do PbTiO_3 ao longo	
da direção $[q_x \ q_x \ q_z]$	88
TABELA IV.11 - Relações de Compatibilidade	94
TABELA IV.12 - Frequências dos modos do PbTiO_3 para a	
temperatura ambiente e de transição	98
TABELA IV.13 - Frequências medidas e calculadas dos mo-	
dos do PbTiO_3 para a temperatura de	
transição	99
TABELA IV.14 - Constantes de força axialmente simétricas e cargas iônicas do PbTiO_3 para a	
temperatura ambiente e de transição ...	100
TABELA IV.15 - Frequências calculadas e auto-vetores -	
dos modos do centro da zona de Brillouin	
do PbTiO_3 para a temperatura de tran-	
sição	101

	<u>Página</u>
TABELA IV.16 -Distância entre os íons do BaTiO_3	104
TABELA IV.17 -Constantes de força axialmente simétricas e cargas iônicas do BaTiO_3	107
TABELA IV.18 -Frequências medidas e calculadas dos <u>mg</u> dos do BaTiO_3	109
TABELA IV.19 -Frequências e auto-vetores normalizados dos modos do centro da zona de Brillouin do BaTiO_3	110
TABELA IV.20 -Frequências dos fonons oblíquos do PbTiO_3	119
TABELA IV.21 -Constantes elásticas, módulos piezoelétricos e constantes dielétricas medidas para o PbTiO_3	129
TABELA IV.22 -Frequências calculadas dos fonons <u>acústicos</u> do PbTiO_3	131
TABELA IV.23 -Valores medidos e calculados das <u>constantes</u> elásticas e dielétricas e dos <u>módulos</u> piezoelétricos do PbTiO_3	132
TABELA IV.24 -Frequências dos modos acústicos do BaTiO_3	134
TABELA IV.25 -Constantes elásticas e dielétricas e, <u>módulos</u> piezoelétricos medidos para o BaTiO_3	135

Página

TABELA IV.26 -Valores medidos e calculados das cons -	
tantes elásticas e dielétricas e dos mó	
dulos piezoelétricos do BaTiO_3	137

REFERÊNCIAS

1. F. Jona and G. Shirane, Ferroelectric Crystals (MacMillan, New York, 1962).
2. G. Burns and F.H. Dacol, Phys. Rev. B18, 5750 (1978).
3. W. Cochran, Phys. Rev. Lett. 3, 412 (1959).
4. W. Cochran, Adv. Phys. 9, 387 (1960).
5. W. Cochran, Adv. Phys. 10, 401 (1961).
6. P.A. Fleury and P.D. Lazay, Phys. Rev. Lett. 26, 1331(1971).
7. G. Burns, Phys. Rev. B10, 1951 (1974).
8. G. Burns, Phys. Lett. 43A, 271 (1973).
9. J. Harada, J.D. Axe and G. Shirane, Phys. Rev. B4, 155 (1971).
10. G. Shirane, J.D. Axe and J. Harada, Phys. Rev. B2, 3651(1970).
11. A. Scalabrin, A.S. Chaves, D.S. Shim and S.P.S. Porto, Phys. Stat. Sol. B79, 731 (1977).
12. A.S. Chaves, R.S. Katiyar and S.P.S. Porto, Phys. Rev. B10 , 3522 (1974).
13. A. Scalabrin, S.P.S. Porto, H. Vargas, C.A.S. Lima and L.C.M. Miranda, Solid State Commun., 24, 291 (1977).
14. C.A.S. Lima, A Scalabrin, L.C.M. Miranda, H. Vargas and S.P. S. Porto, Phys. Stat. Sol. 86, 373 (1978).
15. J.A. Sanjurjo, R.S. Katiyar and S.P.S. Porto (Under Publica-

tion).

16. G. Shirane, S. Hoshino and K. Suzuki, Phys. Rev. 80, 1105 (1950).
17. J.P. Remeika and A.M. Glass, Mater. Res. Bull. 5, 37 (1970).
18. J. Kobayashi and R. Ueda, Phys. Rev. Lett. 99, 1900 (1955).
19. J. Kobayashi, S. Okamoto and R. Ueda, Phys. Rev. Lett. 103, 830 (1956)
20. N.E. Tornberg and C.H. Perry, J. Chem. Phys., 53, 2946(1970).
21. G. Burns and B.A. Scott, Phys. Rev. Lett. 25, 167 (1970).
22. R.A. Frey, Adv. in Raman Spectroscopy, vol I, edited by J.P. Mathiev (Heyden and Son,Ltda, London, 1973)
23. G. Burns and B.A. Scott Phys. Rev. B7, 3088 (1973).
24. R.A. Frey and E. Silberman, Helvetica Phys. Acta, 49, 1(1976).
25. C.H. Perry, B.N. Khana and G. Rupprecht, Phys. Rev. 135A, 408 (1964).
26. G. Shirane, J.D. Axe, J. Harada and J.P. Remeika, Phys. Rev. B2, 155 (1970).
27. D. Heiman and S. Ushioda, Phys. Rev. B9, 3616 (1978).
28. G. Burns, Phys. Rev. Lett. 37, 229 (1976).
29. S. Ikegami, I. Ueda and T. Nagata, J. Acoust. Soc. Am. 50, 1060 (1971).
30. N. Ichinose and T. Takahashi, Jpn. J. Appl. Phys. 11, 1224 (1972).

31. I. Ueda and S. Ikegami, Jpn. J. Appl. Phys. 7, 236 (1968).
32. V.G. Bhide, K.G. Deshmukh, M.S. Hedge, Physica, 28, 871(1962).
33. M. Born and K. Huang, Dynamical Theory of Crystal Lattices ,
Internat. Ser. of Monographs on Physics (Oxford University
Press, 1966)
34. R.S. Katiyar, J. Phys. C. Solid St. Phys. 3, 1963 (1970).
35. E.W. Kellerman, Phil. Trans. Roy. Soc. A238, 513 (1940).
36. J. Yamashita and J. Kurosawa, J. Phys. Soc. Japan 10, 610
(1955).
37. B.J. Dick and A.W. Overhauser, Phys. Rev. 112, 90 (1958).
38. J.E. Haulon and A. Lawson, Phys. Rev. 113, 472 (1959).
39. A.D. Woods, W. Cochran and B.N. Brockhouse, Phys. Rev. 119 ,
980 (1960).
40. R.A. Cowley, W. cochran, B.N. Brockhouse and A.D. Woods, Phys.
Rev. 131, 1030 (1963).
41. U. Schröder, Solid State Comm. 4, 347 (1966).
42. W. Cochran, Rep. Progr. Phys. 26, 1 (1963).
43. W. Cochran, Lattice Dynamics of ionic and covalent crystals ,
C.R.C. Critical Reviews in Solid State Science, 2, 1 (1971).
44. R.A. Cowley, Proc. Roy. Soc. A268, 109 (1962)
45. W. Cochran and R.A. Cowley, Handbuch der Physik 25/2a, 59
(Springer-Verlag 1967).
46. A.A. Maradudin, E.W. Montrol, G.H. Weiss and I.P. Ipatova ,

Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic approximation
(Academic Press, New York, 1971).

47. G.H. Lehman, T. Wolfram and R.E. De Wames, Phys. Rev. 128 ,
1593 (1962).
48. R.A. Cowley, Phys. Rev. 134A, 981 (1964).
49. R.A. Cowley, Acta Cryst. 15, 687 (1962).
50. J. de Launay, Solid State Physics 2, 219 (1956).
51. J.F. Nye, Physical Properties of crystals (Oxford Press, 1964).
52. J.J. Kyame, J. Acoust. Soc. Am. 21, 159 (1949).
53. I. Koga, M. Aruga and Y. Yoshinaka, Phys. Rev. 109, 1467(1958).
54. H. Pailloux, J. Phys. Radium 19, 523 (1958).
55. A.R. Hutson and D.L. White, J. Appl. Phys. 33, 40 (1962).
56. J.J. Kayme, J. Acoust. Soc. Am. 26, 990 (1954).
57. W.G. Cady, Piezoelectricity, 1 (Dover Publications Inc, New
York, 1964).
58. M.E. Lines and A.M. Glass, Principles and applications of ferro
electric and related materials (Clarendon Press, Oxford, 1977).
59. R.H. Lyddane, R.G. Sachs and E. Teller, Phys. Rev. 59, 673
(1941).
60. W. Cochran and R.A. Cowley, J. Phys. Chem. Solids 23, 447(1962).
61. S.H. Chen, Phys. Rev. 163, 532 (1967).
62. A.A. Maradudin and S.H. Vosko, Rev. Mod. Phys. 40, 1 (1968).
63. J.L. Warren, Rev. Mod. Phys. 40, 38 (1968).

64. H. Montgomery, Proc. Roy. Soc. A309, 521 (1969).
65. D.F. Johnston, Rep. Progr. Phys. 23, 66(1960)
66. F.A. Cotton, Chemical Applications of Group theory(John Wiley & Sons, 1971).
67. M. Tinkhan, Group Theory and Quantum Mechanics (Mc Graw-Hill, 1964).
68. G. Shirane and S.J. Hoshino, J. Phys. Soc. Japan, 6, 265(1951).
69. H.D. Megaw, Proc. Phys. Soc. (London) 58, 10 (1946).
70. G. Shirane. R. Pepinsky and B.C. Fraser, Acta Cryst. 9 , 131 (1956).
71. R.G. Rhodes, Acta Cryst. 4, 105 (1951).
72. J. Harada, T. Pedersen and Z. Barnea, Acta Cryst. A26, 336(1970).
73. A.C. Hurley, Phil. Trans. A260, 1 (1966).
74. O.V. Kovalev, Irreducible representations of space groups (New York, Gordon and Brech, 1961).
75. A. Casher, M. Glück, Y. Gur, The irreducible representations of space groups (W.A. Benjamin, N. York, 1969).
76. L.L. Boyer and J.R. Hardey, Phys. Rev. B7, 2886 (1973).
77. R.S. Katiyar, J. Phys. C: Solid St. Phys. 3, 1087 (1970).
78. R.S. Katiyar and A.M. Mathai (Under Publication).
79. L. Pauling, The nature of the chemical Bond (Cornell University Press, 1960).
80. G. Leibfried and W. Ludwig, Solid Stat. Phys., 12, 276 (1961).

81. J.C. Slater, Phys. Rev. 78, 748 (1950).
82. J.T. Last, Phys. Rev. 105, 1740 (1957).
83. L. Merten, A. Naturf. A15, 47 (1962).
84. R. Loudon, Adv. Phys. 13, 423 (1964).
85. D. Berlincourt and H. Jaffe, Phys. Rev. 111, 143 (1958).
86. A.F. Devonshire, Phil. Mag. 40, 1040 (1949).
87. J. R. Hardy, Phil. Mag. 7, 315 (1962).
88. W.G. Stirling, J. Phys. C: Solid St. Phys. 5, 2711 (1972).
89. D.W. Marquardt, J. Soc. Ind. Appl. Math. 11, 431 (1963).
90. N.M. Steen and G.D. Byrne, Numerical solutions of systems of non linear algebraic equations (1973).