

202

ESTUDO DAS TRANSIÇÕES DE FASE DOS CRISTAIS DE
 SrTiO_3 E $(\text{NH}_4)_2\text{Cd}_2(\text{SO}_4)_3$ POR ESPALHAMENTO
RAMAN E ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

José Cláudio Galzerani

Orientador: Prof. Dr. Ram Sharan Katiyar

Tese apresentada ao IFGW
da UNICAMP, como parte
dos requisitos para obten
ção do título de Doutor
em Física.

Julho de 1980

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Dr. Ram Sharan Katiyar, orientador da presente tese, por todo apoio, intelectual e moral, que me dispensou no decorrer deste trabalho.

Ao amigo João de Deus Freire, pela indispensável colaboração durante o decorrer desta tese, e pela valiosa ajuda nos trabalhos de computação.

Aos amigos José Antonio Sanjurjo, José Leonil Duarte e Mauro Elias Biscaro, pelas frutíferas discussões.

Ao Ferminio Cesar Polachini e Danilo Cesar Vini, pelas valiosas colaborações técnicas.

A Rosa, Lori, Waldir e Ana, pelo correto trabalho de datilografia.

À FAPESP e CNPq pelo indispensável apoio financeiro através das bolsas concedidas.

À FAPESP, CNPq e CTA pelos auxílios ao projeto de pesquisa.

A minha esposa, Maria Carolina, pela leitura e correção do manuscrito, e, principalmente, pela compreensão e afeto, que nunca me deixou faltar, nos momentos difíceis, que, por vezes, decorreram da dedicação a esta tese.

Uma menção especial ao Prof. Dr. Sérgio P.S. Porto, pelas valiosas sugestões que prestou à realização do presente trabalho, bem como pela confiança com que sempre me distinguiu, fazendo-me adquirir um débito eterno.

ÍNDICE

	PÁG.
Resumo.....	xv
Abstract	xvii
Relação das Figuras	viii
Relação das Tabelas	xiii
Capítulo I: INTRODUÇÃO	1
Referências Bibliográficas	4
Capítulo II: PROPRIEDADES GERAIS DOS FERROELÉTRICOS E ANTIFERROELÉTRICOS	5
II.1: Definições - considerações gerais	5
II.1.1: Cristais ferroelétricos.....	5
II.1.2: Cristais antiferroelétricos	7
II.1.3: Cristais ferroelétricos impróprios..	9
II.2: Transição de Fase	11
II.2.1: Transição de primeira e segunda or - dem	11
II.2.2: Transição de ordem-desordem e de des locamento	12
II.3: A Teoria do modo "Soft"	17
II.4: Teoria de Mason	20
II.5: Estudos Experimentais das transições	26
Referências bibliográficas	30
Capítulo III: ESPECTROSCOPIA RAMAN E INFRAVERMELHO E APLICAÇÕES AO ESTUDO DAS TRANSIÇÕES DE FASE EM CRISTAIS	32
III.1: Espalhamento Raman	32
III.1.1: Conceitos básicos	32

III.1.2: O espalhamento Raman e o estudo das transições de fase em cristais.	36
III.2: Refletividade no infravermelho	42
III.2.1: Introdução	42
III.2.2: A resposta no infravermelho - a função dielétrica	43
III.2.3: A relação Lyddane-Sachs-Teller ...	45
III.2.4: A teoria de Dispersão Clássica ...	47
III.2.4: A análise de Kramers-Krönig	48
III.2.6: Infravermelho e as transições de fase em cristais	49
Referências bibliográficas	52
Capítulo IV: ESTUDO DA TRANSIÇÃO DE FASE NO CRISTAL DE SrTiO ₃ POR ESPECTROSCOPIA RAMAN E INFRA- VERMELHO	54
IV.1: Introdução	54
IV.2: Estrutura do SrTiO ₃ , temp. ambiente	56
IV.3: Dinâmica de rede e transições de fase - os modos "soft"	58
IV.3.1: O modo F _{1u}	58
IV.3.2: O modo R ₂₅ e a transição estrut. .	59
IV.4: Trabalhos anteriores em Raman e infraver - melho no SrTiO ₃	66
IV.5: Espalhamento Raman dependente da tempera - tura, no SrTiO ₃	70
IV.5.1: Parte experimental	70
i - Amostras	70
ii- Montagem (Raman)	70
iii- Aparelhagem p/var.temperatura.	71

IV.5.2: Resultados e conclusões	73
i - Fase cúbica.....	73
ii- Transição antidistorciva - fase tetragonal	75
iii- Os modos "soft" A_{1g} e E_g	88
iv- Relaxação do tipo de Debye	94
v - O modo F_{1u}	94
vi- Resultados amostra impura	99
IV.6: Refletividade do $SrTiO_3$ no infravermelho.....	102
IV.6.1: Parte experimental	102
i - Aparelhagem de infravermelho	102
ii - Resolução:parâmetros usados	106
iii- Equip.p/variação da temperatura..	107
iv - Amostras e proced.experimental...	108
IV.6.2: Resultados e conclusões	109
i - Métodos usados na análise	109
ii - Refletividade à temp.ambiente....	112
iii- A função dielétrica a 300 K	114
iv - Refletividade a baixas temp.	120
v - O modo "soft" F_{1u} e a relação LST	127
vi - O modo ω_4 (fase tetragonal)	132
Referências bibliográficas	135
Capítulo V: ESTUDO DAS TRANSIÇÕES DE FASE NO $(NH_4)_2Cd_2(SO_4)_3$ POR ESPALHAMENTO RAMAN	139
V.1: Introdução	139
V.2: Propriedades do cristal $(NH_4)_2Cd_2(SO_4)_3$	140
V.2.1: Estrutura a temperatura ambiente	140

PÁG.

V.2.2: Propriedades dielétricas e transição ferroelétrica.....	140
V.3: Espalhamento Raman dependente da temperatura	148
V.3.1: Modos de vibração da célula unitária na fase cúbica	148
V.3.2: Preparo das amostras	152
V.3.3: Montagens experimentais para espalhamento Raman e variação da temp.	152
V.3.4: Resultados e conclusões	153
i - modos externos e transições de fase - antidistorciva e ferroelétrica	153
ii - A molécula $(\text{NH}_4)^+$ e a transição.	172
iii- Os modos internos	172
iv - A linha Rayleigh e o espalhamento crítico	182
Referências bibliográficas	197
Capítulo VI: CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	200
VI.1: Conclusões	200
VI.2: Sugestões para trabalhos futuros	205
Referências bibliográficas	207
Apêndice A: REGRAS DE SELEÇÃO PARA O ESPALHAMENTO RAMAN DE PRIMEIRA ORDEM	208
Referências bibliográficas	212

	PÁG.
Apêndice B: MODOS DE VIBRAÇÃO DA CÉLULA UNITÁRIA	213
Referências bibliográficas	218
Apêndice C: AS SOLUÇÕES LOGITUDINAIS E TRANSVERSAIS DA FUNÇÃO DIELÉTRICA	219
Referências bibliográficas	226
Apêndice D: ACOPLAMENTO ENTRE MODOS	227
Referências	228

Relação das Figuras

<u>Figuras</u>	<u>Página</u>
II.1	Estrutura hipotética bi-dimensional para ferroelétrico e antiferroelétrico..... 8
II.2	Poço duplo de potencial para uma partícula no caso de um cristal ordem-desordem 14
II.3	Potencial para uma partícula, no caso de um cristal do tipo de deslocamento..... 15
III.1	Espectros de infravermelho (hipotéticos) para três tipos de config.de amostra..... 46
IV.1	Estrutura cristalina do SrTiO_3 , $T=300\text{ K}$ 56
IV.2	a - O modo R_{25} "soft" 60
	b - Zona de Brillouin para a rede cúbica simples 60
IV.3	a - Distorções do octaedro de oxigênios no plano perpendicular ao eixo c 63
	b - Configuração possível de deslocamento ao longo de c 63
	c - Configuração possível de deslocamento ao longo de c 63
IV.4	ω vs T para o modo "soft" R_{25} e os modos A_{1g} e E_g 63
IV.5	Diagrama da montagem para espalhamento Raman. 72
IV.6	Espectros Raman para a polarização (YY), $\bar{a}$ temperatura ambiente e 130 K..... 74
IV.7	Posições dos átomos na fase tetragonal do SrTiO_3 78
IV.8	Alguns dos modos normais de vibração da fase tetragonal 84

<u>Figuras</u>	<u>Página</u>
IV.9	Espectros Raman para as configurações Y(XX)Z e Z(YX)X, a 80 K 86
IV.10	Espectros Raman para as configurações Y(XZ)X, X(YX)Z e X(ZY)Z, a 80 K 87
IV.11	Espectros Raman do modo A_{1g} "soft", próximo da transição de fase 89
IV.12	$\omega_{A_{1g}}$ vs T e ω_{E_g} vs t 91
IV.13	$\ln \omega_{A_{1g}}$ vs $\ln(T_c - T)$ e $\ln \omega_{E_g}$ vs $\ln(T_c - T)$ 93
IV.14	Espalhamento Raman próximo da linha excita- dora para várias temperaturas - verificação de relaxação do tipo de Debye 95
IV.15	Espectro Raman para a polarização ZZ, 19 K. 96
IV.16	Verificação do modo "soft" infravermelho ativo, F_{1u} , no espalhamento Raman 98
IV.17	Espectro Raman do $SrTiO_3$, amostra impura, a 63 K 101
IV.18	Diagrama de blocos do espectrometro de infravermelho 103
IV.19	Curva de refletividade no infravermelho do $SrTiO_3$, à temperatura ambiente, e ajustes pela teoria de Dispersão Clássica 113
IV.20	Parte real da constante dielétrica do $SrTiO_3$, para as temperaturas 300 K e 80 K.. 117
IV.21	Parte imaginária da constante dielétrica do $SrTiO_3$, para as temperaturas 300 K e 80 K 118

<u>Figura</u>		<u>Página</u>
IV.22	Parte imaginária de $(-1/\epsilon)$ para o SrTiO_3 , para as temperaturas 300 K, 80 K e 15 K (região $400\text{-}470\text{ cm}^{-1}$)	119
IV.23	Curvas de refletividade no infravermelho do SrTiO_3 (experimental e ajustes), 200 K.	121
IV.24	Curvas de refletividade no infravermelho do SrTiO_3 (experimental e ajustes), a 100 K.	122
IV.25	Curvas de refletividade no infravermelho, do SrTiO_3 (experimental e ajustes), a 80 K..	123
IV.26	Curvas de refletividade no infravermelho, do SrTiO_3 (experimental e ajustes), a 15 K..	124
IV.27	Curvas experimentais de refletividade no infravermelho do SrTiO_3 , na região ($30\text{-}160\text{ cm}^{-1}$), diversas temperaturas	128
IV.28	ω_{TO_1} vs T (modo F_{1u} do SrTiO_3)	130
IV.29	$\omega_{\text{TO}_1}^2$ vs T (modo F_{1u} do SrTiO_3)	131
V.1	Constante dielétrica e perda dielétrica do $(\text{NH}_4)_2\text{Cd}_2(\text{SO}_4)_3$	141
V.2	Polarização espontânea do CAS	143
V.3	Espectros Raman do CAS, para a configura - ção Y(XX)Z, modos externos - para diversas temperaturas	154
V.4	Espectros Raman do CAS, para a configura - ção X(YY)Z, modos externos - para as tem - peraturas 300 K e 82 K	155
V.5	Espectros Raman do CAS, para a configura - ção Y(ZZ)X, modos externos, para diversas temperaturas	156

<u>Figura</u>		<u>Página</u>
V.6	Espectros Raman do CAS, para a configuração Y(XY)X, modos externos, para diversas temperaturas	157
V.7	Espectros Raman do CAS para a configuração Y(XZ)X, modos externos, para diversas temperaturas	158
V.8	Espectros Raman do CAS, para a configuração Y(ZY)X, modos externos, para diversas temperaturas	159
V.9	Espectros Raman para a configuração Y(XX)Z, para frequências próximas do zero - transição antidistorciva do CAS	164
V.10	ω^2 vs T, para o modo "soft" responsável pela transição antidistorciva do CAS	165
V.11	Esquema do fonon "soft" responsável pela transição imprópria de primeira ordem	167
V.12	Espectros Raman dos modos relacionados com a transição ferroelétrica do CAS	169
V.13	ω_1^2 vs T e ω_2^2 vs T : a transição ferroelétrica imprópria no CAS	170
V.14	Variação dos modos internos do CAS - geometria Y(XX)Z - com a temperatura, na região (350-700) cm^{-1}	175
V.15	Variação dos modos internos do CAS com a temperatura, configuração Y(XX)Z, na região 900-1300 cm^{-1}	176
V.16	Variação dos modos internos do CAS com a temperatura, configuração Y(XX)Z, na região 1300-1700 cm^{-1}	177

<u>Figura</u>		<u>Página</u>
V.17	Variação dos modos internos do CAS com a temperatura, configuração Y(XX)Z, na região 2800-3300 cm^{-1}	178
V.18	Aumento da linha Rayleigh no NH_4Cl	186
V.19	Aumento da linha Rayleigh na transição de fase ferroelétrica do CAS	191
C.1	Dispersão (qualitativa) para polariton transversal e longitudinal, para o caso de três modos não amortecidos	222
C.2	Partes real e imaginária da função dielétrica para a situação de três modos	223
C.3	Curvas de dispersão para os modos polaritons transversais no SrTiO_3	224

Relação das Tabelas

<u>Tabela</u>		<u>Página</u>
II.1	Os trinta e dois grupos puntuais	6
IV.1	Tabela de caracteres do grupo O_h	57
IV.2	Tabela de caracteres do grupo D_{4h}	62
IV.3	Tabelas de correlação entre os grupos O_h e D_{4h}	64
IV.4	Atribuições dos modos do $SrTiO_3$, 300 K	76
IV.5	Análise vibracional do $SrTiO_3$, fase tetragonal.	80
IV.6	Modos normais p/algumas das representações ir- redutíveis - fase tetragonal do $SrTiO_3$	83
IV.7	Atribuições dos modos de primeira ordem do $SrTiO_3$, T= 80 K	88
IV.8	Frequências dos modos A_{1g} e E_g do $SrTiO_3$, como função da temperatura	90
IV.9	Valores de $\epsilon(0)$ do $SrTiO_3$ usados nos ajustes das curvas de refletividade	111
IV.10	Parâmetros finais dos ajustes das curvas de re- fletividade (sem usar $\epsilon(0)$ medidos como parâ- metro fixo)	115
IV.11	Parâmetros finais dos ajustes das curvas de refletividade, usando $\epsilon(0)$ medidos como parâmetro fixo	116
IV.12	Frequências T0-L0 do $SrTiO_3$, temp. ambiente	120
IV.13	Frequências T0-L0 do $SrTiO_3$, como função da temperatura	126
V.1	Parâmetros para os cristais langbeinites	149
V.2	Tabela de caracteres do grupo T	149
V.3	Análise vibracional do CAS, temp. ambiente	150

<u>Tabela</u>		<u>Página</u>
V.4	Frequência dos modos externos (ZZ) do CAS, em função da temperatura	161
V.5	Frequências dos modos externos (elementos de fora da diagonal) do CAS, como função da tem - peratura.....	162
V.6	Modos fundamentais do $(\text{NH}_4)^+$	173
V.7	Modos fundamentais do $(\text{SO}_4)^{2-}$	174
V.8	Modos internos do CAS (elementos da diagonal do tensor de polarizabilidade) para as tem - peraturas 300 K e 80 K	179
V.9	Modos internos do CAS (elementos de fora da diagonal do tensor de polarizabilidade), para as temperaturas 300 K e 82 K	180

RESUMO

Desenvolvemos estudos detalhados dos espectros Raman dos cristais de SrTiO_3 e $(\text{NH}_4)_2\text{Cd}_2(\text{SO}_4)_3$, e da refletividade no infravermelho do SrTiO_3 , visando compreender os mecanismos das transições de fase desses cristais.

Quanto ao SrTiO_3 , o comportamento de modo "soft" dos fonons A_{1g} e E_g de baixas frequências, na fase tetragonal, explica a transição de fase antidistorciva cúbico-tetragonal, que ocorre a 111 K em nossa amostra. Esses modos originam-se do modo R_{25} de baixa frequência (do canto da zona), observado na fase cúbica; com base neste fato, a transição pode ser vista como o dobramento da zona de Brillouin, tal que o ponto R (do canto), passa para o centro. Com base nas relações de compatibilidade, as posições estruturais para os vários átomos na fase tetragonal e suas simetrias de "sítio" são preditas.

A fim de verificar a existência da transição paraelétrico-ferroelétrico (caso ela ocorra) abaixo de 38 K, efetuamos, sistematicamente, as medidas de refletividade no infravermelho. Os espectros foram analisados usando um formalismo de modos de osciladores clássicos acoplados, e produziram concordância razoavelmente boa com a análise de Kramers-Krönig. Os resultados extrapolados mostram que o modo F_{1u} mais baixo deveria decrescer até zero em torno de 10 K, sugerindo, então, uma forte possibilidade de uma fase ferroelétrica neste cristal. Abaixo de 111 K, pudemos observar o modo E_u (originário do R'_{25}), cuja existência não havia sido ainda verificada, embora prevista. É importante mencionar, que observamos todos os modos F_{1u} (e a variação com a temperatura do menor deles), nos espectros

Raman de amostras de SrTiO_3 com alguns defeitos.

A variação com a temperatura dos espectros / Raman do ferroelétrico impróprio $(\text{NH}_4)_2\text{Cd}_2(\text{SO}_4)_3$, revelou a presença de uma nova transição de fase antidistorciva, em torno de 162 K, da simetria cúbica (T) para a simetria ortorrômbica (D_2). Essa transição é disparada pelo amolecimento de um modo que pertence a algum ponto crítico do canto da zona, acima da temperatura de transição. O dobramento da célula unitária pode, então, ser predito, pela observação de modos "soft" nos espectros / Raman abaixo de 162 K. As drásticas mudanças nos espectros a temperaturas mais baixas, mostram que a transição ferroelétrica ocorre em torno de 91.5 K. Essa transição é disparada por outro modo "soft", do ponto M da zona de Brillouin. Na fase ferroelétrica, (simetria C_2), observamos dois fonons "soft" polares, originários deste modo. O comportamento desses modos com a temperatura é semelhante àquele observado no $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3$, por espalhamento de neutrons.

É interessante notar que na transição de fase ferroelétrica do $(\text{NH}_4)_2\text{Cd}_2(\text{SO}_4)_3$, o pico central do espectro aumenta de forma anômala; atribuímos esse crescimento anômalo a movimentos das paredes dos domínios.

ABSTRACT

We studied in detail the Raman spectra of the crystals of SrTiO_3 and $(\text{NH}_4)_2\text{Cd}_2(\text{SO}_4)_3$, and the infrared reflectivity of SrTiO_3 , in order to understand the mechanisms of the phase transitions in these crystals.

In regard to SrTiO_3 , the soft mode behaviour of the low frequency A_{1g} and E_g modes, in the tetragonal phase, explains the antidistortive cubic to tetragonal phase transition, occurring at 111 K in our sample. These modes originate from the low frequency zone boundary R_{25} mode, observed in the cubic phase; on this basis, the transition can be viewed as the folding of the Brillouin zone, so that the boundary point, R, falls at the center. On the basis of the compatibility relations, the structural positions for various atoms in the tetragonal phase and their site symmetries are predicted.

In order to verify the existence of the / paraelectric-ferroelectric transition (if any) below 38 K, we carried out systematically the far infrared reflectivity measurements. The spectra were analyzed using a coupled mode formalism of classical oscillators and produced reasonably good agreement with the Kramers-Kronig analysis. The extrapolated results show that the lowest F_{1u} mode should decrease to zero around 10 K, thereby suggesting a strong possibility of a ferroelectric phase in this crystal. Below 111 K, we were able to observe the E_u mode (originated from the R_{25}), whose existence had not yet been verified. It is noteworthy to mention that we observed all of the F_{1u} modes (and the temperature variation of the lowest one), in the Raman spectra of samples of SrTiO_3 with

some defects.

The temperature variation of Raman spectra of improper ferroelectric $(\text{NH}_4)_2\text{Cd}_2(\text{SO}_4)_3$, revealed the presence of a new antidistortive phase transition, around 162 K, from cubic (T) symmetry to orthorhombic (D_2) symmetry. This transition is triggered by the softening of a mode belonging to some zone boundary critical point above this temperature. The doubling of the unit cell can then be predicted due to the observation of soft modes in Raman spectra below 162 K. The drastic changes in the spectra at lower temperatures show that the ferroelectric transition occurs around 91.5 K. This transition is triggered by another soft mode, from the M point of the Brillouin zone. In the ferroelectric phase (C_2 symmetry), we observed two soft polar phonons, originate from this mode. The temperature behaviour of these modes is similar to that observed in $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3$, by neutron inelastic scattering.

It is interesting to note that at the / ferroelectric phase transition, the central peak of the spectrum increases anomalously; we attributed this anomalous increase in the central peak to movements of domain walls.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Os ferroelétricos apresentam fortes anomalias em muitas de suas propriedades físicas, tais como constante dielétrica, coeficientes piezoelétricos, constantes elásticas, etc. Algumas dessas propriedades são comumente usadas para construir aparelhos especiais, como por exemplo, condensadores de alta capacidade, transdutores, elementos de memória, amplificadores paramétricos, moduladores de luz, etc.

As propriedades anômalas do cristal ferroelétrico estão intimamente ligadas a alguns modos de vibração dipolares, indicando uma natureza dinâmica do mecanismo de ferroeletricidade^(1,2,3). De acordo com esta idéia, uma transição de fase ao estado ferroelétrico pode ser tratada do ponto de vista da estabilidade da estrutura cristalina com respeito a estes modos normais. Evidentemente, essa aproximação só poderá ser aplicada a transições de fase acompanhadas por um re-arranjo da estrutura cristalina, com uma mudança nas ligações elásticas; isso elimina transições do tipo ordem-desordem.

No capítulo II, introduzimos alguns conceitos básicos sobre o fenômeno da ferroeletricidade em cristais, e os métodos para detectar e estudar as transições de fase.

As pesquisas em espalhamento da luz em sólidos que exibem transições estruturais de fase, têm-se mostrado de grande utilidade para uma melhor compreensão do mecanismo físico responsável pela transição. Em particular, o espalhamento Raman em materiais ferroelétricos mostra uma variedade de efeitos dependentes da temperatura, que envolvem os modos normais do sistema, tais como: modos "soft", modos difusos, pico central, etc.

Os resultados obtidos do espalhamento Raman / nem sempre descrevem todos os fonons do centro da zona. Por exemplo, no caso de cristais centrosimétricos, os modos dipolares são proibidos no espalhamento Raman de primeira ordem. Esses modos / são, contudo, ativos no infravermelho. Assim sendo, a espectroscopia no infravermelho é complementar aos estudos Raman.

Essas duas técnicas (espalhamento Raman e refletividade no infravermelho) foram utilizadas no presente trabalho. Por isso, damos, no capítulo III algumas noções sobre suas aplicações ao estudo das transições de fase em cristais.

Estudamos as transições de fase que ocorrem nos cristais SrTiO_3 e $(\text{NH}_4)_2\text{Cd}_2(\text{SO}_4)_3$.

No capítulo IV são apresentadas as pesquisas / realizadas no SrTiO_3 . Este cristal é interessante porque, além de sua estrutura relativamente simples, apresenta dois modos "soft", sendo um do ponto R da zona de Brillouin (à temperatura ambiente), e outro do ponto Γ ^(4,5). O SrTiO_3 , entretanto, não é ferroelétrico. Ocorre no mesmo uma transição estrutural, associada ao fonon do ponto R. Nossos estudos visam dirimir dúvidas sobre o comportamento desses modos com a temperatura ^(5,6,7). Também procuramos observar a existência de relaxação do tipo de Debye no SrTiO_3 , que havia sido relatada anteriormente ⁽⁷⁾. Devemos, ainda, esclarecer a existência (ou não) de espalhamento Raman de primeira ordem na fase cúbica do cristal (proibida por teoria de grupos) ^(8,9). Quanto à transição estrutural (T-110 K), esperamos poder confirmar, ou descartar a hipótese anteriormente feita sobre a estrutura para / as temperaturas baixas ⁽⁵⁾. Propomos, no mesmo capítulo, as posições dos átomos na fase para $T < T_c$; com base nestas posições, encontramos os modos normais de vibração nesta fase. Tais estudos foram efetuados com o espalhamento Raman e refletividade no infra

vermelho, dependentes da temperatura.

O capítulo V da tese apresenta os resultados / que obtivemos do estudo do espalhamento Raman dependente da temperatura, no monocristal $(\text{NH}_4)_2\text{Cd}_2(\text{SO}_4)_3$, que não havia sido realizado anteriormente. Este cristal possui uma transição ferroelétrica em torno de 92 K ⁽¹⁰⁾, cujo mecanismo não é conhecido. Tem um comportamento dielétrico peculiar próximo de T_c ⁽¹¹⁾, sendo conhecido como um ferroelétrico impróprio. Procuramos estudar o comportamento dos modos externos com a temperatura, a influência da molécula $(\text{NH}_4)^+$ na transição, os modos internos e, ainda, o comportamento da linha Rayleigh na transição.

Nos apêndices, foram resumidos aspectos relevantes sobre as regras de seleção Raman, a classificação dos modos normais e a obtenção dos vetores da base, e uma extensão do formalismo sobre a função dielétrica (utilizada na análise dos dados de infravermelho).

Referências

- 1) P. W. Anderson, "Fizika Dielectrikov", editado por G. I. Skanavi, (Acad.Nauk. SSSR, Fiz. Inst. im.P.N. Lebedeva), Moscou (1960).
- 2) V. L. Ginzburg, Sov. Phys. Solid State 2, 1824 (1960).
- 3) W. Cochran, Phys.Rev. Lett., 3, 412 (1959).
- 4) A. S. Barker, Jr. e M. Tinkhan, Phys. Rev. 125,nº 5, 1527 (1962).
- 5) P. A. Fleury, J. F. Scott e J.M. Worlock, Phys. Rev. Lett. 21, 16 (1968).
- 6) J. M. Worlock e D. H. Olson, in "Proceedings da Segunda Conferência Internacional sobre Espalhamento da Luz em sólidos", editado por M. Balkanski, Flammarion, Paris, pg.410 (1971).
- 7) L. A. Firstein, G. A. Barbosa e S.P.S. Porto, in "Proceedings da Terceira Conferência Internacional sobre Espalhamento da Luz em Sólidos", editado por M. Balkanski, Flammarion, Paris, pg. 866 (1975).
- 8) L. Rimai e J. L. Parsons, Solid State Comm., 5, 387, (1967).
- 9) C. H. Perry, J. H. Fertel e T. F. McNelly, J. Chem. Phys. 47,nº 5, 1619 (1967).
- 10) F. Jona e R. Pepinsky, Phys. Rev. 103, 1126 (1956).
- 11) H. Oshima e E. Nakamura, J. Phys. Chem Solids, 27,481 (1966).

CAPÍTULO II

PROPRIEDADES GERAIS DOS FERROELÉTRICOS E ANTIFERROELÉTRICOS

II.1 - Definições - Considerações GeraisII.1.1 - Cristais Ferroelétricos

Ferroelétrico é o cristal que exhibe histerese na sua relação D/E , onde $\vec{E}$ é o campo elétrico macroscópico através do cristal, e $\vec{D}$ é o vetor deslocamento elétrico. Para cristais altamente condutores, não é possível obter-se um campo mensurável através das amostras, e essa definição deve ser generalizada (GeTe , Na_xWO_3). Desta forma, para incluir esses cristais, alguns autores⁽¹⁾ definem como ferroelétricos os cristais que possuem um fonon ótico polar, cujo auto-vetor é o mesmo que os deslocamentos iônicos requeridos para transformar a rede numa estrutura centríca, com o mesmo número de ions, por célula unitária primitiva.

Das trinta e duas classes cristalinas, onze são caracterizadas pela existência de um centro de simetria, e os cristais centro-simétricos não podem possuir polarização finita⁽²⁾. As restantes vinte e quatro classes tem um ou mais eixos polares, mostrando, portanto, propriedades vetoriais ou tensoriais. Com exceção da classe cúbica 432, todas as vinte demais exibem efeito piezoelétrico, isto é, a aplicação de pressão externa provoca o aparecimento de polaridade elétrica. Das vinte classes piezoelétricos, dez possuem um único eixo polar, isto é, um eixo, que mostra propriedades, em uma extremidade, diferentes das propriedades da outra extremidade. Esses cristais podem apresentar polarização espontânea, mas este efeito depende da temperatura (efeito piroelétrico). Dentre os cristais piroelétricos, são fer-

roelétricos aqueles para os quais a direção da polarização espontânea pode ser invertida pela aplicação de um campo elétrico. Assim, a característica fundamental de um ferroelétrico, não é ter polarização espontânea, mas sim o fato da polarização espontânea poder ser invertida por meio de um campo elétrico.

Tabela II.1: Os 32 grupos pontuais

		centro simétricos		não centro-simétricos	
				polar	não polar
	Triclínico		T	1	
Biaxial	Monoclínico		2/m	2	m
	Ortorrômbico		mmm	mm2	222
	Tetragonal	4/m	4/mmm	4	4mm $\bar{4}$ 42m 422
Uniaxial	Trigonal	$\bar{3}$	$\bar{3}m$	3	3m 32
	Hexagonal	6/m	6/mmm	6	6mm $\bar{6}$ $\bar{6}m2$ 622
Oticamente					
isotrópico	Cúbico	m3	m3m		432 $\bar{4}32$ 23

A polarização espontânea (P_s) pode ocorrer em virtude da ordenação de dipolos, já existentes na estrutura, ou da criação de novos dipolos, ou, de preferência, de pseudo-dipolos, por deslocamentos iônicos. P_s varia de 10^{-7} coul/cm² a 10^{-4} coul/cm².

Muitos ferroelétricos têm uma temperatura Curie, acima da qual mostram comportamento dielétrico normal. Como os deslocamentos atômicos provocados por um campo elétrico só podem ser pequenos, os dois estados com polaridades opostas vão diferir muito pouco um do outro, e também de um estado não polar intermediário. É lógico então esperar-se que este estado não polar possa

ser alcançado pela variação da temperatura. Segundo Devonshire⁽³⁾, muitos ferroelétricos decompõem-se antes da temperatura Curie ser alcançada.

Em termos da transição, a nomenclatura atual chama de ferrodistorciva a transição estrutural "disparada" por um modo "soft" do centro da zona de Brillouin⁽⁴⁾. Portanto, a transição ferroelétrica pertence ao sub-grupo das transições ferrodistorcivas, envolvendo a condensação de um modo polar ou óticamente ativo e cuja condensação causa o aparecimento de uma ordem de longo alcance.

II.1.2 - Cristais Antiferroelétricos

O uso exato deste termo é, ainda, motivo de discussão. Antigamente dizia-se que um cristal seria antiferroelétrico numa fase I, se a transição para uma fase II (a uma temperatura mais elevada), mostrasse um pequeno pico na constante dielétrica, na temperatura de transição. O problema é que, um cristal sem uma transição de fase não poderia ser considerado anti-ferroelétrico, e, ainda mais, a fase II não poderia ser antiferroelétrica. Para evitar esses impasses, Scott⁽¹⁾ define como antiferroelétrico o cristal que tem um fonon ótico polar, cujo auto-vetor é o mesmo que os deslocamentos iônicos requeridos para transformar a rede numa estrutura cêntrica, tendo metade (ou um quarto, um sexto, etc.) de íons por célula unitária primitiva. Com essa definição, um antiferroelétrico pode ser, ou não, cêntrico. Ainda mais, um cristal pode ser simultaneamente ferroelétrico e antiferroelétrico a uma dada temperatura. Entretanto, as fases do SrTiO_3 , KMnF_3 e LaAlO_3 , com duas fórmulas por célula primitiva, não caem na defi-

nição acima pois os auto vetores, que caracterizam suas transformações em células primitivas mais simples, são auto vetores de fônons não polares. Então, atualmente, denomina-se antidistorciva (ou antiferrodistorciva), de maneira geral, a transição provocada pela condensação de um modo pertencente a um ponto da zona de Brillouin, diferente do centro⁽⁴⁾. Se este modo for polar e pertencer ao canto da zona, a transição se chamará antipolar. Mais particularmente, o subgrupo dos sistemas antipolares, que exibem anomalias grandes na constante dielétrica próximo de T_c , e que podem ser transformados numa fase ferroelétrica, induzida pela aplicação de um campo elétrico, serão denominados antiferroelétricos.

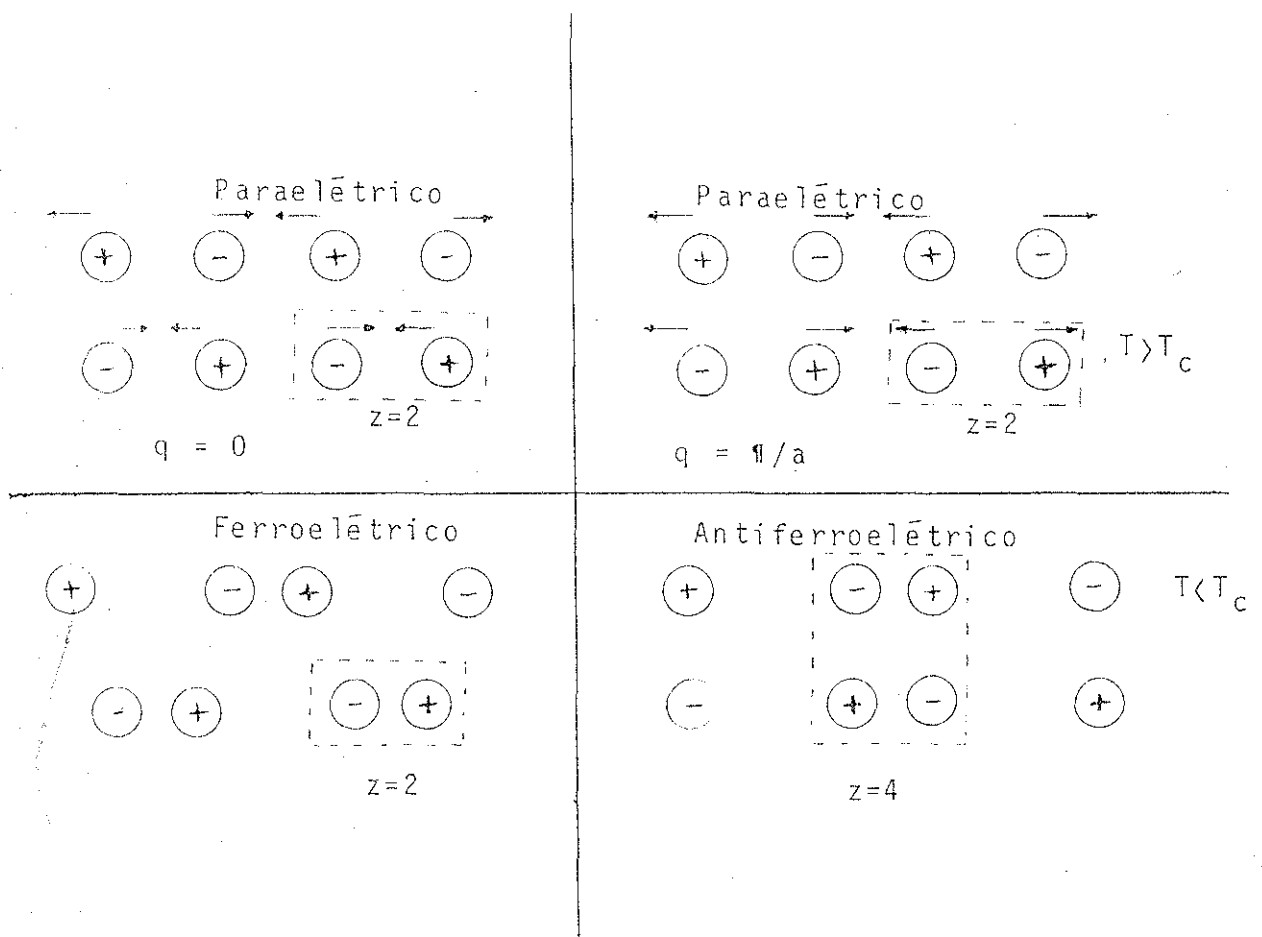


Figura II.1 : Estrutura hipotética bi-dimensional para ferroelétrico e antiferroelétrico.

Quando uma transição é encontrada, seu caráter antiferroelétrico pode ser ainda confirmado, medindo-se a variação do ponto de Curie (T_C) com a pressão hidrostática (σ). Numa transição antiferroelétrica, $dT_C/d\sigma > 0$.

II.1.3 - Cristais Ferroelétricos Impróprios

Se compararmos a constante dielétrica ϵ de diferentes ferroelétricos, encontraremos uma diferença surpreendente na magnitude deste parâmetro, e em sua variação com a temperatura. Exemplos marcantes dessas discrepâncias aparecem na comparação entre o BaTiO_3 e o $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$, (GMO). O comportamento de ϵ no BaTiO_3 segue a teoria de Landau das transições de fase, onde a polarização é tomada como o parâmetro da transição de fase. Dois aspectos básicos de um parâmetro da transição de fase são os seguintes:

i) Aspecto de simetria: A simetria do parâmetro de transição de fase é especificada por uma única representação fisicamente irredutível do grupo de alta simetria (de acordo com o qual o parâmetro se transforma), e ela determina completamente as possíveis simetrias da fase de baixa simetria.

ii) Aspecto físico: A uma temperatura T_0 , o cristal seria instável com respeito ao parâmetro da transição de fase, com todas as outras variáveis termodinâmicas extensivas conservadas constantes. Consequentemente, a suscetibilidade "grampeada" iria divergir em T_0 .

Uma vez que ϵ "grampeada" é estritamente constante, através da transição ferroelétrica no GMO, e a partir do aspecto físico acima citado, pode-se concluir que, neste caso, a polarização não pode ser o parâmetro da transição de fase. O apa-

recimento da polarização espontânea deve se dar em virtude de um acoplamento entre $\vec{P}_s$ e o verdadeiro parâmetro da transição de fase. A possibilidade de existência desse tipo de ferroelétrico foi apontada por Indenbon⁽⁵⁾.

Podemos pensar nesta classe de ferroelétricos como sendo não ferrodistorcivos. Para entender essa colocação, é necessário reconhecer que, em virtude da existência de acoplamento entre modos, não é uma condição necessária para a ferroeletricidade, que um modo polar do centro da zona seja a instabilidade que "dirige" a transição. Algumas vezes, um modo antidistorcivo - "soft" pode acoplar-se direta ou indiretamente, a um modo polar do centro da zona, e, pela condensação, induzir então uma pequena polarização espontânea, de modo indireto. Referimo-nos a essa transição como sendo intrinsecamente antidistorciva, mas extrinsecamente ferroelétrica. Neste caso, o parâmetro de ordem primário é de caráter antidistorcivo, enquanto a polarização espontânea é conhecida como um parâmetro de ordem secundária da transição.

No caso do GMO, a transição de fase é causada pela instabilidade de fonon no ponto M da Zona de Brillouin⁽⁶⁾. Chamamos a este tipo de ferroelétrico de impróprio, em contraste com os ferroelétricos próprios (como o BaTiO_3 , TGS, etc.) que mostram uma instabilidade dielétrica. Estritamente falando, os termos próprio e impróprio devem se referir mais à transição ferroelétrica do que ao ferroelétrico, já que o mesmo material pode apresentar transições próprias e impróprias (ex: iron-iodine).

Um outro exemplo de material cuja transição ferroelétrica é dita imprópria, é o $(\text{NH}_4)_2\text{Cd}_2(\text{SO}_4)_3$ ⁽⁷⁾, que será estudado no presente trabalho, capítulo V.

II.2 - Transição de Fase

II.2.1 - Transição de Primeira e de Segunda Ordem

Quanto à natureza termodinâmica, a transição de fase pode ser considerada de primeira ou de segunda ordem. As principais características, que permitem distinguir os dois tipos de transição, são as seguintes:

(i) - Transição de Primeira Ordem:

- o parâmetro de deslocamento (ou de ordem) sofre descontinuidade na temperatura de transição, T_c ; nos ferroelétricos próprios, este parâmetro é a polarização espontânea.

- o fenômeno crítico (aumento ou decréscimo anômalo de uma quantidade física na vizinhança do ponto crítico) ocorre fora do ponto de Curie T_c , isto é, a temperatura de Curie-Weiss é diferente da temperatura de transição.

- a frequência de um modo ótico transversal (modo "soft") exibe uma descontinuidade em T_c , e não precisa decrescer para zero em T_0 . Em geral, o não aparecimento do modo "soft" seria uma indicação de que a transição é de primeira ordem, ou de que o modo "soft" é altamente amortecido.

- para ocorrer transição de primeira ordem, não existem requisitos de simetria, só é necessário que as energias livres das duas fases sejam iguais na temperatura de transição.

- a medida de ϵ apresenta histerese.

- o calor específico exibe um pico fino da flutuação no qual existe histerese térmica em adição ao calor latente.

(ii) - Transição da Segunda Ordem:

- o parâmetro de deslocamento decresce continuamente para

zero à medida que a temperatura se aproxima de T_c (nos ferroelétricos próprios este parâmetro é a polarização espontânea).

- o fenômeno crítico ocorre no ponto de Curie, isto é, a temperatura de Curie-Weiss é a mesma que a temperatura de transição.

- para transições do tipo "de deslocamento" a frequência do modo "soft" decresce para zero, à medida que T_c é alcançada (por cima e por baixo).

- numa transição de segunda ordem (ou transição contínua), as propriedades do cristal mudam gradualmente; apenas uma fase existe, em qualquer temperatura e a transição é melhor descrita - como uma transição dentro de uma fase, do que entre duas fases.

II.2.2 - Transição de ordem-desordem e de deslocamento

Os inúmeros ferroelétricos podem ainda ser classificados, segundo sua transição, como cristais do tipo ordem-desordem e do tipo de deslocamento. Vamos ilustrar essa classificação com dois exemplos:

KDP

No caso do KH_2PO_4 , os deslocamentos fundamentais são os dos átomos de hidrogênio, que formam pontes entre grupos fosfatos vizinhos. Esses deslocamentos formam ângulos retos com a polarização resultante, de tal forma que não influem diretamente na polarização. Ainda mais, os hidrogênios arranjam-se de forma ordenada abaixo da temperatura crítica, e perdem essa ordenação acima de T_c ; esse arranjo ordenado resulta em forças alteradas nos outros íons, que levam a uma distorção do cristal como um todo, e finalmente a um momento permanente. Existe, em outras palavras, uma transformação de ordem-desordem do KH_2PO_4 na temperatura crítica.

No caso do BaTiO_3 , os deslocamentos fundamentais são deslocamentos de todos os íons, mas podemos descrever a polarização como sendo proveniente de um deslocamento, em uma direção, dos íons positivos Ba^{+2} e Ti^{+4} , e dos íons negativos O^{-2} , na direção oposta. Então, os deslocamentos dos íons levam diretamente à polarização permanente, e não existe desordenação do cristal, acima da temperatura de transição.

Geralmente, qualquer tipo de transição de fase em dielétricos, é acompanhada por uma anomalia da constante dielétrica; uma transição ferroelétrica, sendo, geralmente, uma transição de uma fase polar para uma não polar, não é exceção a essa regra. Em muitos ferroelétricos, a dependência da constante dielétrica estática com a temperatura, acima da temperatura de transição (fase paraelétrica) pode ser descrita com bastante precisão pela lei de Curie-Weiss (da lei análoga para os ferromagnéticos):

$$\epsilon(0) = \epsilon_0 + \frac{C}{T - T_0} \quad (\text{II-1})$$

onde a parte ϵ_0 , independente da temperatura, pode ser geralmente desprezada; C é a constante de Curie, e T_0 é a temperatura de Curie-Weiss (que pode ser diferente da temperatura de transição - T_C para transição de primeira ordem).

Os ferroelétricos do tipo ordem desordem são caracterizados por valores pequenos da constante C (da ordem de 10^3). Pode ser mostrado que essa ordem de magnitude deve ser esperada para uma substância que contenha um número de dipolos semelhantes, cada um dos quais com duas posições de equilíbrio, que correspondem às orientações opostas do dipolo. Esse modelo de dipolo é praticamente equivalente àquele de um íon, movendo-se num po-

tencial do tipo mostrado na figura abaixo:

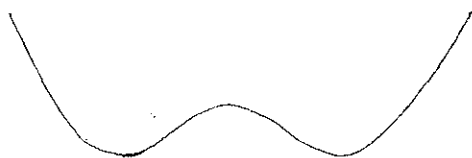


Figura II-2 : Poço duplo de potencial para uma partícula no caso de um cristal do tipo ordem-desordem

A constante dielétrica de tal modelo assume a forma:

$$\epsilon(0) = \frac{4\pi}{\gamma} \frac{T_0}{T - T_0} \quad (\text{II-2})$$

onde γ é o fator de Lorentz, que aparece na fórmula do campo interno de Lorentz, $F = E + \gamma P$, e T_0 é a temperatura de Curie-Weiss. O fator γ , dependente da estrutura atômica particular, é, porém, da ordem de $4\pi/3$. Podemos, desta forma escrever, para a constante dielétrica:

$$\epsilon(0) \cong \frac{3T_0}{T - T_0} \quad , \quad (\text{II-3})$$

o que implica que C é da ordem de $3T_0$, isto é, para $T_0 \sim 300^\circ\text{K}$, da ordem de 10^3 . O valor pequeno de C corresponde ao fato de que o crescimento anômalo de ϵ é observado apenas nas vizinhanças mais

próximas do ponto de Curie.

Nota-se, ainda, que o calor específico mostra uma grande anomalia de variação do ponto λ na temperatura crítica. Integrando a área sob essa anomalia, pode-se achar o aumento da entropia que ocorre quando o cristal passa do estado polarizado para o não polarizado e esse aumento tem a magnitude que se esperaria ao passarmos de um arranjo ordenado para um arranjo desordenado.

As constantes de Curie-Weiss dos cristais do tipo de deslocamento são muito grandes, da ordem de 10^5 . Isso pode ser explicado, considerando-se que as substâncias nesse grupo contêm, digamos, N ions oscilatórios por unidade de volume, e que cada ion produz um momento elétrico $e x$, quando é deslocado a uma distância x de sua posição de equilíbrio normal. Expressando a energia de um ion, com relação a sua posição de equilíbrio, na forma $a x^2 + b x^4$, Devonshire (na ref. 8) mostrou que a constante dielétrica assume a forma:

$$\epsilon(0) = \frac{4\pi N e^2}{6K} \frac{a}{b} \frac{1}{T - T_0} \quad (\text{II-4})$$

onde K é a constante de Boltzmann. Portanto, a dependência da constante dielétrica com a temperatura está relacionada com o termo anarmônico $b x^4$ na energia de um ion. Isso corresponde ao modelo de um ion, movendo-se em um potencial do tipo mostrado na figura abaixo.



Figura II-3 : Potencial para uma partícula, no caso de um cristal do tipo de deslocamento

A equação para a constante dielétrica mostra que, se b é pequeno, a dependência de ϵ com a temperatura é pequena, e, então, C será grande.

Para estes cristais, a anomalia do calor específico co é muito pequena.

Segundo Devonshire⁽⁹⁾, os dois tipos realmente não representam uma dicotomia estrita de ferroelétricos, mas sim extremos com possíveis situações intermediárias. Nos parágrafos seguintes, descreveremos as teorias que melhor puderam explicar as transições de deslocamento e ordem-desordem.

É interessante notar ainda, que alguns cristais têm a constante de Curie-Weiss (C) praticamente nula: a constante dielétrica estática é constante na fase paraelétrica. Este é o caso do $(\text{NH}_4)_2\text{Cd}_2(\text{SO}_4)_3$, cuja transição estudamos por espalhamento Raman (capítulo V).

II.3 - A Teoria do Modo "Soft"

A conexão entre as propriedades ferroelétricas do cristal e as propriedades dinâmicas pode ser vista de modo simples através da relação de Lyddane-Sachs-Teller (LST)⁽¹⁰⁾, como já havia sido notado por Fröhlich⁽¹¹⁾, em 1949. Na sua forma mais simples, aplicável a cristais iônicos diatômicos da estrutura do NaCl ou CsCl, a relação LST é escrita:

$$\frac{\omega_{LO}}{\omega_{TO}} = \left[\frac{\epsilon(0)}{\epsilon_{\infty}} \right]^{1/2} \quad (\text{II-5})$$

onde ω_{LO} e ω_{TO} são as frequências dos modos óticos, longitudinal e transversal, com comprimentos de onda infinitos, $\epsilon(0)$ é a constante dielétrica estática, e ϵ_{∞} é a constante dielétrica para altas frequências. Num cristal ferroelétrico, a variação da constante dielétrica estática com a temperatura segue a lei de Curie Weiss (eq. II-1), acima da temperatura de transição.

Segundo Cochran⁽¹²⁾ e Anderson⁽¹³⁾, com base na relação LST, se excluirmos a possibilidade de que $\omega_{LO} \rightarrow \infty$ quando $T \rightarrow T_0$, a dependência com a temperatura de $\epsilon(0)$, dada pela lei de Curie-Weiss, implica que os modos óticos transversais de comprimentos de onda infinitos, têm uma dependência anômala com a temperatura, acima da temperatura de transição (fase paraelétrica), da forma:

$$\omega_{TO}^2 = \alpha(T - T_0) \quad (\text{II-6})$$

onde T_0 é a temperatura de Curie-Weiss.

A relação LST aplica-se apenas para cristais dia-

tômicos, nos quais cada átomo tem arredores de simetria tetrago -
nais. Cochran e Cowley⁽¹⁴⁾ estenderam essa equação para um cris -
tal cúbico, com n átomos na célula primitiva, considerando o
cristal como composto de um sistema de osciladores harmônicos sem
amortecimentos.

$$\frac{\epsilon(0)}{\epsilon_{\infty}} = \pi \sum_{i=2}^n \frac{(\omega_{LO,i})^2}{(\omega_{TO,i})^2} \quad (\text{II-7})$$

Sendo estabelecido experimentalmente, que a con -
tribuição para a constante dielétrica estática está associada com
modos ôticos transversais, e considerando-se que na fase paraelê -
trica ϵ_0 depende de T conforme a equação (II-1), uma relação en -
tre o produto de freqüências quasi-harmônicas $\pi \sum_i \omega_{TO,i}^2$ e a tempera -
tura, pode ser expressa como:

$$\pi \sum_i \omega_{TO,i}^2 \propto (T - T_0) \quad (\text{II-8})$$

Alterando-se T , as distâncias das ligações entre
os átomos variam, e, conseqüentemente, variam as forças entre
eles. A menor freqüência vai variar muito com a variação das for -
ças. Então, Cochran explicou que a equação (II-8) pode se aproxi -
mar da equação (II-6).

A proposição de que uma transição de fase estrutu -
ral resulta da instabilidade do cristal contra um modo particular,
foi desenvolvida para cristais ferroelétricos. Logo depois que a
equação (II-6) foi proposta, sua validade foi verificada, para o
comportamento do modo ôtico transversal do SrTiO_3 , usando dados
de refletividade no infravermelho⁽¹⁵⁾, e espalhamento de neu -
trons⁽¹⁶⁾, tendo sido testada, desde então, num número considerã -

vel de cristais.

Assim como na teoria de Landau para as transições de fase⁽¹⁷⁾, o modelo do modo "soft" não explica a origem da dependência com a temperatura, do parâmetro de ordem. Sem dúvida, a origem de tal dependência difere para cada transição estudada. Por exemplo, no V_3Si e Nb_3Sn , acredita-se que essa dependência ocorra em virtude de uma dependência com a temperatura das propriedades eletrônicas, mudando a frequência do modo normal⁽¹⁸⁾, enquanto que nos ferroelétricos com pontes de hidrogênio, um modelo de "tunelamento" é usado.⁽¹⁹⁾

A teoria do modo "soft" para as transições estruturais é surpreendentemente diferente dos tratamentos dados a outras transições de fase. Na teoria das transições de fase magnéticas, enormes avanços resultaram da observação da importância das flutuações críticas, e dos expoentes que descrevem o comportamento das várias quantidades mensuráveis, perto da transição de fase. De certo modo, a falha do modelo do modo "soft" para transições estruturais está no fato dele não levar em conta, adequadamente, as flutuações críticas, o que poderia propiciar uma descrição unificada do fenômeno de transição de fase.

II.4 - Teoria de Mason: Relaxação Dielétrica para Explicar a Transição em Cristais do Tipo Ordem-Desordem

Definimos um cristal como sendo do tipo ordem-desordem, se esse cristal tem pelo menos uma sub-rede que consiste de partículas que têm uma ou mais posições equivalentes num "sítio" da rede. Essas partículas têm graus de liberdade extras, em comparação com os graus de liberdade das partículas que formam a rede ordenada. Por esse raciocínio, um cristal ordem-desordem é aquele que tem pelo menos duas sub-redes misturadas. A sub-rede ordenada é formada por partículas que oscilam ao redor de suas posições de equilíbrio. São osciladores normais, com forças restauradoras independentes do tempo. A sub-rede desordenada é formada por partículas, que têm a possibilidade de assumir pelo menos duas posições ao longo de uma direção, transpondo uma barreira de potencial. Essas partículas são Brownianas, têm um comportamento estatístico dependente do tempo e suas flutuações são devidas às forças térmicas aleatórias; são osciladores harmônicos com forças restauradoras dependentes do tempo. O primeiro caso envolve um fenômeno de ressonância, enquanto que o segundo envolve um fenômeno de relaxação.

De acordo com Andrade e Porto⁽²⁰⁾, a constante dielétrica para materiais do tipo ordem-desordem tem, pelo menos, dois termos: um associado com a sub-rede de osciladores normais (ϵ') e outro associado com a sub-rede de partículas Brownianas (ϵ_d):

$$\epsilon = \epsilon' + \epsilon_d \quad (\text{II-9})$$

Espera-se que ϵ_d mostre um comportamento de rela-

xação, devido ao fato de que a sub-rede desordenada $\bar{e}$ formada de partículas que estão pulando aleatoriamente entre duas posições equivalentes, obedecendo, portanto, à Relação de Debye:

$$\epsilon_d = \frac{4\pi\alpha_0 N}{1-i\omega\tau} \quad (\text{II-10})$$

onde α_0 $\bar{e}$ a polarizabilidade orientacional estática, τ $\bar{e}$ o tempo de relaxação dielétrica e N o número de dipolos.

A taxa de transições moleculares de uma posição equivalente para outra, pode ser descrita por um tempo de correlação τ , que, usualmente, consideramos da forma:

$$\tau = \tau_0 e^{\Delta U/KT} \quad (\text{II-11})$$

onde ΔU $\bar{e}$ a altura da barreira de potencial (ou energia de ativação). τ define o inverso da probabilidade de uma partícula pular de uma posição para outra, na unidade do tempo. Todo sistema que sofre relaxação tem um tempo de correlação; a equação (II-12) dá a relação entre esse tempo, a barreira de potencial, e a temperatura.

A aproximação de Mason⁽²¹⁾, leva em conta (II-10) e (II-11) num sólido, com a finalidade de explicar o comportamento da constante dielétrica do Sal de Rochelle nas temperaturas de transição. Consideremos, portanto, o modelo do poço duplo de potencial, onde os dois mínimos de potencial estão separados por uma distância δ , e a altura da barreira de potencial $\bar{e}$ ΔU , (Figura I-2). Mason considera o pulo do núcleo do hidrogênio numa ponte de hidrogênio. Seu modelo para o comportamento dessa partícula $\bar{e}$ um mecanismo de difusão-própria, sobre a barreira de potencial

ΔU . Ele assume que a probabilidade para um núcleo em uma barreira de potencial pular para a outra barreira é dada pelo inverso da equação (II-11), que fica:

$$\alpha = \alpha_0 \exp(-\Delta U/KT) \quad (\text{II-12})$$

e essa equação define o caráter estatístico da partícula que realiza o pulo. A expressão conseguida por Mason para a constante dielétrica é:

$$\epsilon = \epsilon' + \frac{\left(\frac{4\pi A}{\beta}\right) \left[1 - \left(\frac{P_s}{N\mu}\right)^2\right]}{1 - A \left[1 - \left(\frac{P_s}{N\mu}\right)^2\right] + i\omega\tau_0 \exp(\Delta U/KT) / \cosh\left(\frac{AP_s}{N\mu}\right)} \quad (\text{II-13})$$

onde: ϵ' é a constante dielétrica para elétrons e átomos (ou ions), μ é o momento de dipolo por partícula, β é a polarizabilidade total, P_s é a polarização espontânea, e o parâmetro A é dado por:

$$A = \frac{e\delta\beta N\mu}{2(1 - \beta\gamma)KT}$$

com e sendo a carga elétrica, δ a separação entre os dois poços de potencial e γ a polarizabilidade por unidade de volume devida a toda polarização, exceto aquela do processo de difusão própria.

É muito importante notar que a equação (II-13) dá um entendimento claro para o balanço correto entre a relação LST, e um termo de relaxação de Debye. A expressão de Mason tem uma vantagem sobre a expressão de relaxação de Debye, porque ela é da

da explicitamente em função de dois parâmetros microscópicos: a energia de ativação ΔU e a distância δ entre duas posições equivalentes. Nota-se de (II-13), que quando a energia de ativação é zero ($\Delta U = 0$) e, então, $\delta = 0$, o segundo termo da expressão se anula. Para este caso, o comportamento dielétrico é determinado, apenas, pelo primeiro termo, e a teoria do modo "soft" faz sentido. Entretanto, quando $\Delta U \neq 0$, $\delta \neq 0$, e o segundo termo é predominante, o comportamento estatístico dependente do tempo das partículas envolvidas é responsável pelo comportamento dielétrico e transição de fase do material. Neste caso, a teoria do modo "soft" não é necessária. Por outro lado, o fato de que $\Delta U \neq 0$ na temperatura de transição implica que a frequência do fonon (ótico, acústico, etc.), associado com o processo de difusão-própria das partículas, não pode ir a zero na temperatura de transição. O comportamento da frequência do fonon associado com o mecanismo de desordem, acompanhará o comportamento da energia de ativação ΔU . Esses fonons não seguem $\omega^2 \propto (T - T_0)$, mas têm uma frequência de "hard core" na temperatura de transição, como foi observado por Andrade et al⁽²²⁾. Nestes casos, o que faz sentido é determinar quais fonons estão associados com o poço duplo de potencial. É de se notar que a equação (II-13) explicará também o comportamento dielétrico de materiais não ferroelétricos ($P_s = 0$), mas que sejam do tipo ordem-desordem.

O comportamento de ΔU como função da temperatura, permite a aplicação da teoria de Mason e, conseqüentemente, a determinação do fator A e da distância δ .

Na teoria de Mason para a constante dielétrica, a contribuição maior vem das orientações dipolares. A contribuição dos elétrons e átomos é tomada como constante. Entretanto, isso não é verdade, em geral. Andrade et al⁽²²⁾ modificaram a expres -

são (II-13) para incluir a contribuição dos fonons à constante dielétrica. Para alguns cristais a contribuição do termo de relaxação de Mason é tão dominante quanto a contribuição dos fonons, e um estudo de ambos os termos revelará o mecanismo principal responsável pela transição de fase. A contribuição dos fonons à constante dielétrica pode vir, principalmente, da relação LST. Incorporando a equação (II-7) na (II-13), a expressão da constante dielétrica torna-se uma soma de três partes:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} + \sum_i \frac{S_i \omega_i^2}{\omega_i^2 - \omega^2} + \frac{\left(\frac{4\pi A}{\beta} \right) \left[1 - \left(\frac{P_s}{N\mu} \right)^2 \right]}{1 - A \left[1 - \left(\frac{P_s}{N\mu} \right)^2 \right] + i\omega\tau_0 \exp(\Delta U/KT) / \cosh \left(\frac{AP_s}{N\mu} \right)}$$

(II-14)

Esta equação representa a constante dielétrica, devida a três mecanismos: elétrons, fonons e relaxação.

A pesquisa atual sobre o comportamento dielétrico de cristais ordem-desordem é orientada em duas direções: alguns autores acreditam que o modo "soft" é um modo extra com frequência muito baixa, de tal forma que a espectroscopia Raman não poderia dar qualquer informação sobre a relaxação dielétrica, pois de dados de relaxação dielétrica sabe-se que o modo "soft" é muito baixo. Por outro lado, podemos nos basear no fato de que a energia de ativação e a frequência de um modo estão relacionadas entre si. Sabendo como a frequência associada com o mecanismo de desordem varia em função da temperatura, é possível determinar a variação de ΔU e, então, explicar os dados de relaxação dielétrica. As duas aproximações estão, logicamente, em oposição: na segunda, espectroscopia Raman será sempre útil, particularmente -

nos casos onde o fonon associado com um mecanismo de desordem $\bar{e}$
um modo de libração.

II.5 - Estudos Experimentais das Transições Ferroelétricas

Quanto às transformações estruturais que acompanham uma transição de fase, a melhor maneira para se obter informações sobre os perovskitas ou sobre os materiais simples com pontes de hidrogênio (como o KH_2PO_4), é a difração de raios X, e de neutrons. Entretanto, não podemos usar apenas raio X, já que os átomos pesados encobrem o espalhamento dos hidrogênios ou oxigênios, mas uma determinação parcial por raio X pode usualmente ser refinada através do ajuste de mínimos quadrados das intensidades de espalhamento de neutrons. Se a célula unitária for muito complexa, então o refinamento poderá fornecer conclusões ambíguas, e então a separação do quadrupolo elétrico de linhas de ressonância nuclear magnética, torna-se o método mais conveniente. Medidas dessa separação como função da orientação do cristal fornecem o tensor gradiente de campo elétrico (GCE) na posição do núcleo ressonante, e a maior componente principal do GCE num deuteron ressonante pode usualmente ser correlacionada com a direção da ponte de hidrogênio, que muda no ponto de Curie. Se o tempo de relaxação, que caracteriza o decaimento das populações dos níveis, depende do pulso do deuteron, de um lado para outro da ponte de hidrogênio, podemos obter informações sobre frequências de pulso e alturas de barreiras, que podem ser correlacionadas com os resultados de métodos auxiliares.

O principal auxiliar para se estudar um material com pontes de hidrogênio, é a relaxação dielétrica para pulsos dentro dessas ligações, e condutividade elétrica para pulsos entre essas ligações. Para determinações do GCE, a ressonância de próton será útil nos casos em que a separação do nível do próton iguale a energia de transição de algum outro íon que possua um momento

de quadrupolo elétrico. Se este não for o caso, a análise de ressonância de próton envolverá cálculos elaborados do campo molecular, que se tornarão mais difíceis ainda para as estruturas mais complexas.

Para confirmar que a ordenação de prótons (ou rotadores) em duas ou mais posições de equilíbrio ocorre concomitantemente com a transição de fase, podemos usar o calor específico. A integral de C_v sobre a região de transição fornece a entropia - de desordem.

Quando uma combinação desses métodos confirma a idéia de poço duplo de uma ponte de H, então o decréscimo de T_c com a pressão hidrostática (σ) pode ser correlacionada com mudanças na forma do poço. Ainda, variações nas barreiras rotacionais, induzidas por pressão, podem explicar o valor positivo de $dT_c/d\sigma$ em materiais que exibem ordenação rotacional.

A largura de linha da ressonância do próton, estreita com a ocorrência do aumento do movimento molecular que - acompanha a desordem. O estreitamento pode ocorrer muitos graus - abaixo de T_c , mas este método também tem sido usado no estudo de transições de fase.

Quanto aos estudos das instabilidades de fonons, os estudos mais importantes são os seguintes: o espalhamento inelástico de neutrons é o melhor método, já que fornece as curvas completas de dispersão de fonons, para um número limitado de direções $\vec{k}$. Entretanto, espalhamento coerente pode ser difícil com materiais hidrogenados (que espalham incoerentemente) e requer - equipamentos grandes e caros e muitos experimentadores, e assim sendo não se torna prático. Conseqüentemente, a espectroscopia no infravermelho e o espalhamento Raman revelaram-se os melhores processos para a detecção de instabilidades de fonons. A refletivida

de no infravermelho pode ser ajustada a um modelo de oscilador, permitindo a determinação da frequência dependente da temperatura e do amortecimento de fonons do centro da zona, pela análise da forma da linha. Por exemplo, no BaTiO_3 , o modo de Cochran é superamortecido próximo de T_c , provocando o aparecimento de uma absorção muito larga no infravermelho, e nenhuma linha no espectro Raman. Uma vez identificados os fonons do centro da zona, eles podem ser comparados com os espectros Raman de primeira ordem, natural ou induzido por campo elétrico. Se uma transição resulta no aparecimento de linhas, que sabemos não pertencerem ao centro da zona, de fase mais simétrica, então teremos evidência de que existem instabilidades de fonons em outros pontos da zona. O efeito Raman é, portanto, um dos mais importantes meios para se identificar modos que resultam em transições antidistorcivas. Mais detalhes sobre a aplicação dessas técnicas ao estudo das transições de fase em cristais serão fornecidos no capítulo III.

Se ocorre uma instabilidade de fonons, (no centro da zona ou em outro lugar), interações anarmônicas com modos acústicos de comprimentos de onda grandes, tendem a fazer com que as velocidades desses modos acústicos diminuam. De acordo com isso, a determinação ultrasônica das constantes elásticas é um dos métodos auxiliares mais importantes. Em um ponto distante da transição de fase, podemos ajustar um modelo do espectro de fonons óticos, aos valores obtidos experimentalmente, velocidade do som e absorção, assumindo um mecanismo de multi-fonons, e daí ganhar uma evidência indireta sobre a dispersão de fonons.

Vamos discutir agora os métodos usados para detectar uma transição e determinar sua ordem. Como a absorção no ultrassom normalmente exibe um máximo no ponto de Curie, essa técnica pode ser usada como um detetor sensível de transições. O método

do mais importante, tem sido sempre o uso de curvas de histerese, para medir a constante dielétrica estática, de campo zero, a qual exibe um pico em T_c . Mais recentemente, entretanto, bi-refringência ótica, efeitos piroelétrico e eletro-calórico aparecem como maneiras de medir a polarização, espontânea ou induzida, sendo que estas técnicas oferecem maior sensibilidade. A polarização espontânea, somente, não informa, de maneira segura, a ordem de uma transição, já que, usualmente, é impossível decidir se uma curva de polarização vs temperatura tem um ponto de curvatura infinita. Uma outra maneira para se detectar transições, é o método de Laue para uma amostra em forma de pó. Esse método fornece as constantes de rede como função da temperatura e frequentemente revela transições não ferroelétricas ou outras mudanças, como aquela no SrTiO_3 , próximo de 10°K , que não foi detectada por outros métodos. A dilatométrica dá informações muito semelhantes, mas é inferior ao raio X para medidas de expansão térmica. Como muitas propriedades cristalinas são, de algum modo sensíveis a instabilidades da rede, existe um grande número de métodos secundários de detecção. Por exemplo, a flutuação que produz um pico em C_V , produzirá um mínimo no tempo de relaxação do fonon e na difusividade térmica. Se existirem evidências sobre espalhamento de elétrons por modos óticos, ocorrerão também anomalias na condução elétrica. Um indicador muito sensível de quaisquer mudanças na simetria, é o ângulo de rotação da indicatrix ótica, que pode detectar variações na estrutura, como o rompimento de uma ponte de hidrogênio. Finalizando, podemos citar o EPR e a espectroscopia Mossbauer, que fornecem resultados muito difíceis de serem interpretados, e a difração de elétrons, que foi substituída pelos métodos de neutrons.

Referências

- 1) J.F. Scott, Reviews of Modern Physics, 46, 83 (1974).
- 2) J.C. Burfoot, "Ferroelectrics: An Introduction to the Physical Principles", D. Van Nostrand Co. Lt., London, (1967).
- 3) A.F. Devonshire, Rep. Prof. Phys. 27, 1 (1964).
- 4) M.E. Lines e A.M. Glass, "Principles and Applications of Ferroelectric and Related Materials", Clarendon Press, Oxford, (1977).
- 5) V.L. Indenbom, Kristallografiya, 5, 115 (1960).
- 6) V. Dvorak, Phys. Status Solidi (b), 45, 147 (1971).
- 7) M. Glogarovā , C. Frenzel e E. Hegenbarth, Phys. Status Solidi (b), 369 (1972).
- 8) F. Jona e G. Shirane, "Ferroelectric Crystals", Pergamon Press, London, 1962.
- 9) A.F. Devonshire, Adv. in Phys. 3, 85 (1954).
- 10) R.H. Lyddane, R.G. Sachs e E. Teller, Phys. Rev. 59, 673 (1941).
- 11) H. Frohlich, "Theory of Dielectrics", Clarendon Press, Oxford (1949).
- 12) W. Cochran, Phys. Rev. Lett., 3, 412 (1959).
W. Cochran, Adv. in Phys. 9, 387 (1960).
- 13) P.W. Anderson, "Fizika Dielektrikov", editado por G.I. Skanavi (Akad. Nauk. SSSR, Fiz. Inst. im. P.N. Lebedeva), Moscou (1960).
- 14) W. Cochran e R.A. Cowley, J. Phys. Chem. Solids, 23, 447 (1962).
- 15) A.S. Barker e M. Tinkhan, Phys. Rev. 125, nº 5, 1527 (1962).
- 16) R.A. Cowley, Phys. Rev. Lett. 9, 159 (1962).
- 17) L.D. Landau, E.M. Lifshitz, "Statistical Physics", Pergamon Press, London (1959).
- 18) E. Pytte, Phys. Rev. Lett. 25, 1176 (1970).

- 19) P.G. DeGennes, Solid State Comm. 1, 163 (1963).
- 20) P.R. Andrade e S.P.S. Porto, Annual Review of Materials Science, 4, 287 (1974).
- 21) W.P. Mason, Phys. Rev. 72, 854 (1947).
- 22) P.R. Andrade, A.D. Prasad Rao, R.S. Katiyar e S.P.S. Porto, -
Solid State Comm. 12, 847 (1973).

CAPÍTULO III

ESPECTROSCOPIA RAMAN E INFRAVERMELHO E APLICAÇÕES AO ESTUDO
DAS TRANSIÇÕES DE FASE EM CRISTAISIII.1 - Espalhamento RamanIII.1.1 - Conceitos Básicos

O Espalhamento Raman da luz é uma das interações mais interessantes entre a radiação eletromagnética e a matéria. Esse processo, em líquidos, gases e sólidos, é, usualmente, descrito como interação inelástica entre a luz e um sistema quântico (átomo, molécula, cristal): como resultado, a luz é espalhada a uma frequência diferente da incidente, e o sistema passa para um nível de energia diferente (por exemplo, vibracional). No estudo do espalhamento Raman em cristais, esse fenômeno é convenientemente representado também como um processo de interação entre as quasi-partículas do cristal. Por exemplo, o espalhamento Stokes pode ser descrito como o decaimento de um quantum de luz de energia $\hbar\omega_0$, num fonon ótico de energia $\hbar\Omega$ e um foton de energia $\hbar\omega'$ enquanto que o espalhamento anti-Stokes pode ser descrito como uma colisão entre um quantum de luz de energia $\hbar\omega_0$ e um fonon ótico de energia $\hbar\Omega$, resultando num quantum de luz de energia $\hbar\omega''$. As leis de conservação da energia e quasi-momentum para esses processos são da forma:

$$\begin{aligned}\hbar\omega_0 &= \hbar\omega' + \hbar\Omega \\ \hbar\vec{k}_0 &= \hbar\vec{k}' + \hbar\vec{k}\end{aligned}$$

(III-1)

$$\begin{aligned} \hbar\omega_0 + \hbar\Omega &= \hbar\omega'' \\ \hbar\vec{k}_0 + \hbar\vec{k} &= \hbar\vec{k}'' \end{aligned} \quad (\text{III-2})$$

onde $\vec{k}_0$, $\vec{k}'$ e $\vec{k}''$ são os vetores de onda das quasi-partículas da radiação incidente e espalhada, $\vec{k}$ é o vetor de onda do fonon ótico.

Segue de (III-1) e (III-2) que o módulo do vetor de onda do fonon ótico, que toma parte no espalhamento, tem a mesma ordem de magnitude que o módulo do vetor de onda do fóton, isto é, $|\vec{k}| \ll \pi/d$, onde d é a dimensão linear da célula unitária. Portanto, o processo Raman de primeira ordem (no qual apenas um fonon toma parte), é, em essência, um estudo do espectro de fonons óticos com comprimentos de onda grandes ($|\vec{k}| \approx 0$).

Outras quasi-partículas do cristal, como os polaritons, fonons acústicos (espalhamento Brillouin), magnons, plasmons, etc., podem participar no processo de espalhamento, no lugar do fonon ótico.

Como as vibrações da rede tomam parte no espalhamento Raman, tornou-se possível obter, com a ajuda desse fenômeno, importantes informações com respeito à dinâmica dos átomos e moléculas no cristal. Uma das vantagens do espalhamento Raman sobre outros métodos para se estudar vibrações em cristais (absorção no infravermelho, espalhamento de neutrons, etc.), é que em Raman, a "ferramenta" de investigação é a luz visível. Entretanto, a observação do espalhamento Raman em cristais torna-se difícil pelo fato de que a secção de choque efetiva (e portanto a intensidade Raman), é muito pequena. A ordem de magnitude da secção de choque efetiva por célula unitária é 10^{-27} a $10^{-28} \text{ cm}^2(1)$; a potência de radiação espalhada que alcança o sistema de detecção é de cerca de 10^{-11} a 10^{-12} W . Portanto, para observar o espalhamento Raman,

são necessárias fontes de radiação monocromáticas e detetores muito sensíveis. Os primeiros trabalhos experimentais utilizaram uma lâmpada de mercúrio como fonte, sendo, pois, difíceis e laboriosos. A descoberta do laser, fonte de radiação monocromática, direcional e polarizada, veio dar novas possibilidades à espectroscopia Raman. Ainda, o fato de se poder concentrar radiação intensa num pequeno volume de matéria, tornou possível a obtenção de processos de segunda ordem em muitas novas substâncias, assim como espalhamento Raman estimulado.

Do ponto de vista quântico, o espalhamento Raman deve ser visto como um processo de terceira ordem⁽²⁾, no qual um foton incidente excita um par elétron-buraco virtual; então, o elétron é espalhado por um fonon e, finalmente, cai de volta ao buraco para emitir o foton espalhado.

Um dos principais desafios da teoria do Espalhamento Raman, é o cálculo da secção de choque efetiva do processo, que determina a intensidade da luz espalhada. No presente, existem muitas aproximações para a solução deste problema, mas todas levam a fórmulas finais tão complicadas, que o cálculo real da intensidade da luz espalhada é extremamente difícil e pode ser realizado apenas nos casos mais simples, ainda assim incluindo considerações simplificantes. Por isso, o estabelecimento de regras de seleção, isto é, de condições para a anulação da secção de choque efetiva, que segue da simetria concreta do cristal, revela-se de grande utilidade. O critério, que determina se um fonon particular aparece ou não no espectro Raman de primeira ordem, é que ele deve se transformar, sob as operações de simetria do grupo puntual da rede, da mesma maneira que as componentes do tensor de suscetibilidade (Apêndice A).

É particularmente simples estabelecer a falta de certos espectros Raman de primeira ordem em cristais centro-simétricos. Esses são os modos com amplitudes de deslocamentos, que invertem um sinal sob a operação de simetria de inversão, já que a constante dielétrica deve, logicamente ser invariante sob a inversão em tais cristais. Tais modos, contudo, podem ser ativos no infravermelho, já que podem gerar um dipolo elétrico. Por outro lado, existe uma regra da física de cristais que afirma que, num cristal centro-simétrico, nenhum fonon pode ser ativo no infravermelho e Raman ao mesmo tempo. Para cristais piezoelétricos, são observadas mais linhas Raman do que as previstas pela teoria. Essas linhas aparecem de modos óticos longitudinais, com $\vec{K} = 0$. A diferença em frequência, do modo LO, de seu modo transversal associado, depende da magnitude do campo elétrico gerado pelo modo longitudinal.

Os resultados que mostram quais componentes do tensor Raman são diferentes de zero, para as classes cristalinas, foram encontrados por Loudon⁽²⁾, cuja tabela reproduzimos no apêndice A.

Com frequência, verifica-se na literatura, casos em que essas regras de seleção são violadas. Por exemplo, o aparecimento de bandas "proibidas" podem ser devidas a componentes do tensor Raman que são iguais a zero na tabela. Tais linhas proibidas podem ser observadas quando o cristal é aquecido, ou quando a linha excitadora estiver próxima da banda de absorção ressonante do cristal (espalhamento Raman ressonante). No primeiro caso, a violação é muito natural, pois assumimos na derivação dessas regras que o cristal está no estado fundamental antes do processo de espalhamento (condição estritamente satisfeita apenas em $T = 0^{\circ}\text{K}$); no segundo caso, é necessário levar em conta o fato de

que o tensor Raman não é simétrico.

São ainda possíveis violações das regras de seleção do quasi momentum como resultado da violação da invariância translacional do cristal na presença de inhomogeneidades ou vacâncias. Como resultado, é possível observar espalhamento Raman no qual toma parte um fonon da rede com quasi-momentum arbitrário. A principal contribuição ao espalhamento seria, neste caso, por fonons correspondentes aos pontos críticos da zona de Brillouin. O aparecimento de linhas finas, mas fracas, próximo de linhas Raman intensas, pode ocorrer devido a uma violação das regras de seleção desse tipo.

III.1.2 - O Espalhamento Raman e o Estudo das Transições da Fase em Cristais

Nos últimos anos o espalhamento da luz tornou-se de vital interesse para o estudo de transições de fase estruturais. Por isso, neste parágrafo, iremos resumir os principais resultados obtidos em estudos anteriores, que poderão auxiliar na análise de nossos dados.

Um dos aspectos mais óbvios da utilidade do espalhamento Raman no estudo das transições estruturais, seria a observação da dependência com a temperatura, da frequência do modo "soft". Já em 1940, Raman e Nedungadi⁽³⁾ observaram o "amolecimento" de um fonon ótico totalmente simétrico na transição de fase α - β do quartzo. Mais tarde, foi proposto^(4,5) que, nas transições de segunda ordem, a frequência de uma linha Raman tenderia para zero à medida que o ponto de transição fosse alcançado, e sua intensidade cresceria se o ponto de transição fosse crítico. Essas investigações teóricas estimularam numerosas investigações

experimentais dos espectros vibracionais de cristais nas vizinhanças dos pontos de transição. Em alguns perovskitas, os espectros estão próximos do caso ideal. Por exemplo, Burns e Scott⁽⁶⁾ descobriram que o ferroelétrico PbTiO_3 exibe comportamento de modo "soft", livre de efeitos de interferência. Nem sempre, porém, isso ocorre, pois na prática o espectro pode ser complicado pelos seguintes fatores:

- (a) o modo "soft" pode ser superamortecido
- (b) pode interagir com outros modos da rede
- (c) pode não ser ativo no espalhamento Raman
- (d) pode não ser um modo do centro da zona de Brillouin

- (a) Em alguns casos, a falha em se observar um modo "soft" durante a transição de fase ferroelétrica, vem do fato de que este modo é superamortecido, isto é, a relação (constante de amortecimento $/\omega_{T0}$) é muito grande. Quando isto ocorre, precisamos determinar uma frequência característica fazendo um ajuste, seja com a expressão do oscilador harmônico amortecido, ou com uma função de relaxação de Debye. Por exemplo, no KH_2PO_4 (KDP), estudos de espalhamento Raman perto da transição⁽⁷⁾ revelaram um fonon B_2 de baixa frequência, superamortecido e dependente da temperatura.
- (b) Muitas descrições algébricas foram usadas para a interação de duas excitações. Os dois limites extremos de aproximação assumem: (i) a largura de linha de pelo menos um dos fonons é muito maior que a energia de separação entre eles, e neste caso o modo mais largo pode ser aproximado por um contínuo; (ii) a largura de linha de cada fonon é muito menor que a energia de separação entre os dois; neste caso, eles podem ser tratados como osciladores quase-harmônicos acoplados. Exemplo do pri -

meiro caso foi dado por Scott⁽⁸⁾, na aplicação no BaTiO_3 , e do segundo por Worlock et al⁽⁹⁾, para o modo "soft" do SrTiO_3 . - Uma descrição que é suficientemente geral para englobar ambos os extremos discutidos acima, foi dada por Barker e Hopfield⁽¹⁰⁾, para o BaTiO_3 e SrTiO_3 ; esse formalismo foi empregado, entre outros, por Katiyar et al⁽¹¹⁾ ao KH_2AsO_4 .

- (c) No SrTiO_3 e KTaO_3 , os modos "soft" ferroelétricos do centro - da zona não são ativos no espalhamento Raman. Worlock e Fleury⁽¹²⁾ conseguiram, todavia, estudar estes modos, aplicando um campo elétrico que quebra a simetria da fase paraelétrica.
- (d) No caso da transição (não ferroelétrica) do SrTiO_3 a 110K, na fase de alta simetria, o modo "soft" está no canto da zona de Brillouin, não devendo portanto ser acessível ao espalhamento da luz⁽¹³⁾. No presente, a grande potenciabilidade do espalhamento Raman parece estar na detecção das linhas que aparecem de transições nas quais o modo "soft" não é visto em dispersão de neutrons ou na absorção no infravermelho. Tais modos são encontrados em pontos ao longo da zona de Brillouin e produzem transições antidistorcivas. Quando linhas discretas aparecem repentinamente, e temos evidências de que não estão associados com pontos de $\vec{K} = 0$ (dada a estrutura a uma temperatura mais alta), então pode-se inferir uma mudança que dobra a célula unitária e leva modos do canto da zona para seu centro.

Quanto à transição do tipo ordem-desordem (embora seja mais apropriadamente discutida na linguagem do formalismo de pseudo-spin) ela ainda envolverá um modo "soft", embora ele geralmente tenha caráter de relaxação, em vez de ser oscilatório, sen-

do então caracterizados por um único parâmetro, o tempo de relaxação τ , cuja dependência com a temperatura espera-se que tenha a forma de Curie:

$$\tau = \frac{A}{T - T_c} \quad (\text{III-3})$$

O modo "soft", em alguns materiais, não alcança $\omega = 0$ no ponto crítico, mas permanece com uma frequência finita (frequência de "hard-core"). Este é, por exemplo, o caso do NaNO_2 . Andrade et al⁽¹⁴⁾ encontraram que a frequência do modo "soft" libracional, relacionado com a transição paraelétrico-ferroelétrico, tem esse comportamento. O comportamento da constante dielétrica como função da temperatura é explicado por esses autores considerando o mecanismo de relaxação dielétrica proposto por Mason⁽¹⁵⁾, e não pelo modelo do modo "soft" de Cochran⁽⁵⁾. Outro caso interessante, é o do cristal NaClO_3 ⁽¹⁶⁾, em que o produto dos quadrados das frequências dos modos é que varia com $(T - T_c)$.

Já no $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$, (transição fracamente de primeira ordem), observou-se um modo "soft" na fase de temperaturas baixas, não amortecido longe de $T_c = 432$ K. Quando nos aproximamos de T_c , por baixo, o modo "amolece" e ao mesmo tempo torna-se mais e mais amortecido. Uma análise cuidadosa em termos de um modelo de oscilador quasi-harmônico, indica que a frequência do modo "soft" depende muito pouco da temperatura, mas que a constante de amortecimento é fortemente dependente da temperatura. Conclui-se que o amortecimento do modo ferroelétrico está apenas indiretamente relacionado com a transição de fase, e que a transição envolve dobramento da célula unitária, e um fonon "soft" no canto da zona de Brillouin, acima de T_c . Abaixo de T_c , esse modo (do canto da zona), torna-se um modo do ponto Γ , mas não foi ain-

da observado, talvez em decorrência da pequena intensidade, ou do super-amortecimento e do "overlap" com o modo ferroelétrico amortecido.

Quanto à intensidade das linhas observadas no espalhamento Raman, se para um determinado modo ela decresce devagar, depois que a temperatura de transição é alcançada (de baixo para cima), significa que o sistema estudado é desordenado e não estequiométrico.

Quanto ao estudo de espalhamento Raman em cristais com transições do tipo ordem-desordem e que não apresentam modo "soft", por exemplo, no $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$, as larguras de linha de dois modos crescem muito na vizinhança da transição⁽¹⁸⁾; este fato é relacionado com a redução da barreira de potencial que caracteriza o movimento browniano da água. A teoria de Mason⁽¹⁵⁾ é usada pelos autores para correlacionar o comportamento da barreira com a temperatura, colocando a constante dielétrica como função de T e ω .

No que diz respeito aos modos internos, se o espectro da molécula (ion) no cristal for semelhante ao seu espectro quando livre, temos uma indicação de que os ions permanecem firmemente ligados no cristal. Os estudos espectroscópicos dos cristais ferroelétricos e antiferroelétricos com pontes de hidrogênio, podem contribuir para uma melhor compreensão sobre a natureza do potencial protônico, e sobre a simetria dos grupos de anions, que geralmente influenciam a atividade ferroelétrica. Um próton numa ponte de hidrogênio do tipo $O \dots O$ deve ter um potencial duplo ou simples, já que os dois oxigênios possuem vizinhanças químicas idênticas. Cristalograficamente, esses dois casos não podem ser distinguidos, pois ambos dão nascimento a uma distribuição de densidade de prótons, com paridade par ao longo da ligação. Entretanto, pela espectroscopia, podemos distinguir en-

tre os dois tipos de potencial devido à operação de diferentes regras de seleção e a uma diferença nesses espectros: um poço duplo simétrico causa uma separação dos níveis de energia devido à ressonância quanto-mecânica e podemos observar um dobramento da banda O-H no efeito Raman e no infravermelho. Um potencial simples - simétrico, entretanto, é caracterizado por uma transição, ativa - apenas no infravermelho, que é devida às paridades par e ímpar dos níveis vibracionais.

Ainda com relação às pontes de hidrogênio, no Sal de Rochelle, uma linha a $\sim 3530 \text{ cm}^{-1}$, associada com uma banda O-H, persiste na fase paraelétrica, sugerindo que a ferroeletricidade não se deve à orientação da água de cristalização. (19)

Um dos desenvolvimentos mais recentes e excitantes no espalhamento da luz próximo de transições de fase é a observação de um modo central (ou quasi-elástico), que diverge em T_c . A procura experimental desse tipo de "opalescência crítica" em sólidos tem sido intensa (e frustada). O aumento no espalhamento da luz próximo de transições de segunda ordem foi relatado em várias ocasiões (20,21,22), mas uma interpretação não ambígua dos dados é muito difícil devido à presença de espalhamento por domínios, deformações, deslocamentos e outras imperfeições estáticas (23). Persiste ainda a dúvida sobre o caráter (dinâmico ou estático) dessa linha central, já que não foi realizada uma observação definitiva de sua largura de linha. Uma revisão detalhada dos estudos já realizados sobre esse assunto será apresentada no parágrafo V-4-6.

III.2 - Refletividade no Infravermelho

III.2.1 - Introdução

Dizemos que os modos iônicos vibracionais que envolvem um dipolo elétrico oscilante são óticamente ativos, porque eles podem acoplar-se diretamente à radiação eletromagnética, através do termo $-\vec{P} \cdot \vec{E}$ na Hamiltoniana. Essa interação produz uma absorção ressonante quando a frequência da radiação se aproxima de uma dada frequência de vibração da rede com comprimento de onda grande. Portanto, analisando a absorção ou refletividade no infravermelho, podemos obter informação detalhada sobre as frequências e amortecimentos dos fonons óticos ativos no infravermelho (ou de forma mais precisa, polaritons).

A regra de seleção para a absorção, é, então, que o fonon envolvido deve contribuir para a polarização $\vec{P}$. Mais exatamente, o fonon deve pertencer a uma representação irredutível - contida na representação para a qual as componentes de $\vec{P}$ formam - uma base. Como tais modos são proibidos em Raman (1ª ordem), se o grupo puntual contém inversão, é comum dizer-se que os espectros Raman e infravermelho são complementares.

Normalmente, em monocristais, mede-se a refletividade, já que a absorção e espalhamento são muito grandes para se conseguir medir a transmissão da energia eletromagnética, para cristais de espessura maior que alguns microns.

Neste parágrafo, resumiremos os métodos que são utilizados para a interpretação das curvas de refletividade, obtidas das experiências, ou seja, a teoria de Dispersão Clássica e a análise de Kramers-Kronig. Não iremos demonstrar as fórmulas apresentadas, mas apenas interpretá-las, já que essas demonstrações -

são encontradas na literatura^(24,25).

III.2.2 - A Resposta no Infravermelho - A Função Dielétrica

O comportamento infravermelho é convenientemente descrito em termos da função dielétrica complexa

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \quad , \quad (\text{III-4})$$

que está intimamente envolvida na análise dos experimentos óti-
cos porque controla a refletância e transmitância de uma amostra.
Importante é notar que $\epsilon(\omega)$ exibe a dinâmica da rede, e como é
macroscópica, pode ser representada em termos de parâmetros men-
suráveis, tais como as frequências transversais dos fonons, suas
constantes de força ("strengths"), e a constante dielétrica para
altas frequências, ϵ_∞ .

Quando trabalhamos com frequências na região do
infravermelho, desprezando os possíveis acoplamentos entre os
modos de fonons, a função dielétrica linear assume a forma usual
da equação de dispersão do oscilador clássico:

$$\epsilon = \epsilon_\infty + \sum_{j=1}^n \frac{S_j \Omega_j^2}{\Omega_j^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_j} \quad (\text{III-5})$$

onde ϵ_∞ é o valor da constante dielétrica para frequências bem
acima das ressonâncias iônicas, mas muito abaixo das
vibrações eletrônicas.

Ω_j é a frequência do j-ésimo modo polar

$S_j = \frac{4\pi n e^2}{\bar{m} \Omega_j^2}$ é um parâmetro sem dimensão que mede a cons-
tante de força do modo, sendo

n o número de ions por unidade de volume,
 e^* a carga iônica efetiva,
 $\bar{m}$ a massa reduzida das partículas
 γ_j é o fator de amortecimento do modo

Na soma acima, j varia sobre todos os modos polares, que se acoplam (isto é, têm "strengths" diferentes de zero) ao campo de Maxwell para a particular direção principal considerada (por simplicidade matemática, considera-se uma situação de alta simetria para a qual o tensor de susceptibilidade é diagonal ao longo dos eixos de simetria e para o qual, portanto, um formalismo escalar simples pode ser mantido, tal que cada conjunto de parâmetros que definem um modo polar pode ter até três valores diferentes, correspondentes às três direções principais).

A equação $\epsilon = 0$ tem $2n$ raízes; essas raízes são os modos longitudinais (apêndice C), ω_{Lj} , com seus complexos conjugados negativos.

Definimos as frequências dos fonons transversais ω_{Tj} como os polos da constante dielétrica. Então, de (III-5) segue que

$$\omega_{Tj} = \pm (\Omega_j^2 - \frac{1}{4} \gamma_j^2)^{1/2} + \frac{1}{2} i \gamma_j \quad (\text{III-6})$$

Segue, então, que os picos de $\epsilon(\omega)$ ocorrerão nos ω_{Tj} , e que os zeros ocorrerão nos ω_{Lj} .

Exemplificamos, na figura III-1, como seria a observação experimental, para um caso bastante simples de um cristal que apresenta apenas um modo polar e, ainda, com um

amortecimento pequeno.

Na análise acima, supusemos que o parâmetro de amortecimento independe da frequência. Essa simplificação requer um exame mais aprofundado quando são feitas tentativas para interpretar os espectros reais.

III.2.3 - A Relação de Lyddane-Sachs-Teller

Para um cristal cúbico, com mais de dois átomos por célula unitária, é bastante útil a relação entre os modos óticos longitudinais ω_{LO} e transversais ω_{TO} :

$$\frac{\epsilon(0)}{\epsilon_{\infty}} = \pi \sum_{j=1}^n \left(\frac{\omega_{LO,j}}{\omega_{TO,j}} \right)^2 \quad (\text{III-7})$$

que, na forma acima, é válida para o caso ideal, sem amortecimento. Quando o modelo inclui amortecimento, a relação L.S.T. dá a razão entre o valor absoluto das frequências dos modos longitudinais e os parâmetros constantes de força (em vez das próprias frequências transversais) (Apêndice C).

Para simetria não cúbica, $\epsilon(\omega)$ depende da direção de polarização do campo. Por exemplo, para simetria tetragonal, a constante dielétrica em relação ao campo polarizado na direção do eixo principal c , é diferente daquela em relação ao campo polarizado na direção de a ; neste caso, teremos as seguintes relações:

$$\frac{\epsilon(0),c}{\epsilon_{\infty,c}} = \pi \sum_j \left(\frac{\omega_{LO,j}}{\omega_{TO,j}} \right)^2$$

$$\frac{\epsilon(0),a}{\epsilon_{\infty,a}} = \pi \sum_j \left(\frac{\omega_{LO,j}}{\omega_{TO,j}} \right)^2 \quad (\text{III-8})$$

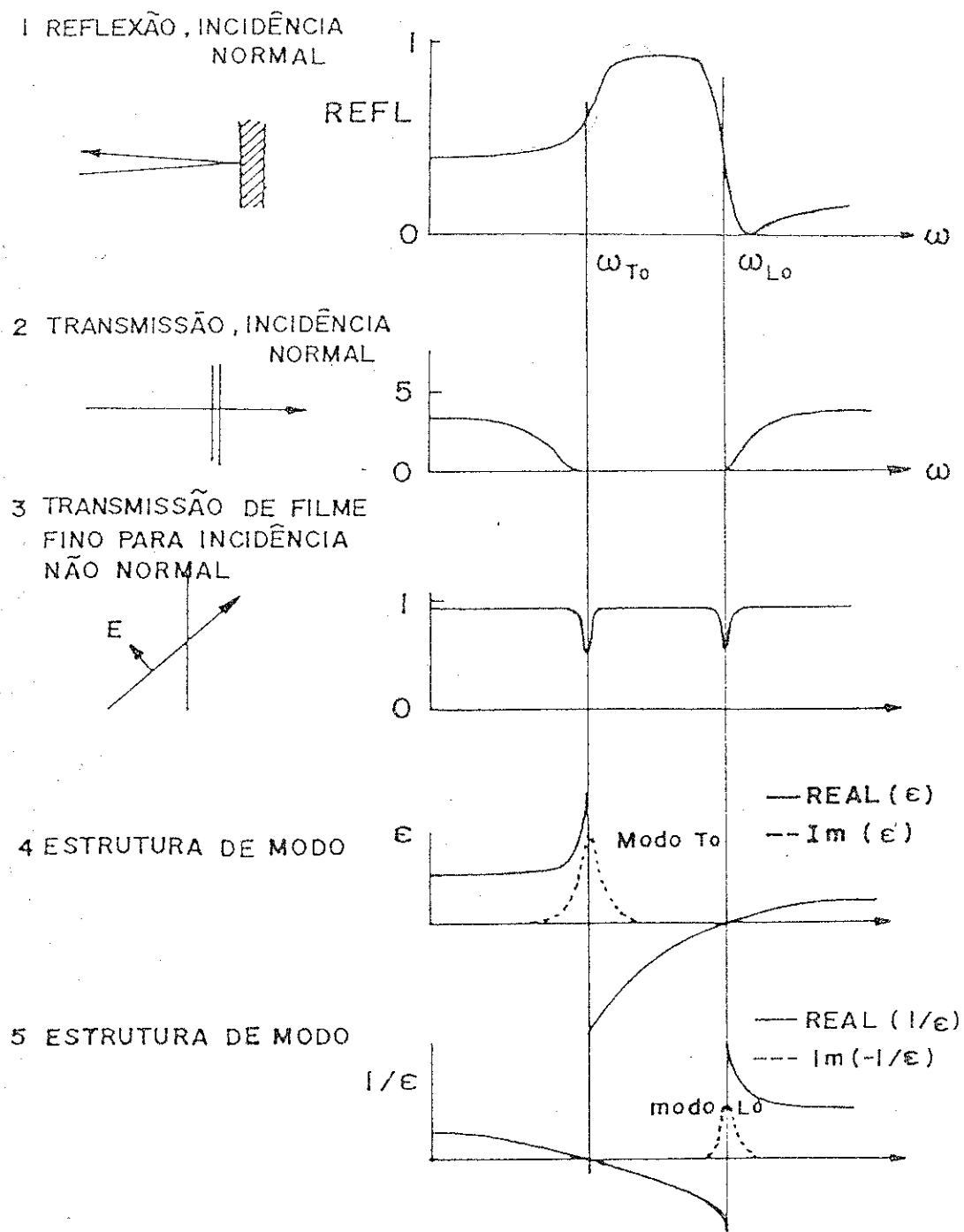


Figura III-1 : Espectros de infravermelho para três tipos de configuração de amostra. Considera-se que a amostra tem a estrutura de modo (idealizada) de um oscilador, dada em (4) e (5), com uma frequência T_0 , uma frequência L_0 e um fator de amortecimento constante.

III.2.4 - A Teoria de Dispersão Clássica

Tomemos ϵ complexo,

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) = n^2(\omega) \quad (\text{III-4})$$

O relacionamento com as partes real n e imaginária K (coeficiente de extinção) do índice de refração do meio, faz-se através de:

$$\epsilon_1(\omega) = n^2(\omega) - K^2(\omega) \quad (\text{III-9})$$

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

Das equações (III-9) e (III-5), temos:

$$\epsilon_1(\omega) = n^2 - K^2 = \epsilon_\infty + \sum_{j=1}^n S_j \Omega_j^2 \frac{(\Omega_j^2 - \omega^2)}{(\Omega_j^2 - \omega^2)^2 + \gamma_j^2 \omega^2} \quad (\text{III-10})$$

$$\epsilon_2(\omega) = 2nK = \sum_{j=1}^n S_j \Omega_j^2 \frac{\gamma_j \omega}{(\Omega_j^2 - \omega^2)^2 + \gamma_j^2 \omega^2}$$

A Refletividade, para incidência normal no meio é dada por:

$$R(\omega) = \frac{[(n-1)^2 + K^2]}{[(n+1)^2 + K^2]} \quad (\text{III-11})$$

Se o material considerado for transparente no visível, e tiver constante de perda (ϵ_2/ϵ_1) pequena quando comparada com a unidade na região de microondas, pode-se considerar -

$K \ll n^{(26)}$. (Spitzer et al, 1962). Isso ocorre, tanto com o BaTiO_3 , como com o SrTiO_3 .

Na Teoria de Dispersão Clássica os parâmetros - "strength" S_j , amortecimento γ_j e frequência Ω_j para cada modo previsto por teoria de grupo, são ajustados para o R medido.

Para uma análise mais generalizada, podemos ainda admitir que os osciladores sejam acoplados, e que os fatores de amortecimento dependam da frequência. (Apêndice D)

Quando os modos ativos no infravermelho foram todos localizados, e seus "strengths" determinados, podemos aplicar a equação (III-5) no limite de frequência zero:

$$\epsilon(0) = \epsilon_\infty + \sum_j S_j \quad (\text{III-12})$$

para verificar (ou questionar) a natureza "displaciva" de uma transição ferroelétrica. Se a transição for causada apenas por instabilidades nas vibrações óticas, a soma acima deve ser igual à constante dielétrica estática. É importante reconhecer que $\epsilon(0)$ em (III-12) refere-se à configuração "grampeada", tal que, numa amostra livre, a medida estática deveria na realidade ser feita usando frequências abaixo da de todos os modos, mas acima de quaisquer ressonâncias piezoelétricas (eletromecânicas).

III.2.5 - A Análise de Kramers-Krönig

A partir da refletividade, podemos obter o índice de refração n e o coeficiente de extinção K , da amplitude de refletividade

$$r e^{i\theta} = \frac{n-1-iK}{n+1-iK} \quad (\text{III-13})$$

onde $r = R^{1/2}$ (III-14)

e θ é calculável de r a partir da equação de Kramers-Krönig⁽²⁶⁾

$$\theta(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} \int_0^\infty \frac{\ln r(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{III-15})$$

De n e K , obtêm-se ϵ_1 e ϵ_2 a partir de (III-9); daí são estimadas as frequências dos fonons óticos transversais a partir dos picos em ϵ_2 , e as frequências dos modos longitudinais pelos zeros de ϵ_1 .

É evidente que a função dielétrica resultante é confiável apenas se $r(\omega)$ não apresenta picos proeminentes para frequências abaixo daquelas usados nos experimentos de refletividade, já que (III-15) requer a extrapolação para a frequência zero. Isso logicamente cria dificuldades em materiais do tipo ordem-desordem.

Também, a análise de Kramers-Krönig dá uma estimativa precisa das frequências dos fonons, apenas quando os modos correspondentes não são altamente amortecidos; neste caso, a análise de dispersão clássica é mais conveniente.

III.2.6 - Infravermelho e as Transições de Fase em Cristais

Analisando a absorção ou refletividade no infravermelho, obtemos informação detalhada sobre as frequências e amortecimentos dos fonons óticos ativos no infravermelho (ou de forma mais precisa polaritons), pois, como vimos, as frequências

dos modos TO podem ser extraídos dos picos da parte imaginária de ϵ , e as frequências dos LO, da parte imaginária de $(-1/\epsilon)$.

Para cristais não centro-simétricos, as frequências de fonons obtidas por Infravermelho constituem a melhor confirmação das atribuições das linhas Raman. Ainda, analisando a absorção e refletividade no infravermelho, podemos ganhar informações confiáveis sobre as posições e amortecimentos de modos "soft", que possam não aparecer em espalhamento Raman (ou de neutrons), para temperaturas perto de T_c . Dessa forma, o espectro de infravermelho do BaTiO_3 deu a primeira indicação clara de que o modo mais baixo é superamortecido fazendo com que ele fique escondido pela linha Rayleigh (no espalhamento). Para este cristal, a análise de Kramers-Krönig mostrou, para o primeiro pico em ϵ_2 , uma variação com a temperatura, menor que aquela predita pela relação LST; já pelo processo de dispersão clássica, chega-se a uma variação mais satisfatória dessa frequência com a temperatura. O ajuste dos parâmetros para o KTaO_3 melhora consideravelmente quando se considera o fator de amortecimento dependente da temperatura.

Um exemplo de como o estudo do infravermelho é importante, é dado realmente pelos cristais displacivos. Na fase cúbica, o SrTiO_3 não tem modos ativos no espalhamento Raman, mas o estudo de infravermelho deste cristal mostra claramente a variação da frequência do menor modo com a temperatura, que segundo Barker⁽²⁷⁾ varia como $\{\epsilon(0)\}^{-1/2}$; ainda, mostrando concordância com a relação LST, os outros modos são, praticamente, independentes da temperatura. Um modelo de osciladores acoplados dá um ajuste melhor para a refletividade experimental no BaTiO_3 , SrTiO_3 e KTaO_3 ⁽²⁸⁾.

Entretanto, a análise de dispersão, que tanto

contribuiu com informações sobre os modos "soft" dos perovskitas, está limitada aos ferroelétricos, onde a resposta dielétrica é atribuída a modos óticos. Para ferroelétricos do tipo ordem-desordem (como o NaNO_2), os modos óticos identificados no infravermelho, geralmente, não são importantes para a dependência da constante dielétrica de baixas frequências, e, podemos inferir, que em muitos desses ferroelétricos, a reorientação dos sub-grupos moleculares contribue para a polarização, ou, pelo menos que existam excitações de baixas frequências que não foram detetadas.

A situação de ferroelétricos com pontes de hidrogênio, do tipo do KDP, não é muito bem compreendida: não se sabe claramente se as absorções intensas nas regiões do infravermelho distante e microondas (que são responsáveis pelos valores extremamente altos de $\epsilon(0)$ próximo de T_c), referem-se a modos que se propagam (tais como fonons "soft" ou ondas de pseudo-spin, ambos altamente amortecidos), ou, se são modos de relaxação pura (portanto propagantes).

De maior valor para cristais com estruturas complicados, é a análise dos espectros de infravermelho em frequências altas, que, geralmente, podem ser identificados com as vibrações internas de um sub grupo característico dentro da rede. Isso é, normalmente, conseguido, comparando-se os espectros numa série de cristais isomorfos. Frequências mais baixas podem, às vezes, ser atribuídas às oscilações do subgrupo como um todo. Um exame das separações das linhas de frequências mais altas numa transição, pode, geralmente, fornecer informações úteis com respeito aos detalhes da própria transição.

REFERÊNCIAS

- 1) V.S. Gorelik e M.M. Sushchinskii, Sov. Physics Uspekhi, 12, nº 3, 399 (1969).
- 2) R. Loudon, Adv. Phys. 13, 423 (1964).
- 3) C.V. Raman e T.M.K. Nedungadi, Nature (Lond.) 145, 147 (1940).
- 4) V.L. Ginzburg e A.P. Levanyuk, Sov. Phys. JETP 12, 138 (1961).
- 5) W. Cochran, Adv. Phys. 9, 387 (1960).
W. Cochran, Adv. Phys. 10, 401 (1961).
- 6) G. Burns e B.A. Scott, Phys. Rev. Lett. 25, 167 (1970).
- 7) I.P. Kaminov e T.C. Damen, Phys. Rev. Lett. 20, 1105 (1968).
- 8) J.F. Scott, Phys. Rev. Lett. 24, 1107 (1970).
- 9) J.M. Worlock, J.F. Scott e P.A. Fleury, in "Light Scatt. - Spectra of Solids", editado por G.B. Wright - Springer Verlag, New York pg. 689 (1969).
- 10) A.S. Barker e J.J. Hopfield - Phys. Rev. A, 135, 1732 (1964).
- 11) R.S. Katiyar, J.F. Ryan e J.F. Scott, Phys. Rev. B4, 2635 - (1971).
- 12) J.M. Worlock e P.A. Fleury - Phys. Rev. Lett. 19, 1176 (1967).
- 13) P.A. Fleury, J.F. Scott e J.M. Worlock, Phys. Rev. Lett. 21, 16 (1968).
- 14) P.R. Andrade, A.D. Prasad Rao, R.S. Katiyar e S.P.S. Porto, Solid State Comm. 12, 847 (1973).
- 15) W.P. Mason, Phys. Rev. 72, 854 (1947).
- 16) A.D. Prasad Rao, R.S. Katiyar e S.P.S. Porto, Phys. Rev. Lett. 28, nº 11, 665 (1972).
- 17) P.A. Fleury, Solid State Comm. 8, 601 (1970).
- 18) I. Savatinova e E. Anachkova - Phys. Status Solidi (b), 84, 401 (1977).
- 19) E.V. Chisler e M.S. Shur, Phys. Status Solidi 17, 163 (1966).

- 20) L.A. Yakovlev, T.S. Velichkina, L.F. Mikheeva - Sov. Phys. Crystallography, 1, 91 (1956).
- 21) I.J. Fritz e H.Z. Cummins, Phys. Rev. Lett. 28, 96 (1972).
- 22) E.F. Steigmeier, G. Harbeke e R.K. Wehner, Proc. 2nd Int. Conf. on Light Scatt. in Solids, ed. por M. Balkanski, Paris-Flamarion (1971).
- 23) V.L. Ginzburg e A.P. Levaniuk, Phys. Lett. 47A, 345 (1974).
- 24) H. Poulet e J.P. Mathieu, "Vibration Spectra and Symmetry of Crystals", editado por Gordon and Breach, New York-London-Paris (1976).
- 25) A.S. Barker, Jr. "Infrared Dielectric Behaviour of Ferroelectric Crystals", in Ferroelectricity - editado por Edward F. Weller, Elsevier Publishing Company, Amsterdam-London-New York (1967).
- 26) W.G. Spitzer, R.C. Miller, D.A. Kleinman e L.E. Howarth, Phys. Rev. 126, nº 5, 1710 (1962).
- 27) A.S. Barker, Jr., Phys. Rev. 145, nº 2, 391 (1966).
- 28) A.S. Barker, Jr. e J.J. Hopfield - Phys. Rev. 135, nº 6A, 1732 (1964).

CAPÍTULO IV

ESTUDO DA TRANSIÇÃO DE FASE NO SrTiO_3 POR ESPECTROSCOPIA
RAMAN E INFRAVERMELHOIV.1 - Introdução

O SrTiO_3 é um cristal cujo estudo tem despertado muito interesse, pois apresenta modos que dependem anormalmente da temperatura, no centro e no canto da zona de Brillouin. As medidas da dependência com a temperatura, da frequência do menor modo ótico transversal do ponto Γ , por infravermelho^(1,2) e por espalhamento de neutrons⁽³⁾, neste cristal, deram as primeiras comprovações experimentais da teoria do modo "soft" de Cochran⁽⁴⁾, para ferroelétricos. O SrTiO_3 , entretanto, não é ferroelétrico, e a frequência do modo "ferroelétrico" não alcança o zero⁽⁵⁾. Por outro lado, ocorre uma transição para uma fase distorcida a $\sim 110^\circ\text{K}$ ⁽⁶⁾. Essa transição foi associada a uma instabilidade do cristal contra um modo do ponto R da zona de Brillouin; a dependência da frequência deste modo com a temperatura foi estudada por espalhamento da luz⁽⁷⁾ e espalhamento de neutrons^(8,9).

De maneira similar aos ferroelétricos óxidos (por ex. o BaTiO_3), uma das características mais marcantes do SrTiO_3 , é o grande valor de $\epsilon(0)$, a constante dielétrica nas regiões de microondas e das menores frequências do espectro eletromagnético. Nesses materiais, nas vizinhanças dos pontos Curie, são observadas constantes dielétricas da ordem de 10^4 . Em contraste, ϵ_∞ , a constante dielétrica para altas frequências (ópticas), é geralmente menor que 10. A porção do espectro de frequências, em que

a constante dielétrica varia de ϵ_{∞} para $\epsilon(0)$ é chamada de região de transição. Medidas para o SrTiO_3 a frequências até 36 KMc/s (12 cm^{-1}) não mostraram qualquer dispersão na constante dielétrica $\epsilon(0)$ que é cerca de 310 à temperatura ambiente^(10,11).

IV.2 - Estrutura do SrTiO_3 à temperatura ambiente

O SrTiO_3 pertence ao importante grupo dos cristais perovskitas⁽¹²⁾. À temperatura ambiente é cúbico, com os átomos Sr nos cantos do cubo, os Ti no centro do corpo, e os oxigênios nos centros das faces, (figura IV-1). A estrutura pode ainda ser vista como um conjunto de octaedros TiO_6 , arranjados num padrão cúbico simples, ligados por átomos oxigênios que repartiriam entre si, e com os Sr que ocupam o espaço livre entre eles.

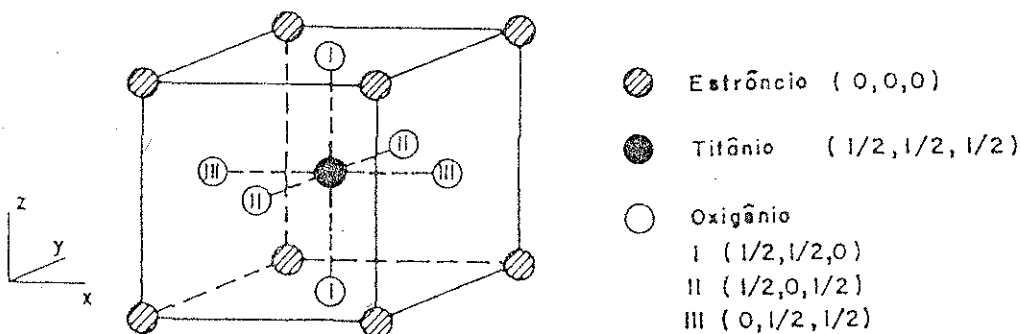


Figura IV-1 : Estrutura cristalina do SrTiO_3 , $T=300\text{ K}$

O grupo espacial é O_h^1 ($\text{Pm}3\text{m}$); existem cinco átomos na célula unitária (uma fórmula), cada um num ponto de simetria de inversão. O grupo puntual é O_h em cada "sítio" da rede.

Tabela IV.1 - Tabela de caracteres do grupo O_h

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2(C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	Atividades Raman e I.V.
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2+y^2+z^2$ (R)
A_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1	
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0	$2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2$ (R)
F_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	
F_{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1	xz, yz, xy (R)
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
A_{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	
E_u	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0	
F_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	x, y, z (I.V.)
F_{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1	

IV.3 - Dinâmica de rede e transições de fase - os modos "soft"

Cowley^(3,13) apresentou os primeiros estudos experimentais, por espalhamento de neutrons, das curvas de dispersão para os modos normais do SrTiO_3 . Esses estudos mostram a existência de dois modos particularmente importantes neste cristal, pois eles diminuem em frequência, à medida que a temperatura é abaixada (modos "soft"); são eles:

Γ_{15} (centro da zona de Brillouin)

R_{25} (canto da zona de Brillouin)

Vamos resumir os principais estudos sobre esses modos.

IV.3.1 - O modo F_{1u}

O movimento dos íons neste modo normal é predominantemente uma vibração do íon titânio contra o octaedro de oxigênios (os deslocamentos dos íons na transição ferroelétrica do BaTiO_3 são muito semelhantes a esses).

Barker e Tinkhan⁽¹⁾ já haviam verificado, por refletividade no infravermelho, que o menor fonon TO era dependente da temperatura. Segundo Cowley⁽¹³⁾, o quadrado da frequência deste modo é proporcional à temperatura, acima de 90°K ; isso estaria de acordo com a teoria de Cochran⁽⁴⁾.

Worlock e Fleury⁽⁵⁾ estudaram a variação da frequência deste modo por espalhamento Raman induzido por campo elétrico.

trico. Segundo esses autores, é satisfeita a relação de Lyddane-Sachs-Teller,

$$\frac{\epsilon(0)}{\epsilon_{\infty}} = \frac{\sum_j \frac{\pi \omega_{LO,j}^2}{\omega_{TO,j}^2}}{\sum_j \frac{\pi \omega_{TO,j}^2}{\omega_{LO,j}^2}} \quad (IV-1)$$

no intervalo de temperaturas (8 a 250)⁰K.

Usando a técnica de espalhamento de neutrons, Yamada e Shirane⁽¹⁴⁾ também verificaram a validade de (IV-1), e que, a temperaturas baixas, ocorre uma interação entre o modo "soft" e o fonon acústico transversal (TA), levando a um amolecimento do TA.

Atualmente, aceita-se que este modo é o responsável pela elevada constante dielétrica do cristal, e ele é conhecido como o "modo ferroelétrico", já que seria causador de uma transição ferroelétrica em torno de 0⁰K.

IV.3.2 - O modo R₂₅ e a transição estrutural

Os cálculos de Cowley⁽¹³⁾ da dinâmica de rede do SrTiO₃, revelaram a existência de modos óticos do canto da zona de Brillouin tais como o R₂₅, no ponto R(111). Este modo, mostrado na figura (IV.2a), envolve apenas rotações de octaedros de oxigênios ao redor dos eixos [100], (sendo portanto não polar), tal que octaedros em células vizinhas rodam em sentidos opostos. A figura (IV.2b) apresenta a zona de Brillouin para a rede cúbica simples.

O modo R₂₅ é triplamente degenerado, e transições de fase associados com o mesmo podem ocorrer de diferentes maneiras, correspondentes à condensação de combinações lineares dife-

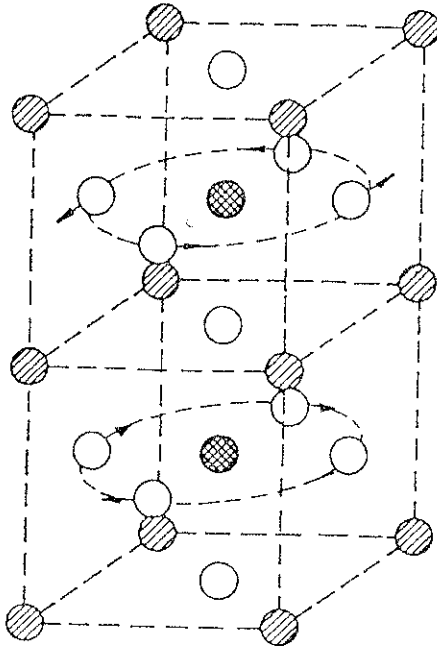


Figura IV-2 a) 0 modo "soft" R_{25}

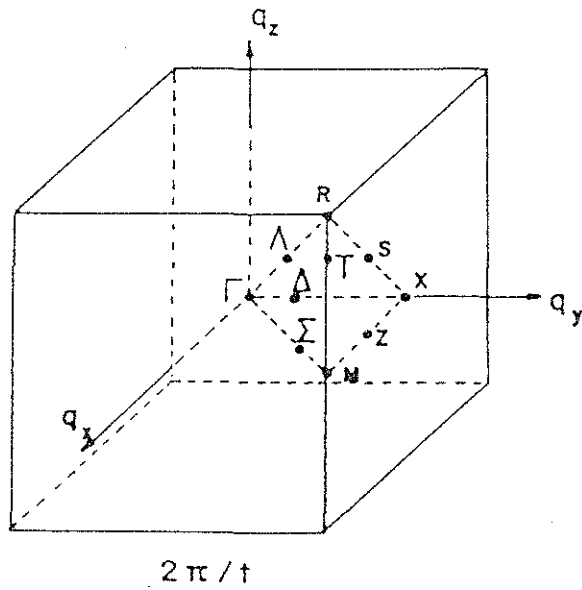


Figura IV-2 b) Zona de Brillouin para a rede cúbica simples

rentes de modos degenerados.

Já se sabia da existência de uma transição de fase no SrTiO_3 , que ocorre a $T_c \approx 110^\circ\text{K}$, com características interessantes. Essa transição não é acompanhada por qualquer anomalia da constante dielétrica⁽¹⁵⁾. Então, nenhuma anomalia era observada em fonons com $K = 0$, acompanhando-a. Os estudos de raio X efetuados por Lyttle⁽¹²⁾, revelaram uma pequena distorção tetragonal ($c/a = 1.0005$), abaixo de 110°K , recentemente confirmada por Fushita et al⁽¹⁶⁾. Essa pequena distorção manifesta-se em experimentos de ESR⁽¹⁷⁾, e mais marcadamente nas medidas das constantes elásticas⁽¹⁵⁾. A partir das posições atômicas dos ions oxigênio, Unoki e Sakudo⁽⁶⁾, deduziram a estrutura do cristal na fase de baixa temperatura a partir das posições atômicas dos ions oxigênio; estes autores estudaram E.S.R.. A figura (IV-3) mostra as distorções do octaedro de oxigênio no plano perpendicular ao eixo c , e duas possíveis configurações de deslocamentos ao longo do eixo c . A estrutura deduzida por esses autores seria uma de célula múltipla, com periodicidade $2a$, $2b$ e $2c$, e o grupo espacial mais provável, o $D_{4h}^{18} - I 4/mCm$, com uma célula unitária contendo quatro fórmulas unitárias. Ainda segundo Unoki e Sakudo⁽⁶⁾, esta estrutura parece sugerir a ocorrência da instabilidade em algum ramo ótico com vetor de onda grande.

As observações anteriormente descritas foram combinadas num modelo concreto por Fleury et al⁽⁷⁾. Esses autores interpretaram seus estudos de espalhamento Raman abaixo de 110°K supondo que o fonon R_{25} "amolece" à medida que a temperatura diminui até $\sim 110^\circ\text{K}$. Para $T \leq T_c$, o ponto R é então um ponto recíproco da rede, tal que a célula unitária é duas vezes maior que

na fase cúbica, e o número de excitações no centro da zona dobra; à medida que T é abaixada mais (a partir de T_c), dois novos fônons do centro da zona ($A_{1g} + E_g$), originários do R_{25} , aumentam em frequência (endurecem), segundo o esquema da figura IV.4.

Portanto, supondo que o cristal pertença ao grupo D_{4h} na nova fase, teremos a seguinte tabela de caracteres (tabela IV.2) e tabelas de correlação $O_h \rightarrow D_{4h}$ (IV.3).

Tabela IV-2 - Caracteres do grupo D_{4h} e atividades Raman e I.V.

D_{4h}	E	$2C_4(z)$	C_2^2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	x^2+y^2, z^2 (R)
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	
B_{1g}	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	x^2-y^2 (R)
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	xy (R)
E_g	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0	xz, yz (R)
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	z (I.V.)
B_{1u}	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	
B_{2u}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	
E_u	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0	(x,y) (I.V.)

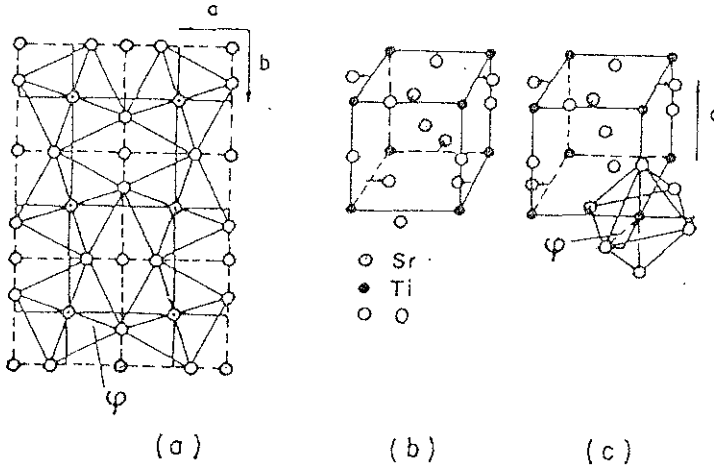


Figura IV-3 : a) Distorções do octaedro de oxigênios no plano perpendicular ao eixo c
b) e c) Configurações possíveis de deslocamentos ao longo de c

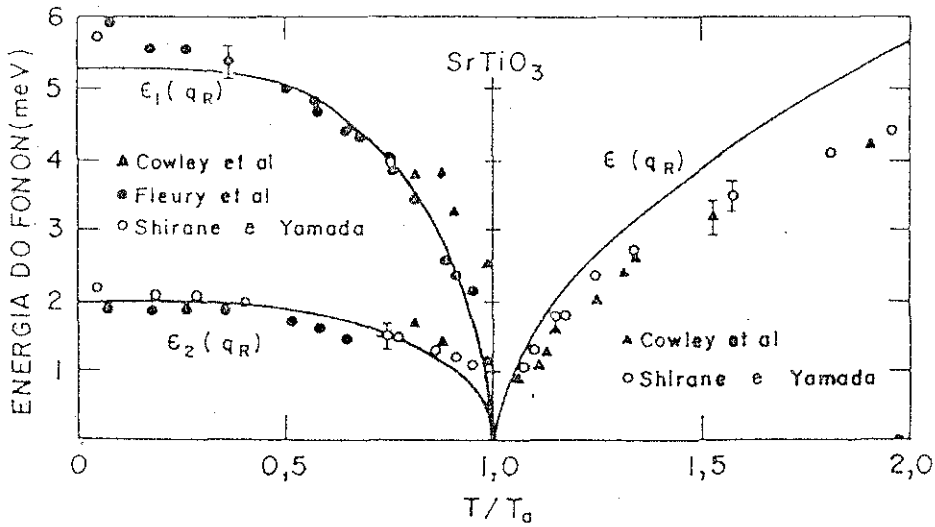


Figura IV-4 : ω vs T para o modo "soft" R_{25} e os modos A_{1g} e E_g

<u>Ponto T</u>		<u>Ponto R</u>	
<u>O_h</u>	<u>D_{4h}</u>	<u>O_h</u>	<u>D_{4h}</u>
A _{1g}	→ A _{1g}	R ₂ [']	A _{2g}
A _{2g}	→ B _{1g}	R ₁₅	B _{1g} + E _g
E _g	→ A _{1g} +B _{1g}	R ₂₅ [']	A _{1u} + E _u
F _{1g}	→ A _{2g} +E _g	R ₁₂ [']	A _{2g} + B _{2g}
F _{2g}	→ B _{2g} +E _g	R ₂₅	A _{1g} + E _g
A _{1u}	→ A _{1u}		
A _{2u}	→ B _{1u}		
E _u	→ A _{1u} +B _{1u}		
F _{1u}	→ A _{2u} +E _u		
F _{2u}	→ B _{2u} +E _u		

O ângulo de rotação (ψ) do octaedro (figura (IV-2a)) torna-se então o parâmetro de ordem para a transição antidistorciva. Mais exatamente, a transição é apenas aproximadamente descrita por uma rotação, já que os íons oxigênicos na realidade permanecem nas faces de cada cubo à medida que T diminui desde T₀. Como os planos [100] são equivalentes na fase cúbica, a distorção produz domínios abaixo de T_c, nos quais os eixos [100], [010] ou [001] tornam-se o eixo tetragonal (c) único.

A observação direta da condensação do fonon do canto da zona foi feita primeiro por Shirane e Yamada⁽⁸⁾, usando a técnica de espalhamento de neutrons.

Aceita-se atualmente que esta transição é de segunda ordem, e que o parâmetro de ordem ψ , e a frequência do modo "soft" seguem uma dependência com a temperatura aproximadamen

te de campo médio:

$$\psi \propto \omega(R) \propto (T_c - T)^{1/2} \quad (\text{IV-2})$$

exceto muito próximo de T_c , onde têm sido observados efeitos críticos. (18)

A simplicidade ao auto vetor do modo "soft" na transição do SrTiO_3 (isto é, o fato de que apenas os íons oxigênicos se movem), permitiu a construção de uma Hamiltoniana da rede, contendo apenas um pequeno número de parâmetros dependentes da temperatura (19). Embora a solução estatística formal seja dada numa aproximação de fonon auto-consistente, a comparação com os resultados experimentais para o SrTiO_3 (e também para o LaAlO_3)

foi efetuada, por simplicidade, apenas no nível de campo médio. Ainda assim, é obtida uma concordância muito boa com o experimento, especialmente quando se admite interações com deformações.

Ainda com respeito a essa transição, medidas precisas do calor específico C_p (20), não mostram qualquer evidência de comportamento crítico.

IV.4 - Trabalhos anteriores em Raman e Infravermelho no SrTiO₃

O grupo puntual O_h inclui a operação de inversão; não deve portanto ocorrer atividade Raman de primeira ordem na fase cúbica do SrTiO₃. Para $K = 0$, a análise vibracional dá, para os modos óticos:

$$3 F_{1u} \text{ (3 vezes degenerado) } + 1 F_{2u} \text{ (3 vezes degenerado).}$$

Os F_{1u} são ativos no infravermelho.

Como nossas pesquisas experimentais no SrTiO₃ foram realizadas com as técnicas de espalhamento Raman e espectroscopia no Infravermelho, passamos, neste parágrafo, a resumir os principais resultados anteriores obtidos com esses mesmos recursos, os quais, como já verificamos no parágrafo (III.2.6) são de vital importância para a melhor compreensão do mecanismo de transição de fase:

Quanto ao espalhamento Raman, Rimai e Parsons⁽²¹⁾ (1967) afirmam que existem evidências de que aparecem linhas de primeira ordem no espectro do SrTiO₃, mesmo na fase cúbica. Segundo esses autores, uma distribuição mais ou menos aleatória de defeitos que pressionem a rede, pode diminuir a simetria de um número suficientemente grande de células unitárias, causando então uma apreciável atividade de primeira ordem. Tais defeitos podem aparecer devido a impurezas, inerentes nesses cristais, ou - mais provavelmente devido ao fato de que os cristais respondem a pressões durante o crescimento, com deformações relativamente grandes.

No mesmo ano, Shaufele e Weber⁽²²⁾ estudaram os

espectros Raman do SrTiO_3 , na fase cúbica e tetragonal. Para esses autores, o espectro na fase cúbica é inteiramente devido à atividade de segunda ordem, o mesmo ocorrendo com o trabalho de Perry et al⁽²³⁾. Em (22) foram observadas três novas linhas na fase tetragonal, a 33, 142 e 443 cm^{-1} , atribuídas a espalhamento de primeira ordem.

Ainda em 1967, Worlock e Fleury⁽⁵⁾, com uma experiência de Espalhamento Raman induzido por campo elétrico puderam observar o comportamento do modo soft (F_{1u}), tornado ativo. Na presença do campo elétrico este modo se separa em $A_1 + E$.

Nilsen e Skinner⁽²⁴⁾ (1968) estudaram uma amostra pura e uma impura, acima e abaixo da transição. Fizeram as atribuições das linhas de segunda ordem, em termos das energias de fonons próximo do canto da zona de Brillouin; assim, puderam atribuir as linhas, a bandas de "overtone" (criação de dois fonons do mesmo ramo vibracional), bandas de combinação adição (criação de dois fonons de ramos diferentes) e bandas de combinação diferença (criação de um fonon e destruição de outro de menor energia). Esses autores atribuíram as linhas finas que aparecem na fase tetragonal, a espalhamento Raman por modos locais.

Sem dúvida, o maior progresso na análise dos espectros Raman, adveio do trabalho de Fleury et al⁽⁷⁾ (1968), que sugeriram o modelo aceito atualmente para a transição a 110°K . Este modelo foi descrito brevemente no parágrafo (IV.3.2). Ainda por este modelo, as linhas finas que aparecem no espectro na fase tetragonal são atribuídas a espalhamento de primeira ordem, ao contrário do proposto por Nilsen e Skinner⁽²⁴⁾. É importante ainda notar que este modelo prevê um novo modo ativo no infravermelho (E_u) abaixo de 110°K , que nunca fora observado (isso é evidente da tabela de correlação entre o grupo O_h e D_{4h} apresentada

no parágrafo anterior).

Um dos trabalhos que motivaram o presente estudo do SrTiO_3 foi aquele de Firstein et al⁽²⁵⁾. Trata-se de estudos de Raman-Brillouin, realizados com a eliminação do espalhamento Mie através de um filtro de iodo. Segundo os autores, o único modelo que permitiu um ajuste conveniente aos dados experimentais foi o do oscilador quasi-harmônico e um termo de relaxação do tipo de Debye. Os valores das frequências dos fonons "soft" não mostraram a validade da lei de Cochran $\omega \sim (T-T_c)^{1/2}$ neste estudo.

Os demais trabalhos em espalhamento Raman não trouxeram contribuições substanciais ao conhecimento do mecanismo de transição de fase no SrTiO_3 . Por exemplo, estudos de espectroscopia Raman derivativa de Yacobi et al⁽²⁶⁾ aparentemente nada acrescentaram ao exposto.

No que diz respeito à espectroscopia no infravermelho, o primeiro trabalho que pretendeu estudar o SrTiO_3 com relação aos modos "soft" foi aquele de Barker e Tinkhan⁽¹⁾ (1962), e permanece até hoje como o mais significativo. Os autores conseguiram observar a variação da frequência do modo soft F_{1u} com a temperatura; estudaram a refletividade a 300°K e 80°K . Quase simultaneamente, Spitzer et al⁽²⁾ publicaram seus estudos de refletividade no infravermelho, apenas à temperatura ambiente, identificando os três modos previstos por teoria de grupos.

Em 1964, Barker e Hopfield⁽²⁷⁾ apresentaram um ajuste melhor para as curvas de refletividade, permitindo o acoplamento entre os modos. Finalmente, em 1966, Barker⁽²⁸⁾ mostrou que as demais frequências (excluída a menor transversal) são estáveis, e derivou uma teoria macroscópica para os modos polares; em seguida, usou esta teoria para avaliar as frequências longitu

dinais e transversais, incluindo amortecimento. A teoria foi também usada para derivar as cargas efetivas longitudinais ("strenghts") e os parâmetros de acoplamento elétron-fonon.

Em 1978, Pai et al⁽²⁹⁾ usando Espectroscopia de Transformada de Fourier, mediram as partes real e imaginária do Índice de refração no infravermelho distante ($25-380\text{ cm}^{-1}$) nas temperaturas 100, 200 e 300°K . Seus resultados serão comparados com os que obtivemos em nossas pesquisas.

Medidas no infravermelho distante foram feitas ainda por Zakharov⁽³⁰⁾ em 1971, mas nada de novo apresentaram.

IV.5 - Espalhamento Raman Dependente da Temperatura, no SrTiO_3

IV.5.1 - Parte Experimental

i) Amostras

Em nossas experiências foram utilizadas duas amostras, sendo uma delas de cor escura, indicando a existência de um maior número de impurezas. A amostra que consideramos como pura tem as dimensões $(4.5 \times 4.0 \times 3.5) \text{ mm}^3$ e está cortada com as faces perpendiculares aos eixos x, y e z. Numa das faces foi depositado uma cobertura antirefletora, já que pretendíamos estudar os espectros até o mais próximo possível da linha excitadora. A amostra mais impura tem as dimensões $(3.8 \times 2.8 \times 2.0) \text{ mm}$, e também está orientada. Ambas as amostras foram crescidas nos Laboratórios Bell (USA) e fornecidas ao Prof. S.P.S. Porto.

ii) Montagem para Espalhamento Raman

Os espectros foram tomados usando-se a linha 5145 cm^{-1} de um laser de Argônio, modelo 165, da Spectra Physics como fonte, e trabalhamos, geralmente, com cerca de 400 mW de potência. A luz espalhada foi analisada pelo espectrômetro duplo Spex 1401 e detectada por uma fotomultiplicadora FW 130. Quando iniciamos as medidas com a amostra impura, utilizamos ainda um terceiro monocromador da Spex, na tentativa de nos aproximarmos mais da linha excitadora; como os resultados neste sentido não foram melhores que os obtidos apenas com o monocromador duplo, (e ainda mais, parte do sinal era cortado), esse complemento foi eliminado. A saída da foto alimentava um eletrômetro Kiethley, e os espectros eram gravados num registrador da Hewlett Packard.

Utilizamos resolução típica de 1.5 cm^{-1} . Um diagrama de blocos da montagem é apresentado na figura IV.5.

iii) Aparelhagem para Variação da Temperatura

As amostras foram montadas, para medidas até a temperatura do nitrogênio líquido, no criostato DN 70, da Oxford Instruments. Este criostato consiste em um recipiente para nitrogênio líquido, rodeado por duas câmaras de vácuo independentes. A câmara de vácuo interna contém o recipiente para nitrogênio líquido, com uma bomba de absorção de carvão vegetal integral. O espaço de vácuo externo contém o bloco onde se coloca a amostra, trocador de calor, aquecedor e sensores de temperatura. Antes de se colocar o nitrogênio, ambas as câmaras eram evacuadas, até alcançarem aproximadamente 10^{-4} Torr. com o auxílio de uma bomba da Varian.

A temperatura foi controlada por um aparelho controlador PTC da Oxford Instruments, que funciona com um sensor linear para temperaturas criogenicas (CLTS) que previamente calibramos. Para maior confiança nas temperaturas, adicionamos, ainda, junto a amostra, um termômetro de platina, também calibrado anteriormente.

Para medidas até $\sim 15^{\circ}\text{K}$, utilizamos o refrigerador Displex CSA 202, do tipo ciclo fechado, da Air Products and Chemicals, Inc., com controlador de temperatura próprio (modelo APD-IC2). Este sistema é composto por um módulo compressor (refrigerador) e um módulo expensor (criostato) de dois estágios, do tipo dedo frio. Para monitorar a temperatura, o sistema usa dois termo-pares de ouro-cromel dopados de ferro; colocou-se um dos termo-pares no final do primeiro estágio, e o segundo próximo da

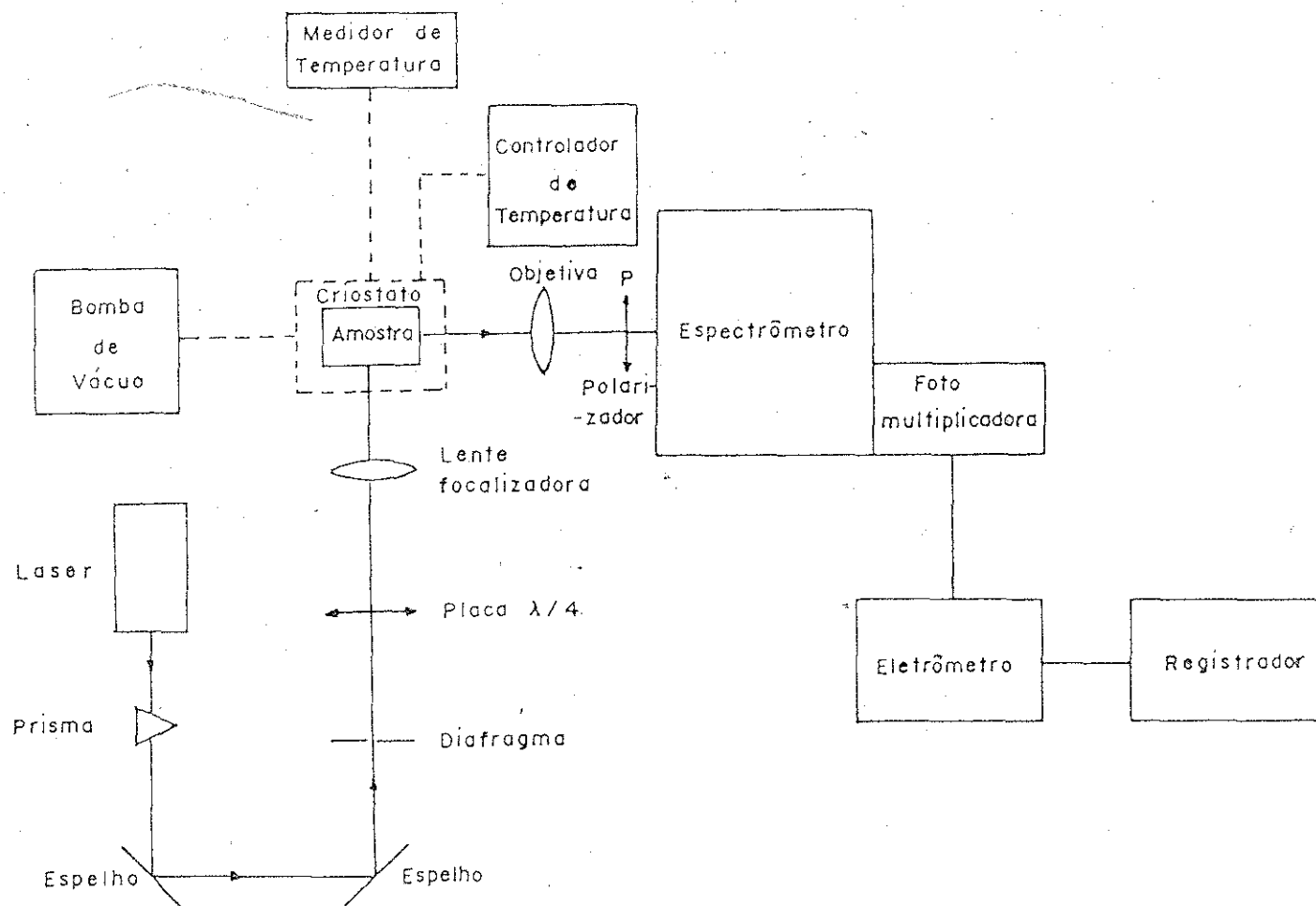


Figura IV-5 : Diagrama da montagem para espalhamento Raman

amostra. Também neste caso foi montado um termômetro de platina no suporte da amostra, para confirmação das temperaturas medidas.

Nos dois casos, a temperatura podia ser medida com precisão de $\pm 0,5^{\circ}\text{K}$.

IV.5.2 - Resultados e Conclusões

Com as montagens descritas anteriormente fizemos estudos detalhados dos espectros Raman do SrTiO_3 para diferentes orientações e temperaturas, na geometria de espalhamento a 90° . Em alguns estudos, estivemos interessados nos espectros completos, que foram obtidos cuidadosamente; em outros casos, (como no estudo dos modos "soft"), detivemo-nos em regiões limitadas dos espectros, que foram então analisadas ainda mais demoradamente, na busca dos melhores parâmetros dos aparelhos (velocidades de varredura, escalas etc.) que permitissem o registro conveniente do fenômeno observado.

No presente trabalho apresentaremos os mais significativos resultados obtidos, e que merecem, portanto, uma análise mais detalhada.

i) Fase Cúbica

Na figura (IV-6) apresentamos o espectro $X(YY)Z$, à temperatura ambiente e a 130°K . Os espectros para as polarizações XX e ZZ são semelhantes, por isso deixamos de mostrá-los aqui. Quanto aos elementos de fora da diagonal do tensor de polarizabilidade, seus espectros são extremamente fracos apesar de parecidos com aqueles apresentados nesta figura.

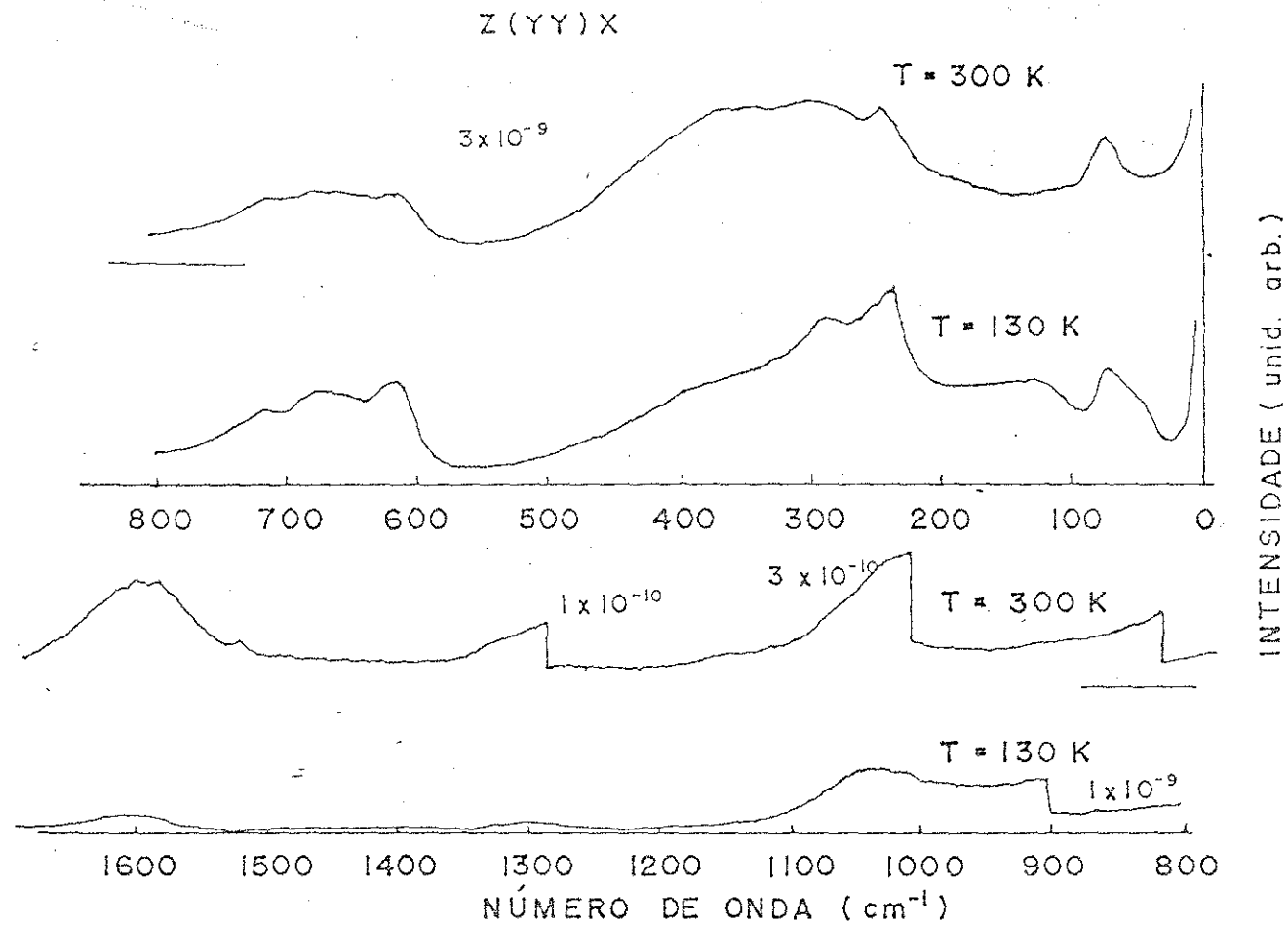


Figura IV-6 : Espectros Raman para a polarização (YY) à temperatura ambiente e 130 K

Já vimos que à temperatura ambiente, o SrTiO_3 tem uma estrutura ideal cúbica, com grupo espacial O_h^1 ($\text{Pm}3\text{m}$). Existem cinco átomos por célula unitária, cada um localizado num ponto de simetria de inversão. A análise para o centro da zona de Brillouin mostra para os modos óticos a existência de $3 F_{1u}$ e $1 F_{2u}$ (todos triplamente degenerados). Nenhum deles é Raman ativo. Então, deve-se atribuir os picos apresentados na figura (IV-6) a espalhamento Raman de segunda ordem. Para cristais com simetria de inversão, todos os "overtones" e combinações são permitidos para um vetor de onda geral na zona de Brillouin. Nilsen e Skinner⁽²⁴⁾ apresentaram as atribuições dos modos de segunda ordem, em termos de energias de fonons próximos do limite da zona (já que neste ponto a densidade de estados torna-se muito grande), apresentadas na tabela IV-4.

A fim de distinguir as bandas de "overtones" e combinação-adição das bandas de combinação-diferença, analisa-se os espectros a temperaturas mais baixas. As bandas de diferença devem decrescer em intensidade com relação às outras bandas. Por exemplo, a banda a $\approx 76 \text{ cm}^{-1}$ é, obviamente uma banda de combinação-diferença, já que sua intensidade vai para zero à medida que o cristal é resfriado. Em contraste, a banda a 246 cm^{-1} não decresce em intensidade, e deve ser uma banda de "overtone" ou de combinação-adição.

ii) Transição Antidistorciva - fase tetragonal

Posições dos átomos

Segundo o modelo apresentado por Fleury et al⁽⁷⁾, o fonon R_{25} (do canto da zona de Brillouin) "amolece" à medida que a temperatura diminui até $T_c \approx 110^\circ \text{K}$. Para $T \leq T_c$, o ponto R

Tabela IV.4: Atribuições dos modos do SrTiO_3 - Temp. Ambiente

freq. de 2ª ordem (ref.24)	atribuição (ref. 24)	freq. calculada (cm^{-1}) (ref. 24)	nossas medidas
81	$\text{TO}_2\text{-TA}$	77	76
1	$\text{TO}_2\text{-TO}_1$		
251	2TA	234	246
	2TO_1	234	
	$\text{TO}_1\text{+TA}$	234	
308	$\text{TO}_2\text{+TA}$	311	305 (largo)
	$\text{TO}_2\text{+TO}_1$	311	
	$\text{TO}_4\text{-TO}_2$	350 (325)	
369	$\text{TO}_4\text{-TA}$	427 (402)	360 (largo)
	$\text{TO}_4\text{-TO}_1$	427 (402)	
	2TO_2	388	
629	$\text{TO}_4\text{+TA}$	661 (636)	620
	$\text{TO}_4\text{+TO}_1$	661 (636)	
684	2TO_3	656	670
727	$\text{TO}_4\text{+TO}_2$	738	720
1038	2LO_2	946	1020
1325	$\text{LO}_4\text{+LO}_2$	1280	1290
1618	2LO_4	1614	1615

passou para o ponto Γ , através do dobramento da zona de Brillouin sobre a linha da diagonal (ver Fig. IV-2b); no espaço real a célula unitária dobra em cada direção. Como consequência, na fase de temperaturas menores que T_c , devem ser observados, em espalhamento Raman, modos pertencentes ao ponto R.

Nesta fase, existirão oito fórmulas na célula unitária; a nova estrutura será face-centrada. Além disso, existe em T_c , uma mudança dos oxigênios no plano XY, tal que a distorção parece uma rotação em torno de z; isto diminui a simetria para tetragonal. Como se sabe, face centrada tetragonal pode ser transformada em corpo-centrada, diminuindo o número de fórmulas unitárias para quatro.

Usando as considerações mencionadas acima, e com base na tabela cristalográfica⁽³¹⁾ para a estrutura D_{4h}^{18} (proposta por Unoki e Sakudo⁽⁶⁾), propusemos as posições para os átomos na fase tetragonal, como mostrado na figura (IV-7).

Número total de modos na fase tetragonal

Com base nestas posições, e considerando duas fórmulas na célula primitiva, classificamos os modos normais, usando os métodos da teoria de grupos (ref. 32 e Apêndice B).

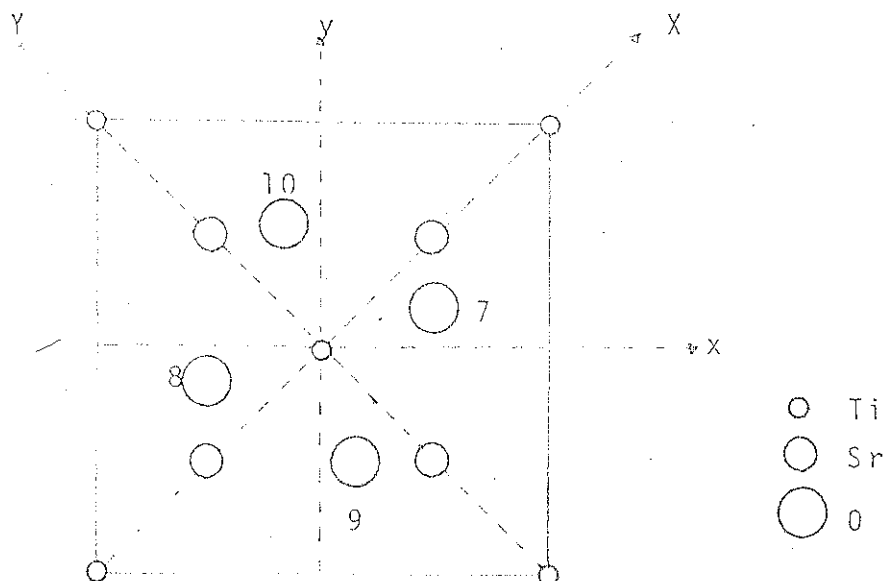
A Tabela (IV-5) resume nossos resultados mais importantes da análise vibracional. Nesta tabela são usadas as seguintes notações:

$N_a(R)$: nº de átomos que permanecem invariantes sob R

$N_s(R)$: nº de grupos estruturais (molec./ions) invariantes sob R

$N_p(R)$: nº de grupos poliatômicos (molec./ions) invariantes sob R

(em sólidos moleculares, $N_s(R) = N_p(R)$)



<u>átomos</u>	<u>posições</u>	<u>simetria de ponto</u>
Sr	1) 0 , 1/2 , 1/4	4b : $\bar{4}2m$
	2) 1/2, 0 , 1/4	
Ti	3) 0 , 0 , 0	4c : 4/m
	4) 0 , 0 , 1/2	
O	5) 0 , 0 , 1/4	4a : 42
	6) 0 , 0 , 3/4	
O	7) x , $\bar{1} + (\frac{1}{2} + x)$, 0	8h : mm
	8) $\bar{x}$, $\frac{1}{2} - x$, 0	
	9) $\bar{1} + (\frac{1}{2} + x)$, $\bar{x}$, 0	
	10) $\frac{1}{2} - x$, x , 0	

Obs: As posições acima referem-se aos eixos X,Y como mostrados na Figura ; para encontrar o número de modos, utilizamos os eixos cúbicos x,y .

Figura IV-7 : Posições dos átomos na fase tetragonal do SrTiO_3 .

$C(R)$ e $C_L(R)$: contribuição ao caráter por unidade invariante

$\chi(R) = N_a(R)C(R)$: caracteres para o nº total de modos da célula unitária

$\chi(R) = N_s(R)C(R)$: caracteres para os modos de translação (incluindo acústicos)

$\chi(R) = C(R)$: caracteres para os modos acústicos

$\chi(R) = [N_s(R) - 1]C(R)$: caracteres para os modos puramente translacionais

$\chi(R) = N_p(R)C_L(R)$: caracteres para os modos de libração

$\gamma(i)$ = operadores do grupo de pontos (no caso de grupos não simétricos, como é o caso do D_{4h}^{18} , o grupo de pontos não é sub-grupo do grupo espacial, e em algumas permutações dos átomos precisamos considerar as translações não primitivas v_γ associadas aos operadores γ).

Com base nesses estudos, encontramos, então, o número total de modos do $SrTiO_3$, na fase tetragonal:

$$\begin{aligned} n = & 1 A_{1g}(O_{xy}) + 2 A_{2g}(O_{z,x,y}) + 2 B_{1g}(Sr_z; O_{xy}) \\ & + 1 B_{2g}(O_{xy}) + 3 E_g(Sr_{xy}; O_{z,x,y}) + 1 A_{1u}(Ti_z) \\ & + 4 A_{2u}(Sr_z; Ti_z; O_z) + 1 B_{2u}(O_z) \\ & + 6 E_u(Sr_{xy}; Ti_{xy}; O_{xy}) \end{aligned}$$

Entre parenteses, ao lado das espécies, estão colocados os átomos que participam das vibrações, e as direções em que os mesmos vibram. Entre esses modos, são ativos em espalhamento Raman, os A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} e E_g .

Usando apenas as relações de compatibilidade dos

TABELA IV-5 - Análise Vibracional do cristal SrTiO_3 na fase tetragonal

D_{4h}^{18}	E	$C_4^1(z)$	$C_4^3(z)$	$C_2(z)$	$C_2(x)$	$C_2(y)$	$C_2(xy)$	$C_2(\bar{xy})$	$\sigma_1(z)$	$S_4^1(z)$	$S_4^3(z)$	J	$\sigma_1(x)$	$\sigma_1(y)$	$\sigma_1(xy)$	$\sigma_1(\bar{xy})$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
A_{2g}	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
B_{1g}	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1
B_{2g}	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1
E_g	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$
A_{1u}	1	1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
A_{2u}	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1
B_{1u}	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	-1	1	1
B_{2u}	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1	1	1	-1	-1
E_u	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$
$N_a(\text{Sr})$	2	0	0	2	0	0	2	2	0	2	2	0	2	2	0	0
$N_a(\text{Ti})$	2	2	2	2	0	0	0	0	2	2	2	2	0	0	0	0
$N_a(\text{O})$	6	2	2	2	4	4	2	2	4	0	0	0	2	2	0	0
$C(R)_z$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1
$C(R)_{xy}$	2	0	0	-2	0	0	0	0	2	0	0	-2	0	0	0	0
$N_S(R) (T_i O_6)$	2	2	2	2	0	0	0	0	2	2	2	2	0	0	0	0
$C_L(R)_z$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
$C_L(R)_{xy}$	2	0	0	-2	0	0	0	0	-2	0	0	2	0	0	0	0

TABELA IV-5 - continuação (1)

D_{4h}^{18}	E	$C_4^1(z)$	$C_4^3(z)$	$C_2(z)$	$C_2(x)$	$C_2(y)$	$C_2(x+y)$	$C_2(x-y)$	$\sigma_1(z)$	$S_4^1(z)$	$S_4^3(z)$	J	$\sigma_1(x)$	$\sigma_1(y)$	$\sigma_1(x+y)$	$\sigma_1(x-y)$
$\chi(Sr)_z = N_a(Sr)C(R)_z$	2	0	0	2	0	0	-2	-2	0	-2	-2	0	2	2	0	0
$\chi(Sr)_{xy} = N_a(Sr)C(R)_{xy}$	4	0	0	-4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$\chi(Ti)_z = N_a(Ti)C(R)_z$	2	2	2	2	0	0	0	0	-2	-2	-2	-2	0	0	0	0
$\chi(Ti)_{xy} = N_a(Ti)C(R)_{xy}$	4	0	0	-4	0	0	0	0	4	0	0	-4	0	0	0	0
$\chi(O)_z = N_a(O)C(R)_z$	6	2	2	2	-4	-4	-2	-2	-4	0	0	0	2	2	0	0
$\chi(O)_{xy} = N_a(O)C(R)_{xy}$	12	0	0	-4	0	0	0	0	8	0	0	0	0	0	0	0
$\chi(G_z)$	2	2	2	2	0	0	0	0	2	2	2	2	0	0	0	0
$\chi(G_{xy})$	4	0	0	-4	0	0	0	0	-4	0	0	4	0	0	0	0
$N_S(R)C(R)_z$	2	2	2	2	0	0	0	0	-2	-2	-2	-2	0	0	0	0
$N_S(R)C(R)_{xy}$	4	0	0	-4	0	0	0	0	4	0	0	-4	0	0	0	0

TABELA IV-5 - continuação (2)

D_{4h}^{18}	E	$C_4^1(z)$	$C_4^3(z)$	$C_2(z)$	$C_2(x)$	$C_2(y)$	$C_2(x+y)$	$C_2(x-y)$	$\sigma_{\perp}(z)$	$S_4^1(z)$	$S_4^3(z)$	J	$\sigma_{\perp}(x)$	$\sigma_{\perp}(y)$	$\sigma_{\perp}(x+y)$	$\sigma_{\perp}(x-y)$	
$\gamma x\rangle$	x	y	-y	-x	x	-x	y	-y	x	y	-y	-x	-x	x	-y	y	
$\gamma y\rangle$	y	-x	x	-y	-y	y	x	-x	y	-x	x	-y	y	-y	-x	x	
$\gamma z\rangle$	z	z	z	z	-z	-z	-z	-z	-z	-z	-z	-z	z	z	z	z	
Sr	$\gamma(1)$	1	2	2	1	2	2	1	1	2	1	1	2	1	1	2	2
	$\gamma(2)$	2	1	1	2	1	1	2	2	1	2	2	1	2	2	1	1
Ti	$\gamma(3)$	3	3	3	3	4	4	4	4	3	3	3	3	4	4	4	4
	$\gamma(4)$	4	4	4	4	3	3	3	3	4	4	4	4	3	3	3	3
O	$\gamma(5)$	5	5	5	5	5	5	5	5	6	6	6	6	6	6	6	6
	$\gamma(6)$	6	6	6	6	6	6	6	6	5	5	5	5	5	5	5	5
O	$\gamma(7)$	7	10	9	8	8	7	9	10	7	10	9	8	7	8	10	9
	$\gamma(8)$	8	9	10	7	7	8	10	9	8	9	10	7	8	7	9	10
	$\gamma(9)$	9	7	8	10	9	10	7	8	9	7	8	10	10	9	8	7
	$\gamma(10)$	10	8	7	9	10	9	8	7	10	8	7	9	9	10	7	8

pontos T e R, entre os grupos O_h e D_{4h} (tabela IV-3), Fleury et al⁽⁸⁾ e Petzelt e Dvorak⁽³³⁾ chegaram ao mesmo resultado, o que confirma nossa proposição da estrutura.

Vetores da base e modos normais de vibração

Usando os operadores de projeção, encontramos os vetores da base para algumas das vibrações, e a seguir, seus modos normais. A tabela IV-6 apresenta esses modos normais de vibração.

Tabela IV.6 - Modos normais para algumas das representações irreduzíveis

Espécie	modos normais
A_{1g}	$\gamma_1 = y_7 - y_8 + x_9 - x_{10}$
A_{2g}	$\gamma_2 = A(x_7 - x_8 - y_9 + y_{10}) + B(z_5 - z_6)$
	$\gamma_3 = B(x_7 - x_8 - y_9 + y_{10}) - A(z_5 - z_6)$
B_{1g}	$\gamma_4 = A(z_1 - z_2) + B(x_9 - y_7 + y_8 - x_{10})$
	$\gamma_5 = B(z_1 - z_2) - A(x_9 - y_7 + y_8 - x_{10})$
B_{2g}	$\gamma_6 = x_7 - y_{10} + y_9 - x_8$
E_g	$\gamma_7 = A_1(y_1 - y_2) + B_1(x_5 - x_6) + C_1(z_7 - z_8)$
	$\gamma_8 = B_2(x_5 - x_6) - C_2(z_7 - z_8)$
	$\gamma_9 = B_3(x_5 - x_6) + C_3(z_7 - z_8) - A_3(y_1 - y_2)$

A figura IV-8 mostra os modos normais de vibração para as representações irreduzíveis da tabela IV-6.

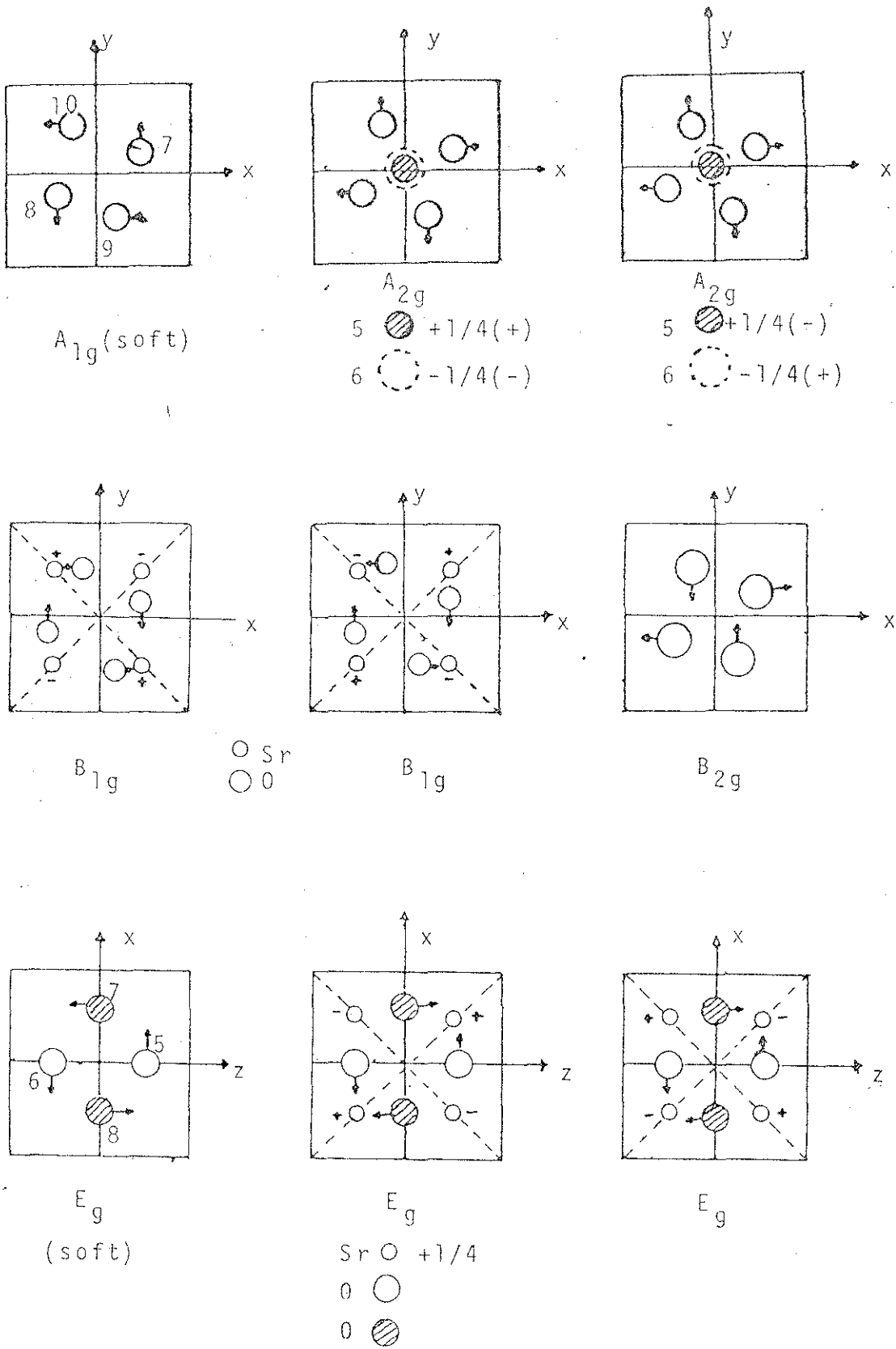


Figura IV-8 : Alguns dos modos normais de vibração, na fase tetragonal do SrTiO_3

Observações Experimentais

Apresentamos, na figura (IV-9), os espectros das configurações $Y(XX)Z$ e $Z(YY)X$, a 80°K (portanto, já na fase tetragonal).

Na temperatura de transição, aparecem (nos espectros correspondentes aos elementos da diagonal do tensor de polarizabilidade), quatro novos picos estreitos na região de baixas frequências. Um deles é o modo "soft" A_{1g} , originário do modo R_{25} . A 80°K seu número de onda é 32 cm^{-1} . Os outros modos estão a 145 cm^{-1} , 240 cm^{-1} e 447 cm^{-1} , e não variam em frequência, com a temperatura. É interessante notar, que o aparecimento desses três últimos picos estreitos, constitui-se na única maneira de detetar a transição causada pelo dobramento da célula do cristal, já que na temperatura de transição (111°K), os modos "soft" vindos de R_{25} estão ainda muito próximos da linha Rayleigh, não sendo observados.

Quanto aos elementos de fora da diagonal do tensor de polarizabilidade, apresentamos na figura IV-10, as configurações $Y(XZ)X$, $X(YX)Z$ e $X(ZY)Z$, a 80°K . Nestas figuras, observa-se claramente o modo E_g (soft), também originário do R_{25} . Os outros picos de primeira ordem são visíveis no espectro (ZY), que é mais intenso que os outros dois. O comportamento dos modos A_{1g} e E_g será estudado com mais detalhe a seguir.

Com base no nosso estudo de teoria de grupos e no trabalho de espalhamento de neutrons de Cowley⁽¹³⁾, que dá uma estimativa das frequências dos fonons no ponto R da Zona de Brillouin (na fase cúbica), fizemos as seguintes atribuições dos modos obtidos a 80°K :

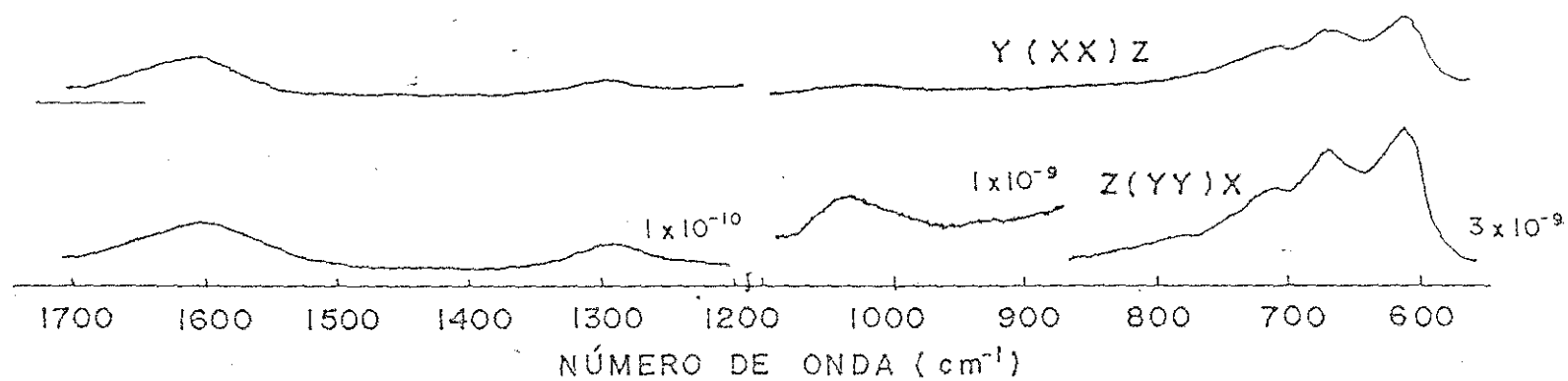
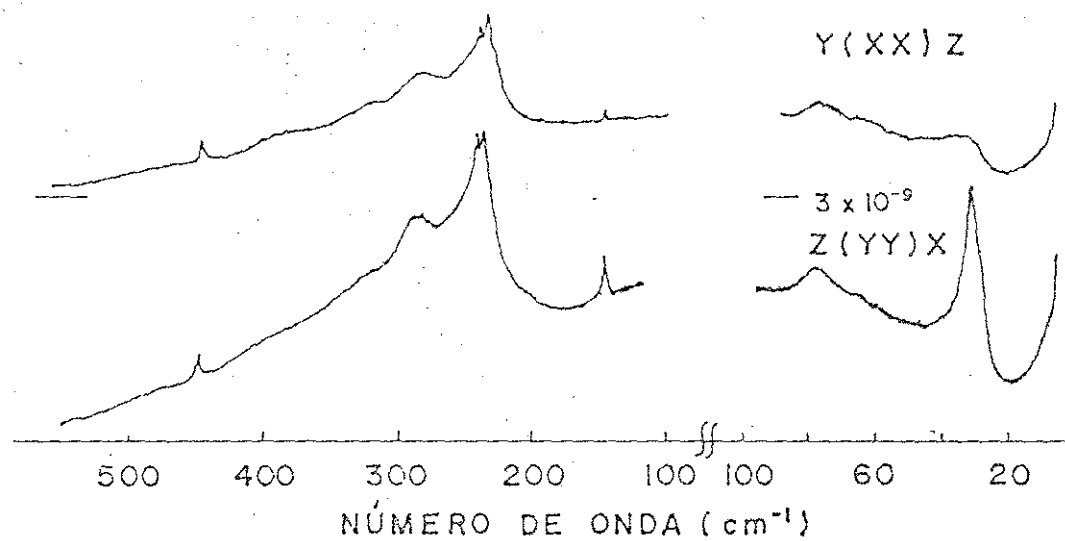


Figura IV-9 : Espectros Raman para as configurações Y(XX)Z e Z(YY)X, a 80 K

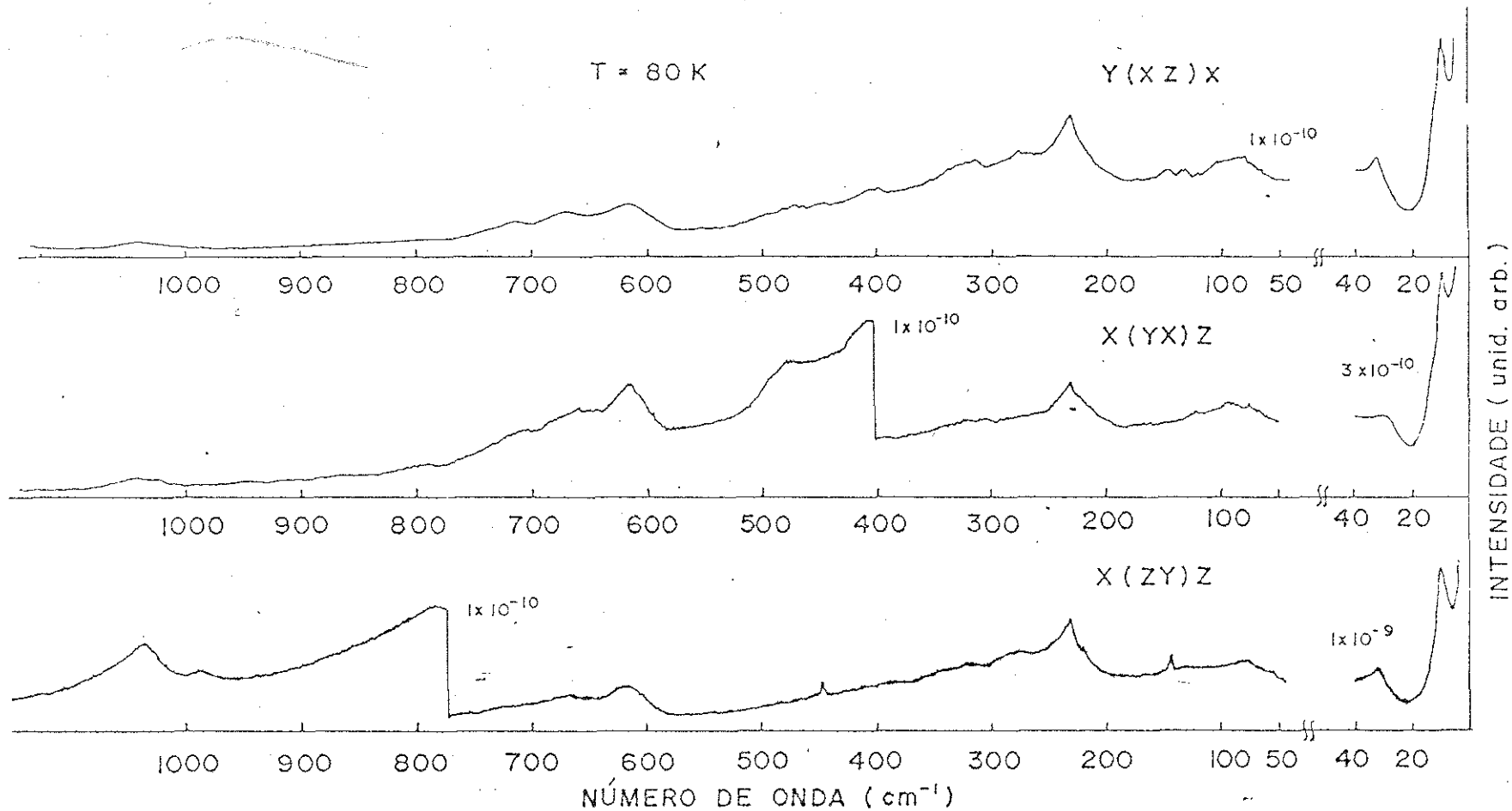


Figura IV-10 : Espectros Raman para as configurações Y(XZ)X, X(YX)Z e X(ZY)Z, a 80 K.

Tabela IV.7 - Atribuições dos modos de primeira ordem, $T=80^{\circ}\text{K}$

freq. (cm^{-1})	atribuições
10 (soft)	E_g
32 (soft)	A_{1g}
145	E_g B_{1g}
240	B_{2g}
447	E_g B_{1g}

iii) Os modos "soft" A_{1g} e E_g

No presente trabalho, fizemos um estudo cuidadoso da variação das frequências dos modos A_{1g} e E_g , com a temperatura, desde 19°K até a transição de fase. Existem divergências sobre o comportamento desses modos com T . Por exemplo, os trabalhos de Firstein et al⁽²⁵⁾ e Fleury et al⁽⁷⁾ não mostram a validade da lei de Cochran para esses fonons, em discordância com Worlock e Olson⁽³⁴⁾.

A figura (IV-11) mostra a variação do espectro Raman do fonon A_{1g} com a temperatura e a tabela IV-8 apresenta as frequências dos modos A_{1g} e E_g com T .

A figura IV-12, apresenta os gráficos ($\omega \times T$) para os modos A_{1g} e E_g . No mesmo gráfico, apresentamos ainda, os dados obtidos por Fleury et al⁽⁷⁾, Worlock e Olson⁽³⁴⁾, e nossos próprios resultados para a amostra impura. Nota-se uma diferença nas temperaturas de transição para os quatro casos. Acreditamos que isto ocorra em virtude da (maior ou menor) concentração de

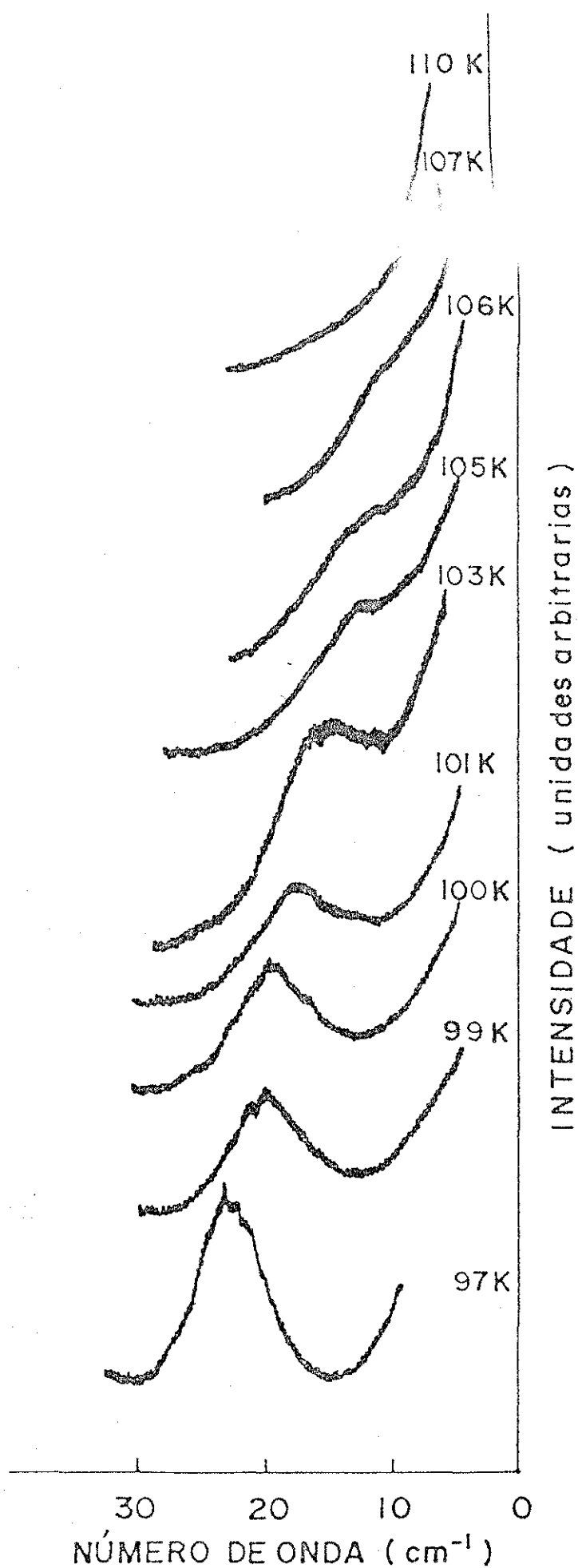


Figura IV-11 : Espectros Raman do modo A_{1g} , próximo da transição de fase

Tabela IV-8 - Freqüências dos modos A_{1g} e E_g como função da temperatura

A_{1g}		E_g	
$T(^{\circ}K)$	$\omega(\text{cm}^{-1})$	$T(^{\circ}K)$	$\omega(\text{cm}^{-1})$
19	45.1	23	15.1
23	44.4	31	14.9
31	44.1	40	14.3
40	42.7	80	10.5
72	36.6	82	9.8
81.5	31.2	91	8.7
89	29.4	92	7.9
91	26.9	95	7.8
92	25.4	97	7.2
95	24.1	101	6.4
97	22.6	105	5.0
99	21.5		
100.5	19.3		
101	18.7		
103	16.2		
105	15.5		
106	12.5		
108	11.5		

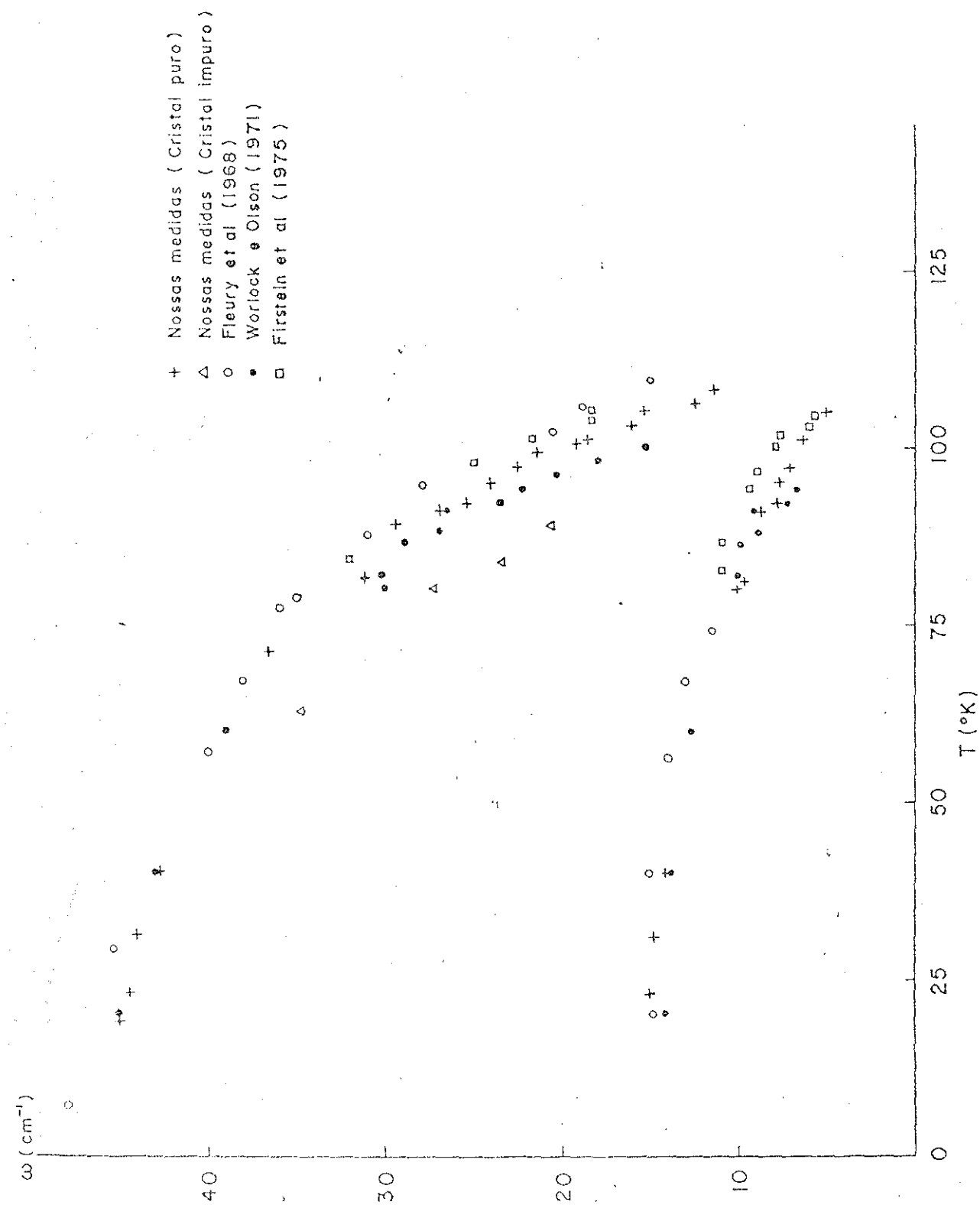


Figura IV-12 : ω_{A1g} vs T e ω_{Eg} vs T

impurezas, pois para o cristal mais impuro que estudamos, a temperatura de transição é cerca de 8° menor que para o cristal puro. Foi mostrado recentemente⁽³⁵⁾, por medidas de velocidade ultrassônica, que a temperatura da transição não ferroelétrica no SrTiO_3 varia com impurezas, vacâncias de oxigênio, deformações, e outros defeitos.

A medida que nos aproximamos muito de T_c (por baixo), torna-se praticamente impossível distinguir as frequências dos modos "soft", já que eles ficam encobertos pelo pico central do espectro.

Com base no mesmo gráfico (fig. IV-12), observa-se que a temperatura de transição para a amostra mais pura é $T_c = (111,0 \pm 0,5)^{\circ}\text{K}$.

Mostramos a seguir os gráficos $\ln \omega \times \ln (T_c - T)$ para esses fonons, figura (IV-13). Podemos associar às curvas obtidas para temperaturas próximas de T_c , as equações:

$$\omega_{A_{1g}} = A(111 - T)^{0,5}$$

$$\omega_{E_g} = B(111 - T)^{0,45}$$

Na mesma figura, apresentamos ainda os dados de Worlock e Olson⁽³⁴⁾ que dão

$$\omega_{A_{1g}} = C(105,8 - T)^{0,47}$$

Nota-se, para temperaturas muito baixas, ($T < 40^{\circ}\text{K}$) um desvio da lei obtida. Isso poderia indicar que os modos "soft" - atingiriam uma frequência de "hard core" para essas temperaturas; essa observação, entretanto, não contradiz a teoria do modo soft,

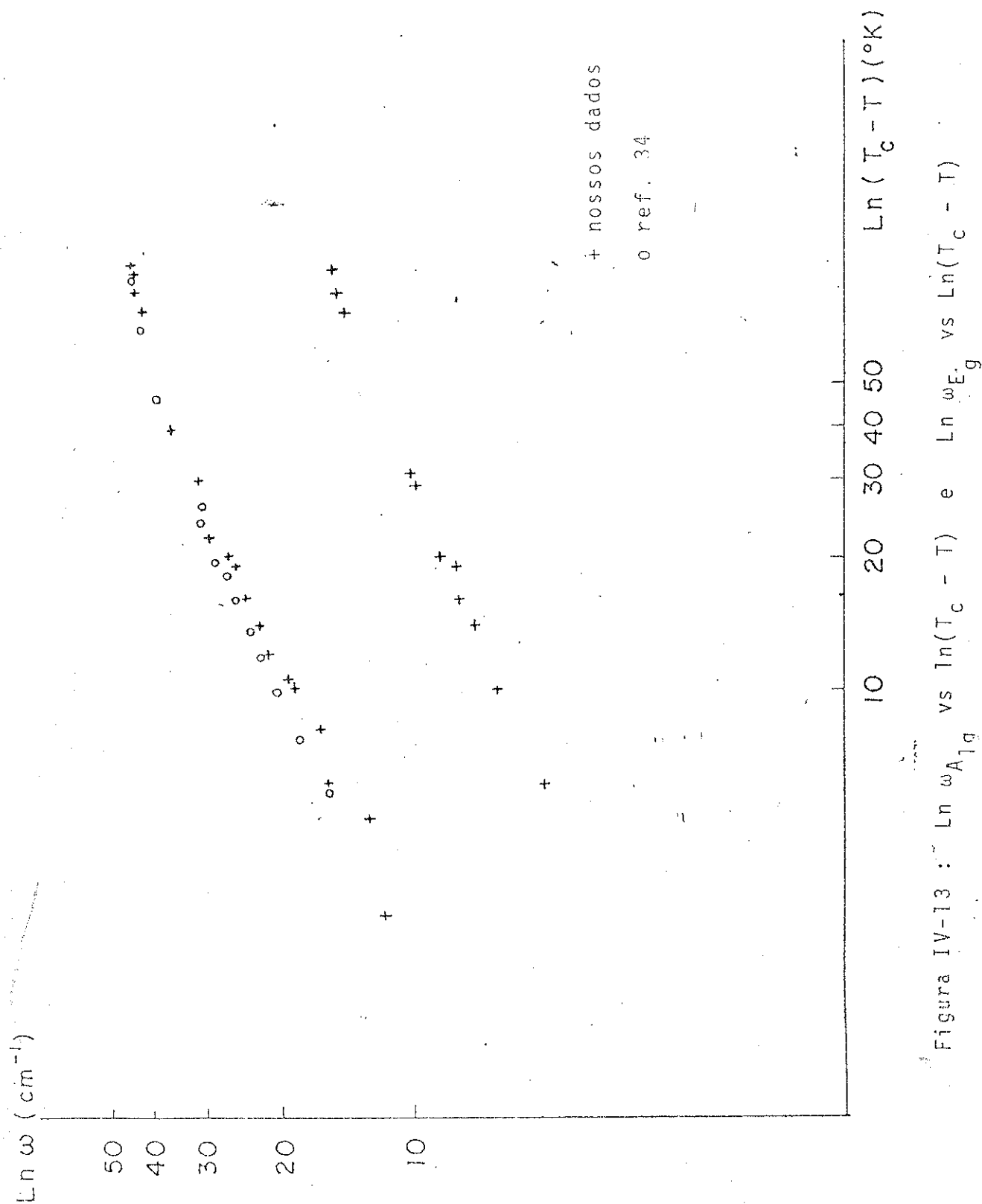


Figura IV-13 : Ln ω_{A1g} vs Ln $(T_c - T)$ e Ln ω_{Eg} vs Ln $(T_c - T)$

que afirma que a instabilidade do modo ocorre apenas perto da temperatura de transição.

iv - Relaxação do tipo de Debye

No trabalho apresentado por Firstein et al⁽²⁵⁾ sobre o SrTiO_3 , o único modelo que permitiu um ajuste satisfatório aos dados experimentais, foi aquele construído de um oscilador - quase-harmônico, e um termo de relaxação de Debye. Entretanto, medidas da constante dielétrica na região de microondas⁽¹⁰⁾ não - mostram relaxação. Por isso, realizamos medidas cuidadosas do espalhamento Raman para a região de baixas frequências. Os resultados, para algumas temperaturas, são apresentados na figura (IV-14). Nota-se o seguinte: existe uma "asa" muito intensa sobre a linha Rayleigh à temperatura ambiente, mas o espalhamento de fundo é muito grande nesta temperatura, em virtude do espalhamento de segunda ordem, que já mostramos ocorrer. À medida que o cristal é resfriado, este padrão diminui sensivelmente, ao mesmo tempo que diminui o espalhamento de segunda ordem (combinação-diferença). Percebe-se mesmo que a 19°K (Figura IV-15), em que já não existiria espalhamento de segunda ordem, a linha central cai abruptamente para zero a $\sim 5\text{ cm}^{-1}$. Portanto, nossos dados não confirmam a existência de uma relaxação do tipo de Debye no SrTiO_3 .

v - O modo F_{1u}

Outro ponto interessante nos espectros Raman a baixas temperaturas do SrTiO_3 , é a observação de modos ativos no infravermelho. Tais modos são, normalmente, proibidos pelas regras de seleção da teoria de grupos, mas foram observados por

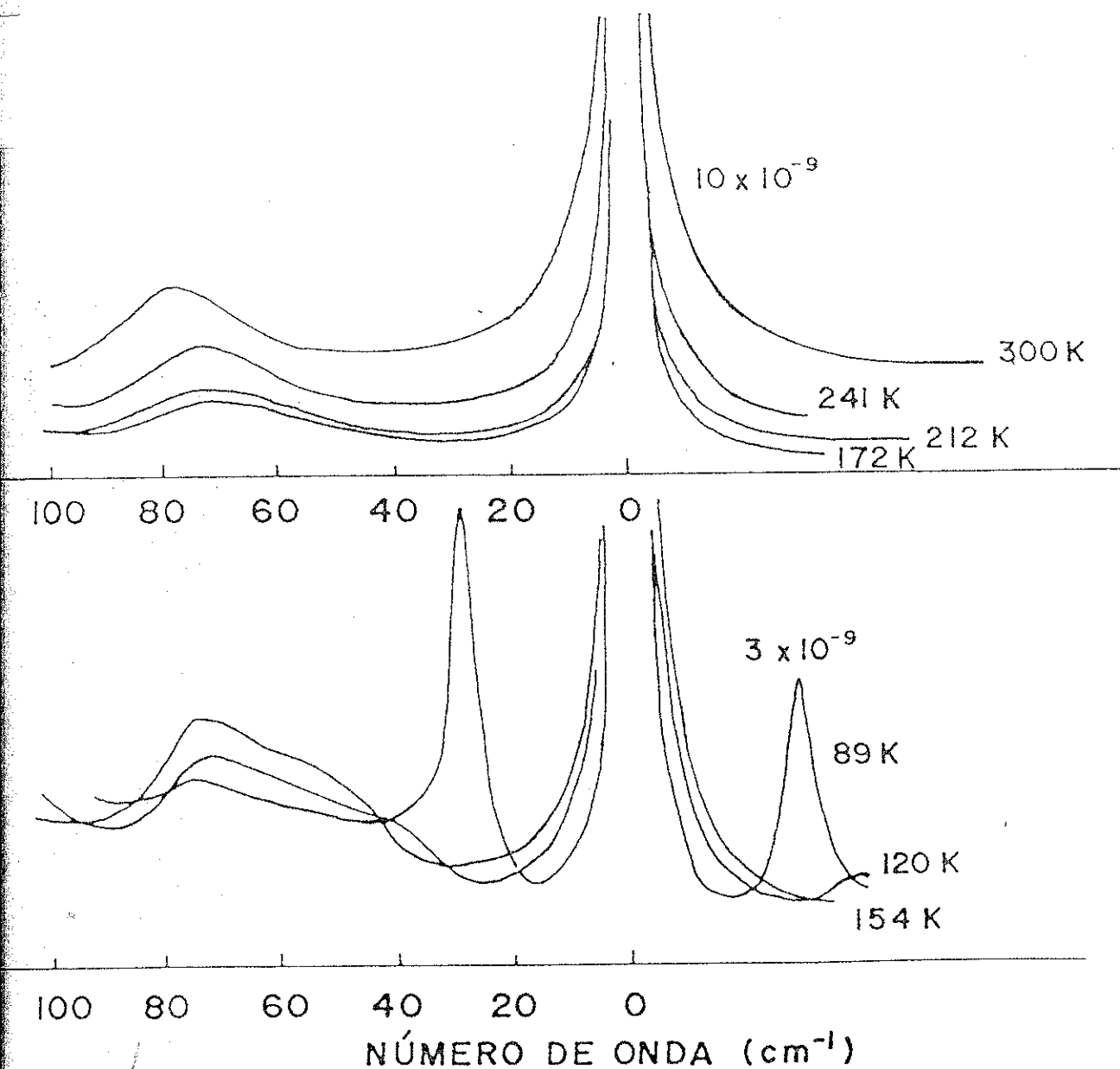


Figura IV-14 : Espalhamento Raman próximo da linha excitadora para várias temperaturas

X(ZZ)Y T = 19 K

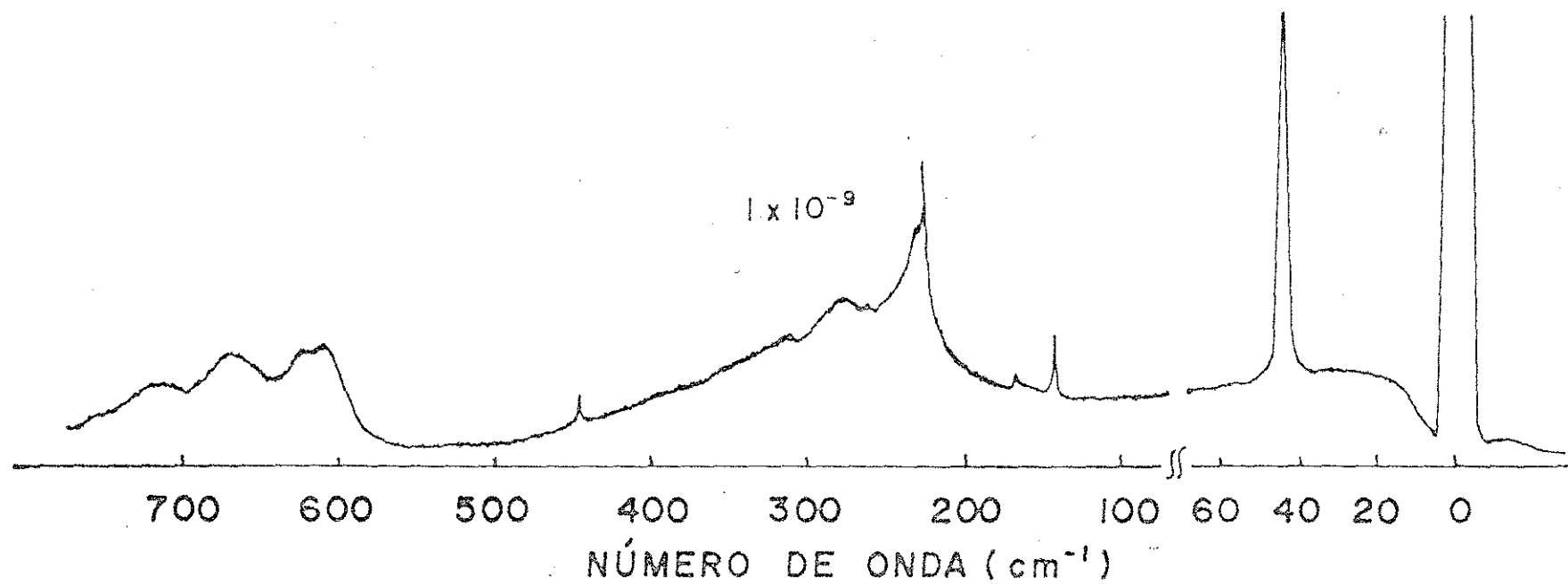


Figura IV-15 : Espectro Raman para a polarização (ZZ), a 19 K

Worlock e Fleury⁽⁵⁾, usando a técnica de espalhamento Raman induzido por campo elétrico. Nilsen e Skinner⁽²⁴⁾, entretanto, identificaram dois modos dipolares com frequências 178 cm^{-1} e 550 cm^{-1} , nos espectros Raman de amostras impuras a baixas temperaturas e sem campo elétrico. Na realidade, existe outro modo dipolar na fase cúbica, que à temperatura ambiente está a $\sim 85\text{ cm}^{-1}$ e este modo não foi identificado nos espectros da referência (24).

Nossas medidas dos espectros Raman mostram o seguinte: a temperatura ambiente existe uma linha bastante simétrica, centrada a $\sim 80\text{ cm}^{-1}$, que foi associada pelos autores de (24) como sendo uma banda de combinação-diferença. A medida que a temperatura é abaixada, esta linha se deforma, e de nossa figura (IV-16) já se nota claramente sua separação em duas, sendo uma bem definida a $\sim 74\text{ cm}^{-1}$ (cuja posição não mudará mais com a temperatura), e uma outra linha (que se apresenta como um ombro desta primeira, a 154°K); continuando a abaixar a temperatura, esta irá se deslocando em direção ao zero. Isto evidencia que este fonon corresponde ao modo $F_{1u}(T_0)$ ("soft", ativo no infravermelho), que aparece em Raman induzido por impurezas. Na figura a que nos referimos nota-se, por exemplo, que a 98°K (portanto já tendo ocorrido a transição de fase antidistorciva) aparece, também, o modo A_{1g} (originário do R_{25}), que se desloca para a região de frequências maiores, e o F_{1u} , que se desloca para o zero. Cruzam-se, sem interagir, a $\sim 90^{\circ}\text{K}$; já a 40°K o F_{1u} ultrapassou o A_{1g} e a 19°K está bem próximo do zero. É muito difícil definir exatamente o centro deste pico; entretanto, com uma certa margem de erro, pudemos determiná-lo para uma série de temperaturas. Como estudamos também este modo "soft" F_{1u} por refletividade no infravermelho, apresentaremos o gráfico dessas frequências como função da temperatura, na mesma figura com os

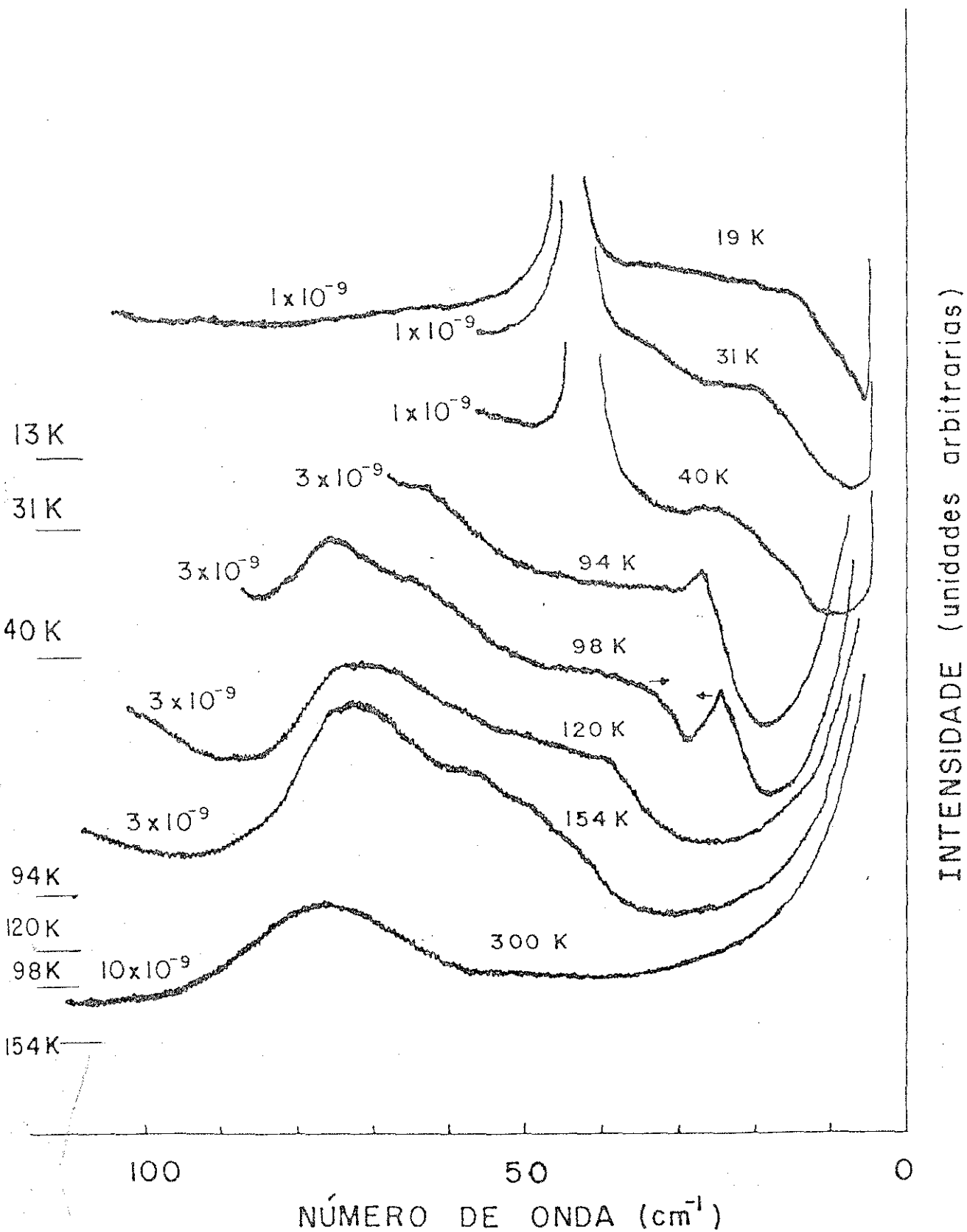


Figura IV-16 — Verificação do modo "soft", infravermelho ativo, F_{1u} , no espalhamento Raman

dados obtidos desta outra técnica (figura IV-28).

Rimai e Parsons⁽²¹⁾ observaram este modo, e estudaram sua dependência com a temperatura, mas Perry et al⁽²³⁾ e Nilsen e Skinner⁽²⁴⁾, no mesmo ano, afirmaram que não existe espalhamento de primeira ordem no SrTiO_3 , acima de 110°K .

É surpreendente a similaridade dos valores dessas frequências para as temperaturas mais baixas, em relação àqueles obtidos por Worlock e Fleury⁽⁵⁾, com um campo elétrico de 1600 V/cm .

Uma evidência de que este modo infravermelho ativo pode ser induzido em Raman por impurezas, surgiu a partir da observação dos espectros Raman, do cristal SrTiO_3 impuro, nossa próxima discussão; porém, mesmo no cristal considerado puro, a $\sim 19^\circ\text{K}$ (temperatura em que praticamente não existe mais espalhamento de segunda ordem) observa-se o modo polar de 170 cm^{-1} (Figura IV-15).

vi - Resultados - Amostra impura

Como já foi relatado, estudamos ainda uma amostra de SrTiO_3 , cuja coloração é bem mais escura (marrom) que a primeira, indicando um maior teor de impurezas.

Seus espectros Raman à temperatura ambiente, são, em tudo, semelhantes aos da outra amostra, exceto pelo fato de que se sobressai um novo pico, a $\sim 170 \text{ cm}^{-1}$. Sabe-se, de medidas de infravermelho⁽²⁾, que existe um modo F_{1u} , exatamente com esta frequência, do que se conclue tratar-se de um modo induzido por impurezas. Nilsen e Skinner⁽²⁴⁾ observaram este pico, mas apenas a 78°K .

Quanto à transição de fase, esta ocorre a uma tem

peratura um pouco menor que aquela do cristal "puro", isto é, a $\approx 103^{\circ}\text{K}$. Nota-se o mesmo comportamento de modo "soft" dos fônons A_{1g} e E_g , e o aparecimento dos outros três picos finos, indicativos da transição de fase. A variação da frequência A_{1g} com a temperatura está mostrada na figura IV-12.

Continuando a abaixar a temperatura, a 63°K observa-se agora um novo pico a $\approx 550\text{ cm}^{-1}$, que sabemos ser outro $F_{1u}(T_0)$. Este modo não aparecia anteriormente, por estar encoberto pelo espalhamento de segunda ordem (que a esta temperatura já diminuiu bastante). Este espectro é mostrado na figura IV-17. Com estas evidências de modos induzidos por impurezas, podemos concluir que o outro F_{1u} ("soft"), (de força de oscilador muito maior que os outros dois), deveria aparecer também em Raman, e mesmo no cristal com menor número de impurezas. Isto nos levou a observar, com mais atenção, o pico descrito no parágrafo anterior, provando que o F_{1u} "soft" aparece em espalhamento Raman, mesmo sem aplicação de campo elétrico.

Um outro fator importante é que pudemos desfazer o impasse que existia entre vários pesquisadores, no que diz respeito à temperatura de transição de fase. Nossos estudos detalhados das duas amostras (com diferentes graus de pureza), e a comparação com os valores encontrados por outros autores, mostram que a temperatura em que ocorre a transição é realmente dependente da concentração de impurezas.

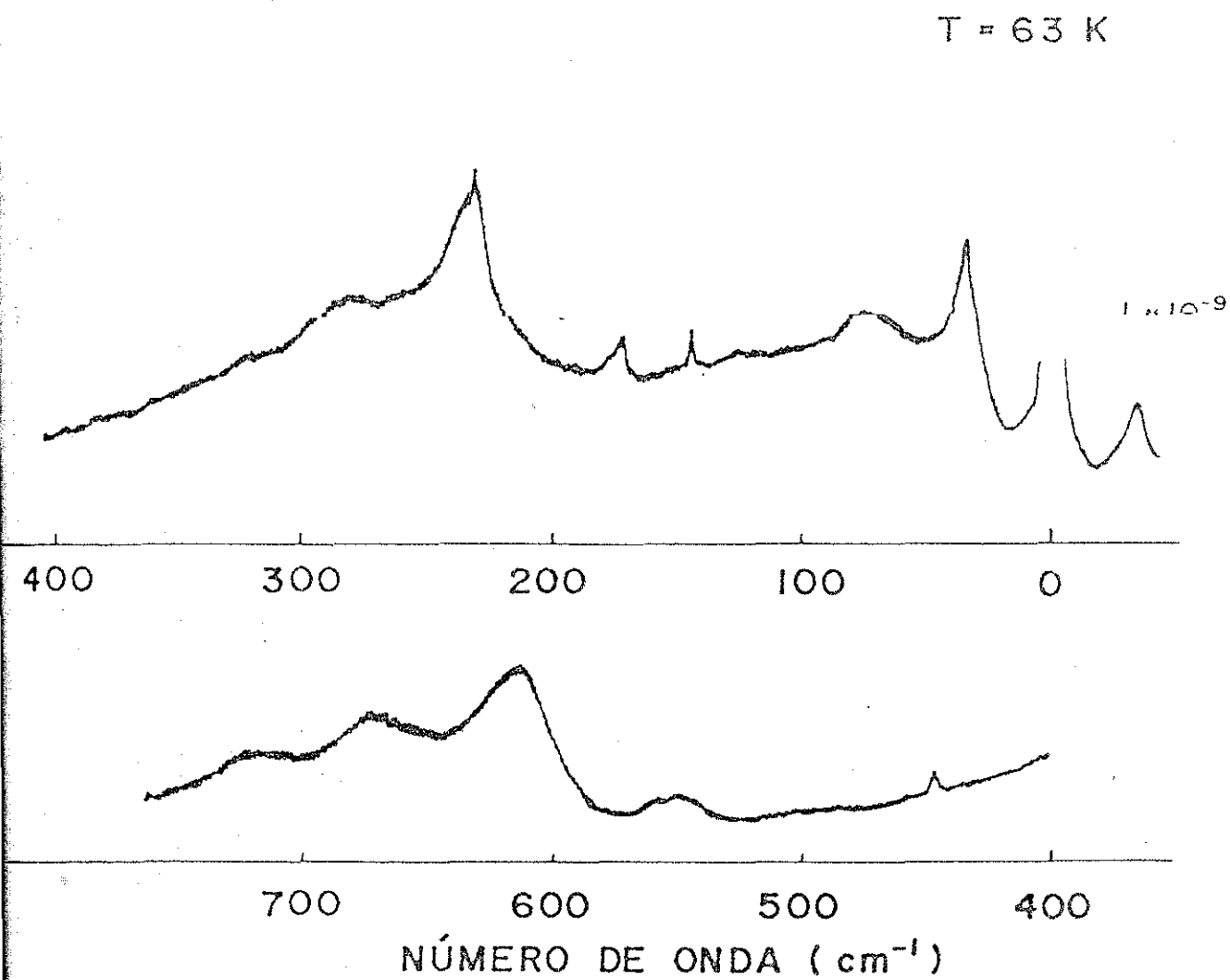


Figura IV-17: Espectro Raman do cristal SrTiO_3 , amostra Impura, a 63 K

IV.6 - Refletividade no Infravermelho do SrTiO_3

IV.6.1 - Parte Experimental

i) Aparelhagem de Infravermelho

Utilizamos para nossas medidas de refletividade no infravermelho, o espectrômetro de feixe duplo PE 180, com a onção complementar para o infravermelho distante. Usa-se a denominação "feixe duplo", para o sistema que compara a energia radiante transmitida (ou refletida) pela amostra, com aquela transmitida (refletida) por uma referência conhecida, que pode ser o ar. Desta forma, num diagrama de blocos, Figura IV-18, a energia da fonte ilumina tanto a amostra, quanto a referência. A quantidade de energia por elas transmitida (refletida) é, então, comparada no fotômetro. A fim de determinar a variação espectral dessa comparação, a energia do fotômetro é dispersada pelo monocromador, tal que apenas uma região espectral estreita é transmitida ao detetor de cada vez. O amplificador opera no sinal do detetor para apresentar a comparação amostra/referência do fotômetro, na ordenada do registrador. Para o registrador anotar essa informação como função da posição no espectro, a abcissa do registrador é acoplada ao monocromador.

Não entraremos em detalhes sobre o instrumento que usamos nas medidas, pois estes podem ser encontrados nos catálogos que acompanham o mesmo, ou, em livros sobre o assunto, como é o caso da ref. (36). Apenas algumas informações sobre os componentes fundamentais do aparelho serão discutidas:

Fontes: os espectrômetros requerem o uso de fontes contínuas de radiação, isto é, de fontes que radiam ener

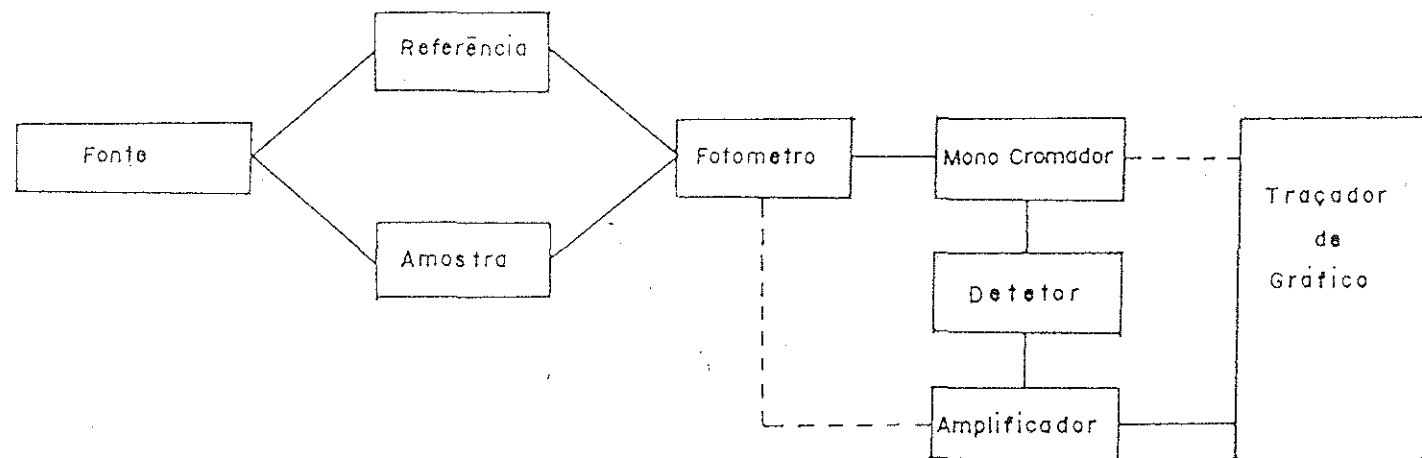


Figura IV-18: Diagrama de blocos do espectrômetro de infravermelho

cia na banda espectral de interesse, sem descontinuidades criadas por linhas de emissão ou banda de absorção. Na porção infravermelha dos espectros, as fontes comumente usadas são sólidos incandescentes. Essas fontes aproximam o desempenho de um radiador de corpo negro: com um pico de energia em um determinado comprimento de onda, a distribuição de energia cai mais rapidamente do lado de comprimentos de onda menores. Apesar da caída lenta do lado de comprimentos de ondas maiores, a largura da banda do espectrômetro deverá ser ajustada para compensar a variação da potência radiante disponível. No caso do PE 180, a largura da fenda pode ser programada automaticamente para compensar este, e outros fatores, a fim de manter uma energia constante em todo o intervalo espectral do instrumento. Na região $(4000-100) \text{ cm}^{-1}$ a fonte disponível no PE 180 é a Globalar (SiC), enquanto que na região do infravermelho distante (abaixo de 525 cm^{-1}), usa-se uma lâmpada de mercúrio.

Fotômetro e sistema fotométrico: nossas medidas foram feitas utilizando o PE 180 como um sistema fotométrico de feixe duplo óticamente nulo. Nesses instrumentos, um servo-sistema eletro-ótico atenua continuamente a energia no feixe de referência; tal que não existe diferença de sinal líquido entre o feixe de referência e o feixe da amostra. Como o servo-sistema sempre dirige para um sinal nulo, o espectro é basicamente independente de mudanças temporais ou espaciais na intensidade da fonte, disfunções do amplificador, e, o que é mais importante, - bandas de absorção atmosféricas. Os sistemas óticos para este método de fotometria são desenhados para assegurar simetria dos feixes da referência e da amostra com respeito ao comprimento de trajetória, número de reflexões, etc. Porém, devemos ter em mente o fato de que a inserção de uma amostra pode introduzir uma

assimetria suficiente entre os dois feixes, de tal forma que bandas de absorção atmosféricas (CO_2 , H_2O) podem aparecer nos espectros. A única maneira de resolver este fenômeno, chamado de "descompensação", é secando o sistema ótico. Quanto maior a resolução do instrumento, mais cuidado deve ser tomado neste sentido. Para tanto, usamos a unidade de secagem da Perkin Elmer, modelo 186-0421, dotada de um agente secante que absorve tanto o CO_2 como o vapor d'água.

Elemento Dispersor: este elemento influe na resolução do instrumento (pelas suas características angulares de dispersão), e determina sua região espectral (pelas suas propriedades físicas inerentes). O PE-180 é um espectrômetro de grades de difração, que se apresentam em um total de cinco, cobrindo a região $(4000-125) \text{ cm}^{-1}$, mais duas do acessório para a região do infravermelho distante, tornando possíveis medidas até 32 cm^{-1} .

Detetores: neste instrumento, são usados para converter a radiação infravermelha em sinal elétrico, um detetor de termopilha para a região $(4000-525) \text{ cm}^{-1}$, e um detetor de TGS para a região de números de onda menores que 525 cm^{-1} .

Acessório de refletância: Trata-se do sistema ótico de refletância micro especular PE 186-0324, que se adapta ao compartimento da amostra do PE-180. O ângulo total incluído da radiação incidente na amostra é aproximadamente 20° , e o ângulo de incidência do raio do centro é exatamente 20° . Apesar da incidência não ser normal, podemos ainda aplicar a equação (III-11) porque a diferença entre a refletividade normal e a refletividade para incidência a 20° é menor que 1% (especialmente para meios não absorvedores⁽³⁷⁾).

ii - Resolução: Parâmetros Usados nas Medidas

A resolução do espectrômetro está bastante relacionada com a largura espectral da fenda (expressa em unidades de $n\lambda$ de onda ou comprimento de onda), que é a pequena região espectral isolada pela fenda de saída do monocromador. Alta resolução está associada com pequena largura espectral da fenda. Em qualquer ponto do espectro, a largura espectral da fenda cresce linearmente com a largura física da fenda; contudo, a potência disponível no detetor é proporcional ao quadrado da largura física da fenda. A razão para isto é que a fonte não emite apenas uma linha espectral, mas um contínuo. Então, o alargamento da fenda de entrada permite não apenas a entrada de uma quantidade de energia proporcionalmente maior ao monocromador mas também, em adição, a abertura da fenda de saída permite que uma quantidade de energia proporcionalmente maior alcance o detetor. Como a fenda de entrada e de saída operam em sintonia, as larguras muito próximas, a energia que alcança o detetor é proporcional ao quadrado da largura das duas fendas.

Para aumentar a resolução, as fendas devem ser estreitadas, mas, com isso, a energia no detetor fica também reduzida, em proporção ao quadrado da abertura da fenda. Infelizmente as fontes de ruído, que limitam a leitura precisa dos dados espectrais permanecem constantes à medida que as fendas são fechadas. Para compensar pela perda no sinal, o ganho no sistema deve ser aumentado; isso, entretanto, aumenta proporcionalmente o nível do ruído registrado. Para manter um nível de ruído razoável no espectro registrado, a velocidade de resposta do sistema da zona deve ser diminuída, então, suavizando os picos de ruídos. Para compensar pela resposta mais lenta da pena, um tempo de varre

dura mais longo é requerido para que a pena acompanhe o espectro com precisão.

A habilidade de um elemento dispersor de prover alta resolução, ou alta energia num dado passa-banda espectral, depende de sua dispersão angular, isto é, de sua habilidade de distribuir uma região espectral sobre um ângulo grande. Em geral, uma grade tem dispersão muito mais alta que um prisma e, conseqüentemente, torna possível a operação com uma resolução mais alta ou com um sinal de energia aumentado.

No caso de cristais, não temos bandas de fonons muito estreitas, tal que não é necessário usar todo o poder de resolução do aparelho. Usamos para nossas medidas, o controle do espectrômetro que permite que o ganho (e, portanto, a resolução) seja controlado automaticamente; abaixo de 500 cm^{-1} deve-se usar a opção de "alto ganho". Levando em conta as observações acima, usamos uma resolução típica de $\sim 2\text{ cm}^{-1}$ em nossas medidas.

iii) Equipamento para variação da temperatura

O cristal foi resfriado até $\sim 15^{\circ}\text{K}$ utilizando-se o sistema refrigerador Displex CSA-202 da Air Products, já descrito brevemente no parágrafo IV-5-1 (iii). Para o presente estudo, foi construído um suporte especial que permite seu acoplamento ao PE-180. Através de um sistema de parafuso, o criostato era cuidadosamente baixado até que o cristal, colado na extremidade do dedo frio, ficasse no foco do acessório de refletância. Feito isso, o compartimento da amostra era vedado para se conseguir uma secagem melhor e conseqüente eliminação das bandas de H_2O e CO_2 . Usamos uma janela de polietileno para a região $(500-36)\text{cm}^{-1}$, e uma janela de KBr para a região $(4000-500)\text{cm}^{-1}$.

A temperatura foi controlada com um controlador -

da Artronix Instrumentations, modelo 5301-E, já que o controlador de temperatura que acompanha o sistema refrigerador encontrava-se avariado na ocasião das medidas. Os termo-pares usados foram os mesmos das experiências em Espalhamento Raman. O sistema de vácuo constituiu-se de uma bomba da Edwards High Vacuum, modelo EO₂, a qual permite a obtenção do vácuo necessário ao bom desempenho do criostato (10^{-5} torr para dar início à refrigeração).

iv - Amostras e procedimento experimental

Para estas experiências utilizamos três amostras: as duas descritas anteriormente (no parágrafo sobre espalhamento Raman) e mais uma amostra maior (dimensões $7,0 \times 6,0 \times 3,5 \text{ mm}^3$), originária da National Lead Industries (USA), da qual, entretanto, só conhecíamos o eixo 110. Não notamos diferenças nas curvas de refletividade das três amostras. Inicialmente, tentamos usar luz polarizada para estudar a fase tetragonal do cristal; contudo, quando se nenhuma diferença foi observada nos espectros quando se varia a polarização. Segundo Fleury et al⁽⁷⁾ isto ocorreria em decorrência de que o eixo tetragonal do cristal não tem uma direção única no laboratório, em virtude da estrutura de domínios, como observado por Lytle⁽¹²⁾. Na realidade, quando se usa o polarizador, na região de frequências menores que 100 cm^{-1} , torna-se (em nossas medidas) impossível perceber os detalhes das curvas de refletividade; como a energia sofre um decréscimo considerável, a curva de refletividade nesta região (com polarizador) apresenta muito ruído. Já na região de frequências em torno de 500 cm^{-1} pode-se perceber uma ligeira diferença para feixes incidentes com polarizações separadas de 90° . Ainda, na tentativa de separar os modos A_{2u} e E_u (que devem se originar do F_{1u} , conforme ta

bela IV-3) realizamos várias medidas em que o cristal era colado em duas faces ao mesmo tempo. Entendemos que isso poderia evitar uma deformação preferencial de um dos eixos, à medida que a temperatura fosse abaixada, e propiciaria o conhecimento do eixo tetragonal. Ainda assim, as curvas de refletividade para as diversas faces de entrada do feixe, e as diversas polarizações do feixe incidente não apresentaram diferenças apreciáveis.

Pelo acima exposto, decidimos utilizar nas medidas finais da tese apenas o cristal mais puro e que tem conhecidos seus três eixos na fase cúbica (o mesmo das experiências de Raman); dispensamos também o uso do polarizador, o que propiciou dados mais fáceis de serem analisados, até cerca de $\sim 34 \text{ cm}^{-1}$.

Para garantir coeficientes de reflexão absolutos, usamos um espelho com substrato de alumínio como padrão; a refletividade foi obtida pela razão entre a refletividade do cristal e do espelho.

IV.6.2 - Resultados e Conclusões

i - Métodos usados na análise dos resultados

Medimos as curvas de refletividade do SrTiO_3 , na região de frequências que vai de 4000 cm^{-1} (2.5μ) até 36 cm^{-1} ($\sim 277,7\mu$), nas temperaturas 300°K , 200°K , 100°K , 80°K e 15°K . Esses estudos visam observar o comportamento do modo "soft" polar F_{1u} , assim como quaisquer mudanças ocorridas nos espectros de infravermelho durante a transição cúbico-tetragonal a $\sim 111^\circ\text{K}$, causada pelo modo R_{25} .

Tendo obtido as curvas experimentais de refletividade, procedemos a uma operação de ajuste aos parâmetros frequên

cias (ω_j), amortecimentos (γ_j) e forças de oscilador (S_j) dos modos da teoria de Dispersão Clássica sem acoplamento dos fonons (III-2-4), e teoria de Dispersão Clássica, considerando o acoplamento (imaginário) entre os modos (Apêndice D). Os programas para tais ajustes fazem uso do método de mínimos quadrados⁽³⁸⁾.

Partimos, para nossos valores de refletividade $\bar{a}$ temperatura ambiente, dos parâmetros (ω_j , γ_j e S_j) tabelados por Barker⁽²⁸⁾, e consideramos os modos desacoplados; encontramos, assim, os parâmetros que melhor se ajustavam aos nossos próprios dados experimentais. A seguir, usamos esses resultados, no programa para modos acoplados, deixando que todos os parâmetros variassem, inclusive o fator de acoplamento. Após repetidos testes, verificamos a necessidade de considerar acoplamento apenas entre dois dos três fonons esperados para a fase cúbica do SrTiO_3 . Percebe-se que, nesta segunda etapa, o ajuste melhora sensivelmente na região de frequências maiores que 400 cm^{-1} .

A constante dielétrica para altas frequências - (ϵ_∞) foi obtida dos dados do índice de refração no visível, apresentados por Levin et al⁽³⁹⁾, com o uso da relação⁽⁴⁰⁾

$$\frac{A}{\omega_e^2 - \omega^2} + B = n^2(\omega) = \epsilon(\omega) \quad (\text{IV-3})$$

Se $\omega_p \ll \omega < \omega_e$, então $\epsilon(\omega) \approx \epsilon_\infty$, e

$$\epsilon_\infty = B + \frac{A}{\omega_e^2} \quad (\text{IV-4})$$

Desta forma obtivemos $\epsilon_\infty = 5.22$.

Posteriormente, os valores das frequências obti - das desses ajustes foram utilizados, para, através da relação - LST, (equação IV-1), da qual se conhece a validade para este

cristal⁽¹⁴⁾, extrair a constante dielétrica estática $\epsilon(0)$. Foi observada uma certa discrepância entre os valores obtidos por este método, e aqueles medidos por vários autores^(10,41,42,43,44,45,46,47). As diferenças maiores ocorrem nas temperaturas mais baixas, já que à temperatura ambiente o valor que obtivemos para $\epsilon(0)$ é igual ao de Lal⁽⁴⁸⁾. Sabe-se, que a maior contribuição para $\epsilon(0)$ vem do menor fonon transversal ótico, cuja frequência diminui à medida que o cristal é resfriado. Este modo encontra-se na região de frequências do infravermelho distante (onde as medidas são mais difíceis de realizar); para 15°K, sua frequência está abaixo da região acessível às nossas experiências. Por esses motivos, repetimos os ajustes, colocando agora $\epsilon(0)$ como um parâmetro fixo. Notamos que as únicas mudanças nas curvas obtidas pelos dois métodos (fixando ou não $\epsilon(0)$), aparecem na região de frequências menores que 100 cm⁻¹, e que estas variações são menores que 4%, estando, pois, dentro da precisão com que as curvas são obtidas. Isso implica em que não podemos contestar a validade da relação LST; usaremos, portanto, os valores dos parâmetros obtidos quando fixamos os valores de $\epsilon(0)$ medidos.

Os valores de $\epsilon(0)$ colocados em nossos ajustes estão apresentados na tabela abaixo:

Tabela IV-9 - Valores de $\epsilon(0)$ usados nos ajustes

T (°K)	$\epsilon(0)$	
300	333	] ref. 47
200	540	
100	1410	
80	1800	] ref. 43
15	20873	

Foi feita, ainda, a análise de Kramers-Kronig dos lados da refletividade (II-2-5). Para esta análise, precisamos das refletividades para a frequência zero, que pode ser obtida de

$$R = \left[\frac{1 - \sqrt{\epsilon}}{1 + \sqrt{\epsilon}} \right]^2 \quad (\text{IV-5})$$

Neste caso, não observamos diferenças consideráveis entre os resultados obtidos quando utilizamos $\epsilon(0)$ medido ou obtido da equação (IV-1). Quanto à refletividade para altas frequências ($R(\infty)$), usamos $\epsilon_\infty = 5.22$ na equação (IV-5).

ii - Refletividade no Infravermelho à Temperatura Ambiente

Na figura (IV-19), mostramos a curva de refletividade no infravermelho a 300°K , na região de frequências $(40-1400) \text{ cm}^{-1}$. Na mesma figura, são apresentadas as curvas obtidas para os ajustes com a Teoria de Dispersão Clássica considerando os modos independentes (IRCD) e com acoplamento entre os modos ω_1 e ω_3 (IRCM). A figura mostra, ainda, a diferença nas curvas de refletividade teóricas, quando fixamos (ou não) $\epsilon(0) = 333^{(47)}$. Nota-se que o ajuste melhora bastante quando consideramos o acoplamento entre os modos ω_1 e ω_3 .

Conseguimos identificar perfeitamente os três modos F_{1u} , na fase cúbica do cristal. Existem algumas divergências entre os vários autores sobre as atribuições dos modos. De acordo com Last⁽⁴⁹⁾, a frequência mais alta (ω_3) corresponde à vibração de estiramento ("stretching") e ω_2 à vibração "bending"; ω_1 foi atribuída à vibração Sr-TiO_3 . Por outro lado, Spitzer et al⁽²⁾ atribuíram ω_3 ao "bending", ω_2 à vibração Sr-TiO_3 , e ω_1

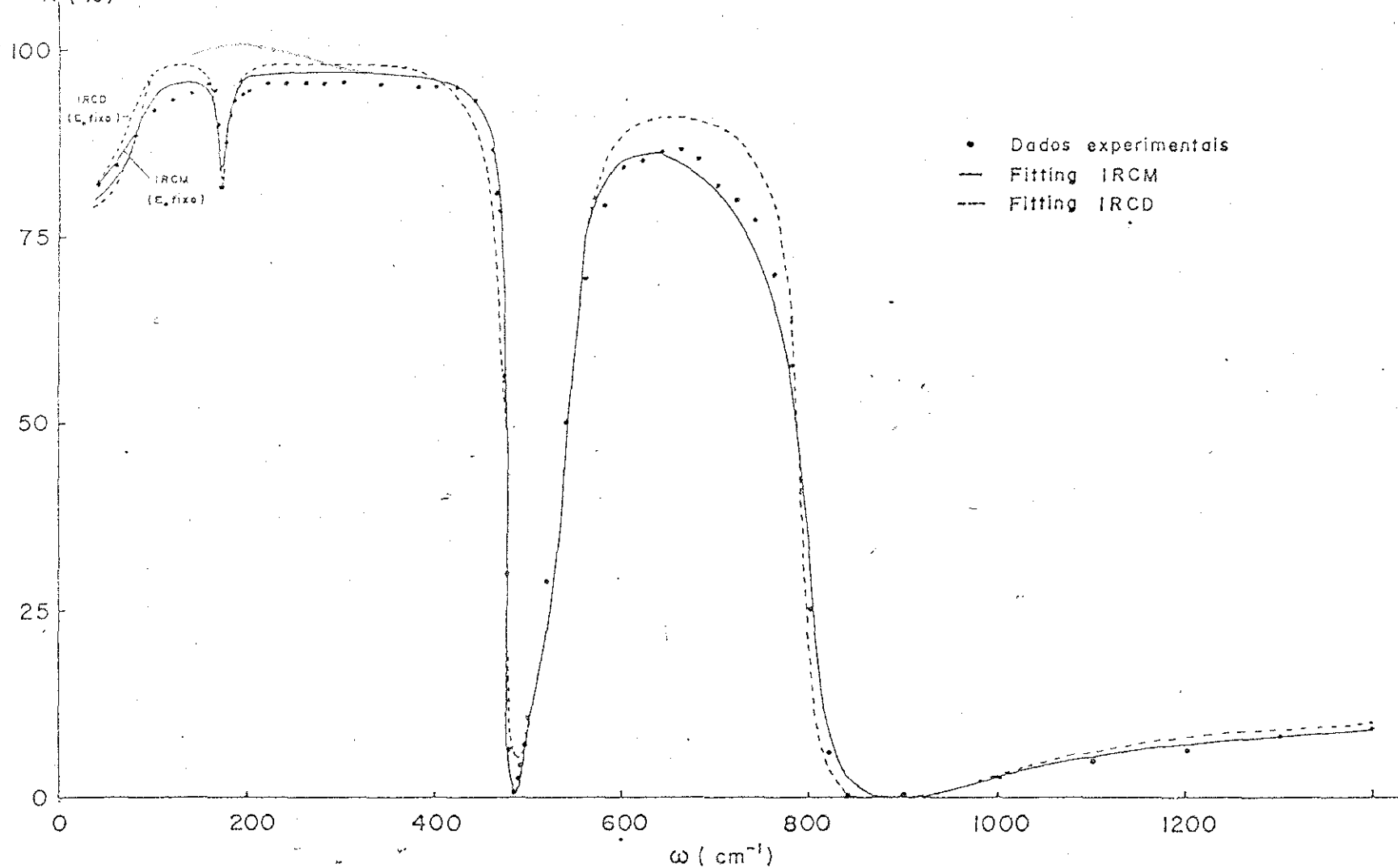


Figura IV-19: Curva de refletividade no infravermelho, à temperatura ambiente, para o SrTiO_3 . IRCD corresponde ao ajuste feito pela teoria de Dispersão Clássica sem acoplamento de modos, e IRCM corresponde à teoria, quando se considera acoplamento entre dois modos. Para frequências menores que 100 cm^{-1} , a figura mostra ainda os ajustes quando $\epsilon(0)$ não é fixado.

ao "stretching". Perry et al^(50,51) confirmaram as atribuições de Last, a partir do estudo de infravermelho de vários óxidos. Entretanto, os experimentos de difração de elétrons no BaTiO_3 de Harada et al⁽⁵²⁾, mostram evidências de que a atribuição de Spitzer et al ao modo "soft" ω_1 é correta.

A tabela IV-10 apresenta os parâmetros S_j , γ_j e ω_j obtidos com os ajustes para modos independentes e acoplados, na temperatura ambiente e nas demais temperaturas, que discutiremos mais adiante. Na tabela IV-11, apresentamos esses parâmetros, considerando $\epsilon(0)$ como um parâmetro fixo do ajuste (como discutido - no parágrafo anterior).

iii - A função dielétrica para a temperatura ambiente e os modos LO-TO. Comparação com resultados

As figuras seguintes (IV-20), (IV-21) e (IV-22) referem-se à parte real da função dielétrica (ϵ_1), parte imaginária (ϵ_2) e parte imaginária de $(-1/\epsilon)$ respectivamente, para a temperatura ambiente (e também para 80°K). Essas figuras foram traçadas com os pontos obtidos no ajuste de osciladores acoplados com $\epsilon(0)$ fixo; é importante notar as mudanças nas escalas das ordenadas, - que se fizeram necessárias para a melhor visualização dos detalhes das curvas.

Os valores das frequências transversais e longitudinais óticas foram extraídos dos picos de $\epsilon_2(T0)$ e $\text{Im}(-1/\epsilon)(L0)$. Na tabela (IV-12), comparamos esses valores, com aqueles obtidos por Barker e Hopfield⁽²⁷⁾ e Barker⁽²⁸⁾. Na mesma tabela, apresentamos também os resultados que obtivemos pela análise de Kramers-Kronig.

TABELA IV-10 - Parâmetros finais dos ajustes (sem usar valores de $\epsilon(o)$ medidos como parâmetros)

IRCD = modos independentes; IRCM = modos acoplados

	300 ^o K		200 ^o K		100 ^o K		80 ^o K		15 ^o K	
	IRCD	IRCM	IRCD	IRCM	IRCD	IRCM	IRCD	IRCM	IRCD	IRCM
S_1	236 ± 8	263 ± 7	326 ± 9	351 ± 12	699 ± 8	754 ± 21	990 ± 3	1006 ± 30	8320 ± 2650	10122 ± 157
γ_1	7 ± 2	20 ± 1	9 ± 2	22 ± 1	11 ± 2	18.0 ± 0.7	8 ± 1	12.5 ± 0.7	8 ± 2	16.6 ± 0.5
ν_1	96.0 ± 1.5	93 ± 1	84 ± 1	82 ± 1	57.6 ± 0.6	55.7 ± 0.7	48.9 ± 0.3	48.6 ± 0.7	17 ± 3	15.7 ± 0.1
S_2	7 ± 1	5.4 ± 0.5	4 ± 1	2.8 ± 0.4	4 ± 1	4.0 ± 0.4	3.0 ± 0.7	2.9 ± 0.4	1.1 ± 0.7	0.6 ± 0.1
γ_2	13 ± 4	12 ± 2	13 ± 4	8 ± 2	23 ± 6	28.3 ± 0.9	23 ± 3	27 ± 1	8.5 ± 8.4	4.6 ± 0.7
ν_2	177 ± 1	177 ± 1	176 ± 2	175 ± 1	176 ± 3	176.1 ± 0.9	172 ± 2	172.6 ± 0.9	170 ± 3	170.2 ± 0.5
S_3	1.38 ± 0.01	1.53 ± 0.01	1.36 ± 0.01	1.52 ± 0.01	1.34 ± 0.01	1.51 ± 0.01	1.35 ± 0.01	1.49 ± 0.01	1.29 ± 0.02	1.459 ± 0.006
γ_3	20 ± 2	18.6 ± 0.9	20 ± 2	17 ± 1	20 ± 2	18.0 ± 0.6	17 ± 1	15.9 ± 0.6	18 ± 2	18.6 ± 0.4
ν_3	552 ± 1	552.3 ± 0.6	552 ± 1	552 ± 0.7	552 ± 1	552.3 ± 0.5	552 ± 1	552.1 ± 0.5	550 ± 1	549.8 ± 0.3
γ_{13}		13.8 ± 0.5		13.4 ± 0.6		14.3 ± 0.5		11.1 ± 0.4		14.3 ± 0.3
S_4	-	-	-	-	indet.*	0.033 ± 0.003	0.007 ± 0.002	0.035 ± 0.003	0.007 ± 0.003	0.026 ± 0.006
γ_4	-	-	-	-	indet.*	30.7 ± 0.9	6 ± 2	27 ± 0.9	5 ± 3	16.4 ± 0.7
ν_4	-	-	-	-	436 ± 3	437.3 ± 0.8	442 ± 1	439.2 ± 0.7	440 ± 1	440.5 ± 0.4

*: valores menores que as incertezas

TABELA IV-11 - Parâmetros finais dos ajustes usando ϵ_0 medidos como parâmetros fixos

IRCD: modos independentes; IRCM: modos acoplados

	300 ⁰ K($\epsilon_0=333$)		200 ⁰ K($\epsilon_0=540$)		100 ⁰ K($\epsilon_0=1410$)		80 ⁰ K($\epsilon_0=1800$)		15 ⁰ K($\epsilon_0=20873$)	
	IRCD	IRCM	IRCD	IRCM	IRCD	IRCM	IRCD	IRCM	IRCD	IRCM
S_1	321.1	321.8	529.9	531.3	1398.8	1399.5	1791.0	1791.0	20 865.8	20865.8
γ_1	10 ± 2	22 ± 1	11 ± 2	25 ± 1	11 ± 2	20.6 ± 0.8	9 ± 2	13.8 ± 0.7	13.7 ± 0.7	16.6 ± 0.5
ν_1	83.6 ± 0.6	84.8 ± 0.3	66.4 ± 0.4	67.5 ± 0.2	40.8 ± 0.4	41.2 ± 0.1	36.5 ± 0.2	36.6 ± 0.1	10.92 ± 0.04	10.92 ± 0.01
S_2	5.3 ± 0.9	4.4 ± 0.4	3.2 ± 0.7	2.0 ± 0.3	4 ± 1	3.6 ± 0.4	3 ± 1	2.6 ± 0.3	0.7 ± 0.3	0.6 ± 0.1
γ_2	12 ± 4	11 ± 2	11 ± 4	6 ± 2	26 ± 11	27.8 ± 0.9	23 ± 7	27.5 ± 0.9	4.5 ± 0.8	4.5 ± 0.7
ν_2	177 ± 1	176.9 ± 0.7	175 ± 2	174 ± 0.7	176 ± 3	176 ± 1	172 ± 4	172.6 ± 0.9	170.2 ± 0.7	170.1 ± 0.5
S_3	1.35 ± 0.02	1.54 ± 0.02	1.35 ± 0.02	1.52 ± 0.02	1.32 ± 0.02	1.51 ± 0.02	1.35 ± 0.02	1.49 ± 0.02	1.28 ± 0.02	1.46 ± 0.02
γ_3	19 ± 2	17.9 ± 0.9	19 ± 2	16 ± 1	20 ± 2	17.2 ± 0.6	17 ± 2	15.6 ± 0.6	17.5 ± 0.7	18.6 ± 0.4
ν_3	552 ± 1	552.4 ± 0.6	552 ± 1	552.9 ± 0.7	551 ± 1	552.5 ± 0.5	551 ± 1	552 ± 0.5	549.3 ± 0.7	549.8 ± 0.3
γ_{13}	-	14.5 ± 0.5	-	14.6 ± 0.6	-	14.8 ± 0.5		11.4 ± 0.4		14.3 ± 0.3
S_4					indet.	0.029 ± 0.003	0.006 ± 0.003	0.033 ± 0.003	indet.	0.026 ± 0.001
γ_4					indet.	30.6 ± 0.9	6 ± 5	27.1 ± 0.9	16.0 ± 0.8	16.4 ± 0.7
ν_4					indet.	437.4 ± 0.8	442 ± 2	439.1 ± 0.7	440.3 ± 0.8	440.5 ± 0.4

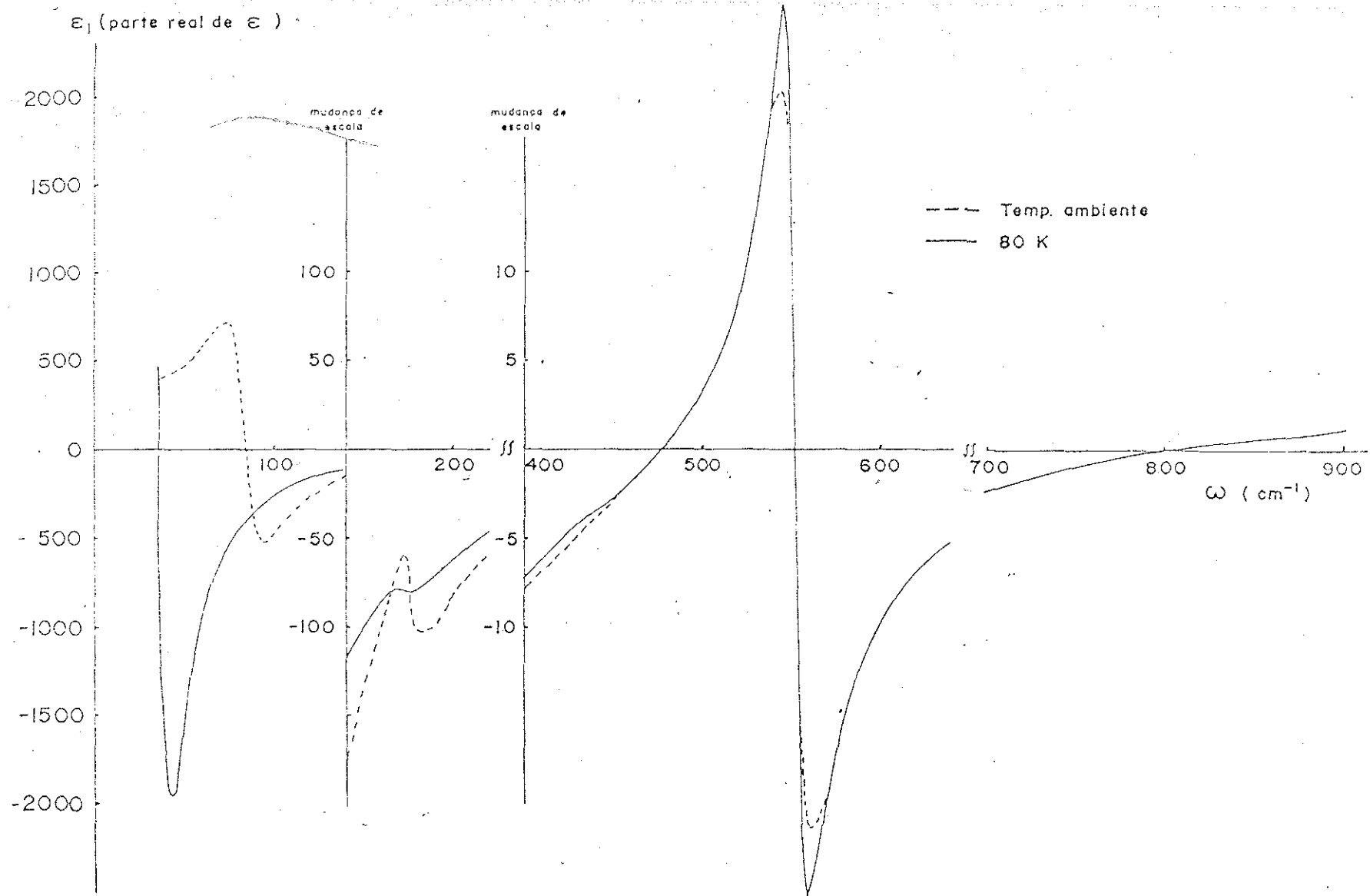


Figura IV-20 : Parte real da constante dielétrica do SrTiO_3 , para as temperaturas 300 K e 80 K

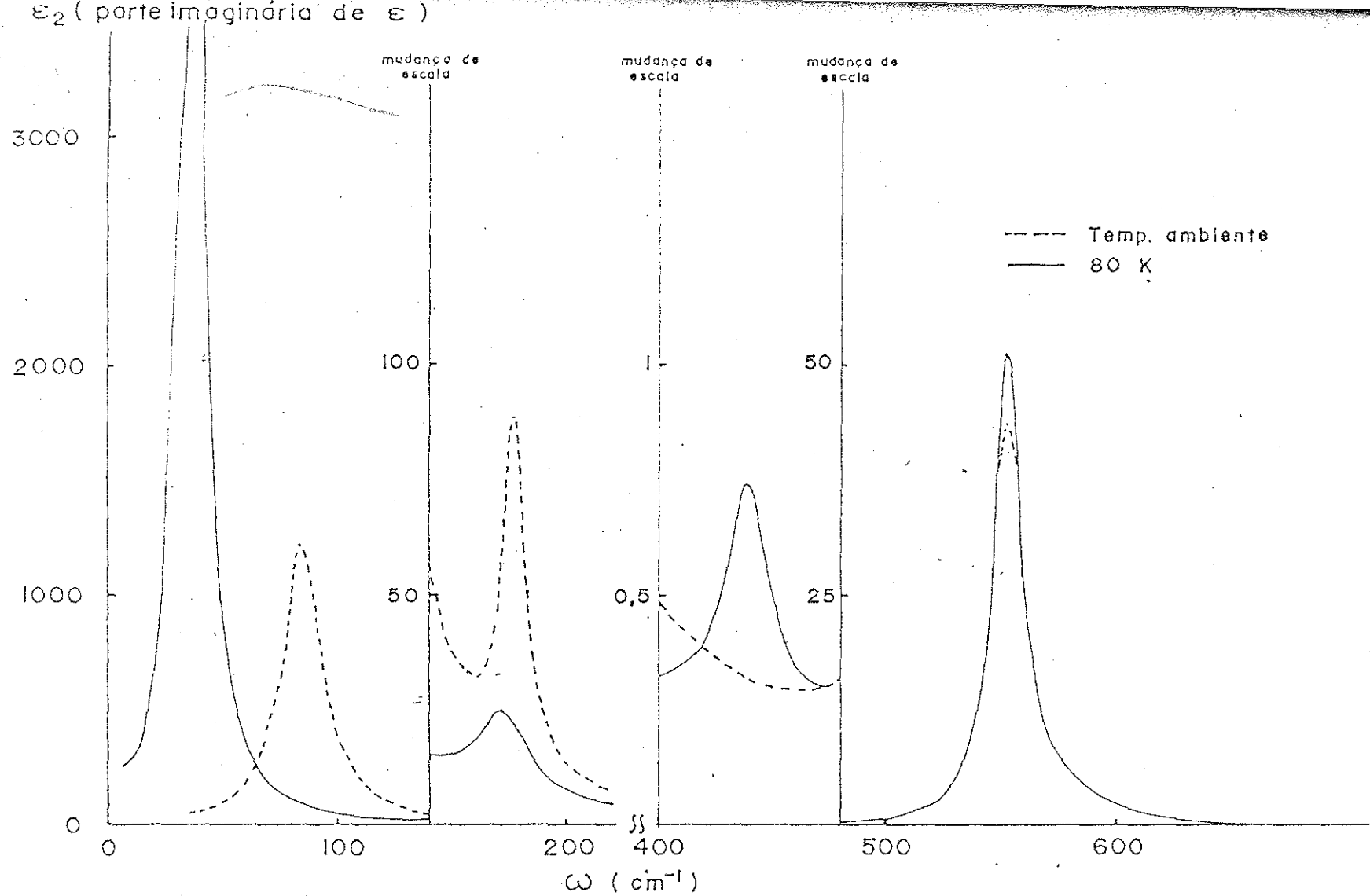


Figura IV-21 : Parte imaginária da constante dielétrica do SrTiO_3 , para as temperaturas 300 K e 80 K

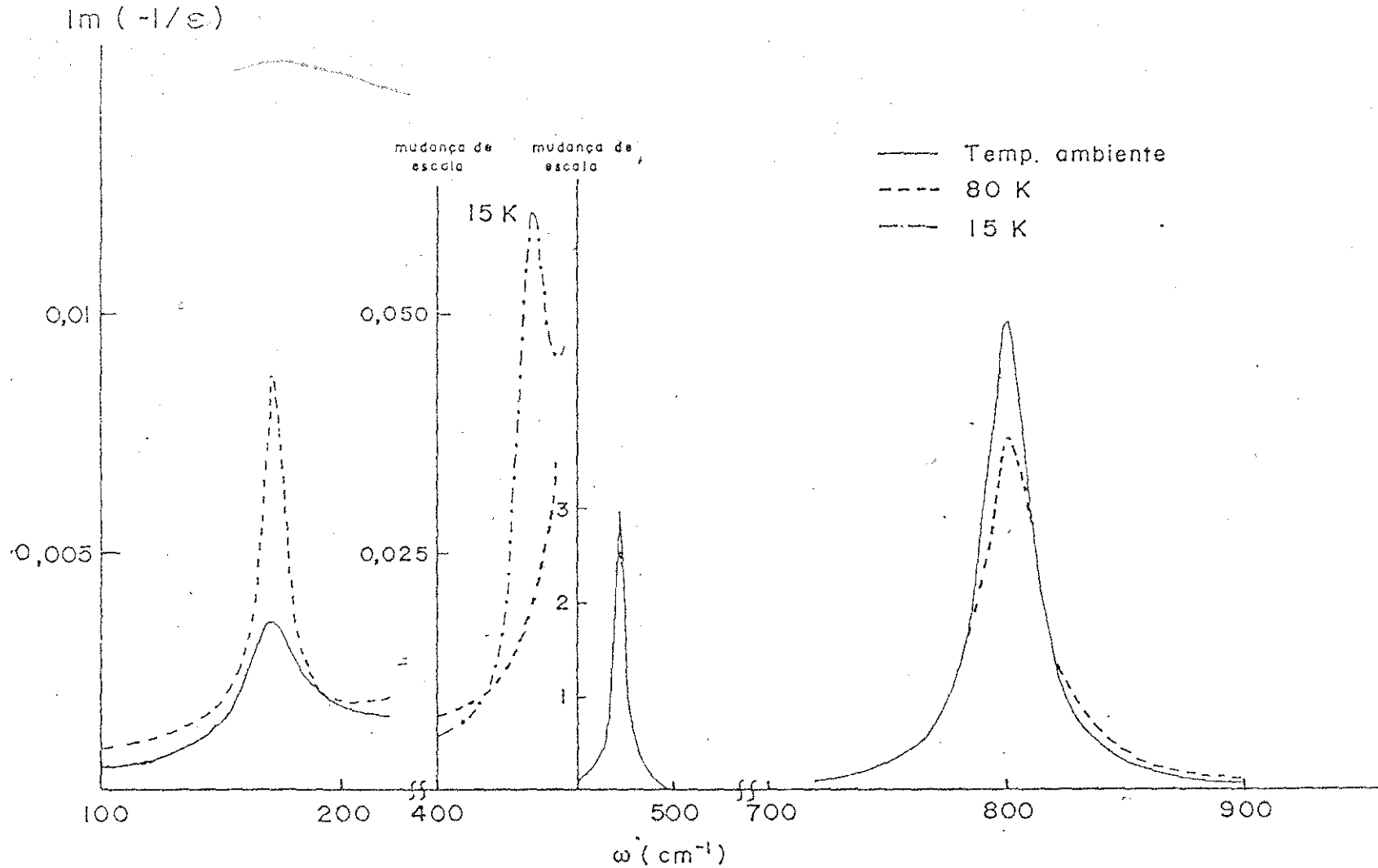


Figura IV-22 : Parte imaginária de $(-1/\epsilon)$ para o SrTiO_3 , para as temperaturas 300 K , 80 K e 15 K (região 400-470 cm^{-1})

Tabela IV-12 - Frequências (cm^{-1}) T0 e L0 - temperatura ambiente

	osciladores independentes	osciladores acoplados	Kramers- Kronig	Barker e Hopfield ⁽²⁷⁾	Barker ⁽²⁸⁾ osciladores independentes *	Barker ⁽²⁸⁾ Kramers- Kronig *
$\omega_{T0,1}$	84	84	80	88	86	~ 80
$\omega_{L0,1}$	480	476	476		473	474
$\omega_{T0,2}$	176	176	174	178	176	179
$\omega_{L0,2}$	172	172	170		172.8	-
$\omega_{T0,3}$	552	552	544	544	544	548
$\omega_{L0,3}$	790	800	790		804	788

* as medidas nesta referência foram realizadas até $\sim 80 \text{ cm}^{-1}$.

Nota-se que a frequência longitudinal de ω_2 é ligeiramente inferior à transversal, ao contrário do que ocorre normalmente ($\omega_{T0,j} < \omega_{L0,j}$). No cristal SrTiO_3 isto acontece porque este modo, de pequena força de oscilador, está interposto entre as frequências T0 e L0 de um modo de força de oscilador muito grande (ω_1).

iv - Refletividade a baixas temperaturas

Nas figuras (IV-23), (IV-24), (IV-25) e (IV-26) estão representadas as curvas de refletividade para as temperaturas 200°K , 100°K , 80°K e 15°K , respectivamente, realizadas pela primeira vez. Cada uma delas mostra ainda os melhores ajustes que obtivemos, usando osciladores independentes e acoplados.

A 111°K , ocorre uma mudança de estrutura, como vimos no parágrafo (IV.5.2) da tese. Como evidenciamos no iní -

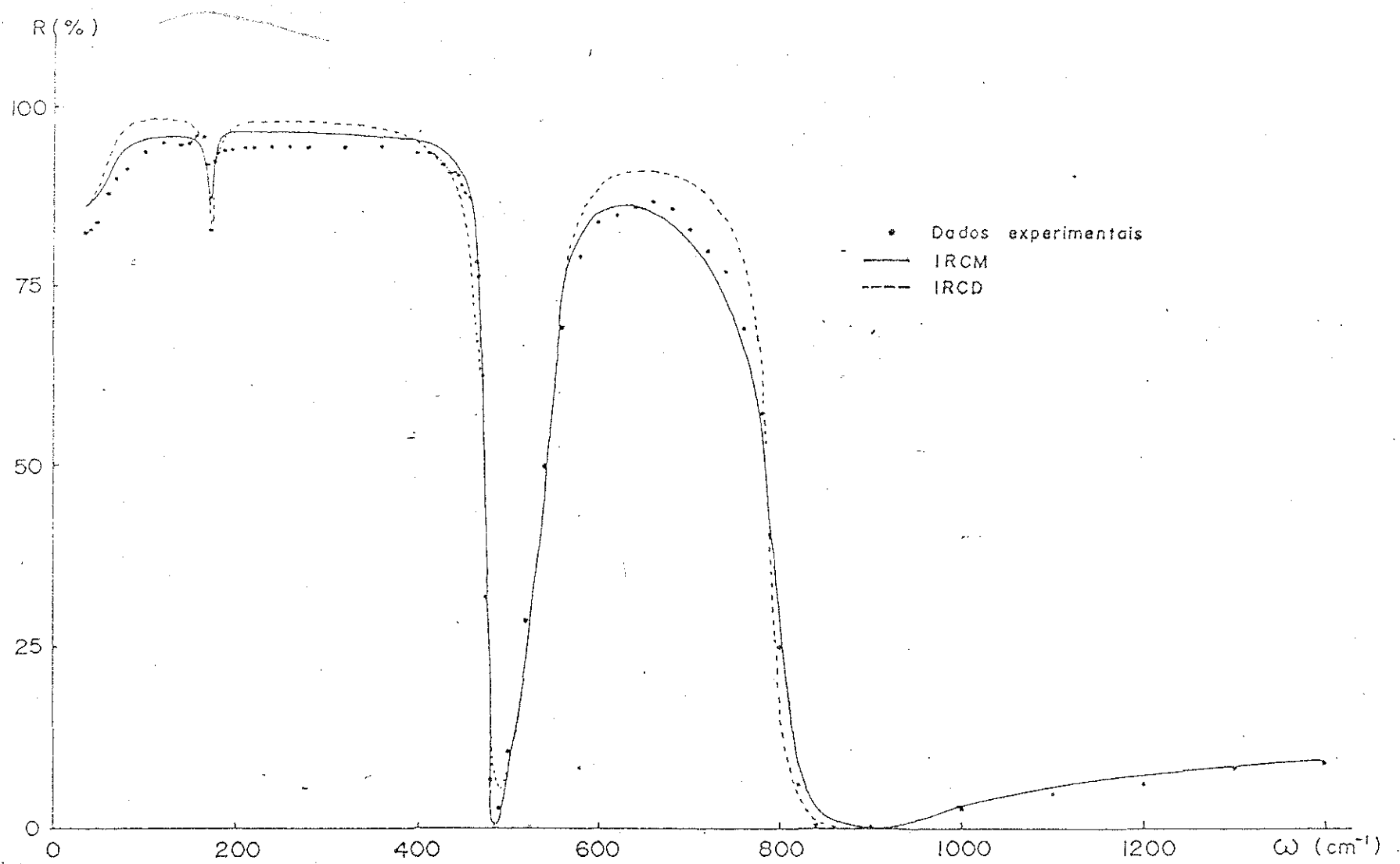


Figura IV-23 : Curvas de refletividade no infravermelho do SrTiO_3 (experimental e ajustes), a 200 K

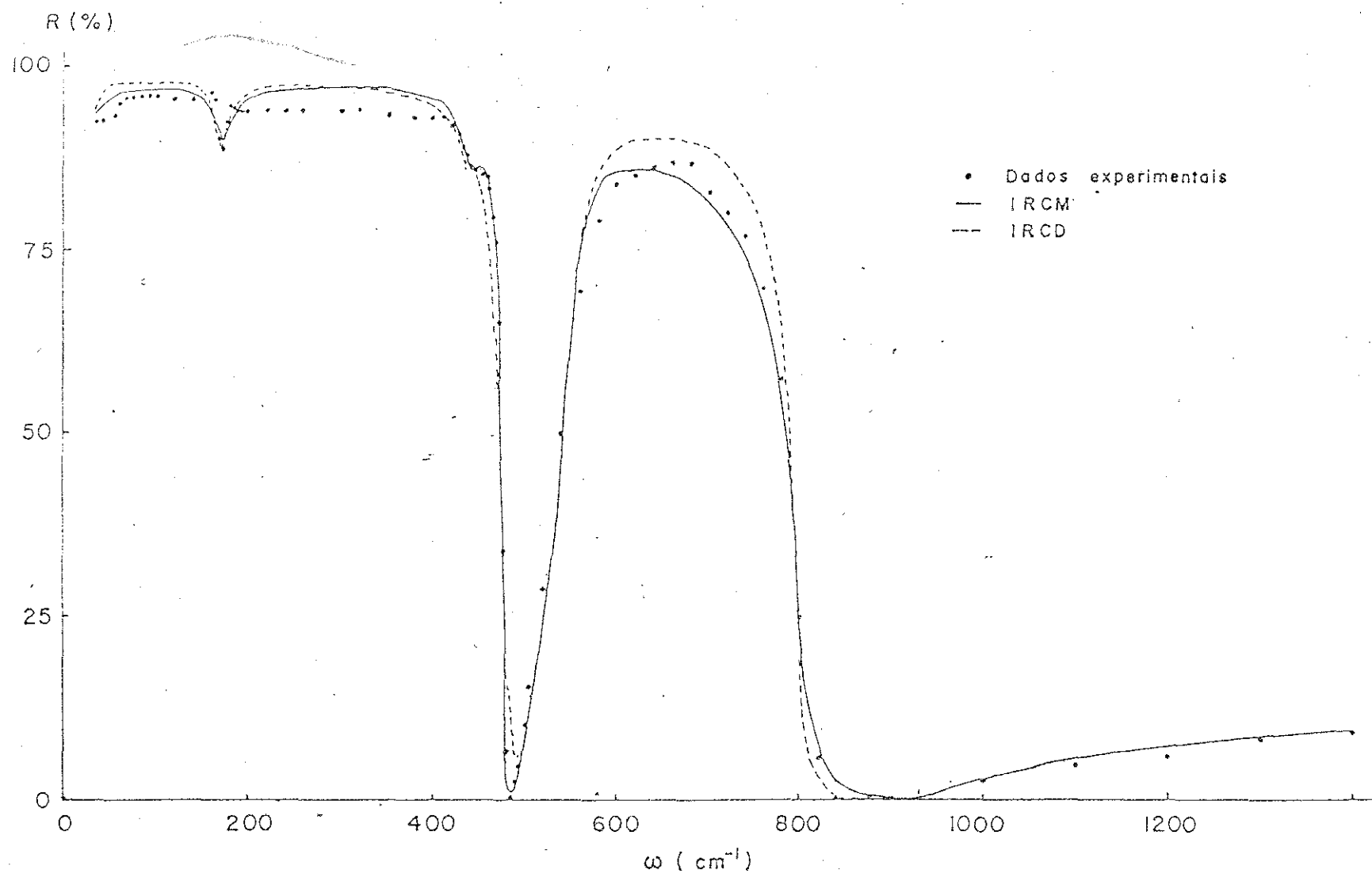


Figura IV-24 : Curvas de refletividade no infravermelho do SrTiO_3 (experimental e ajustes). a 100 K

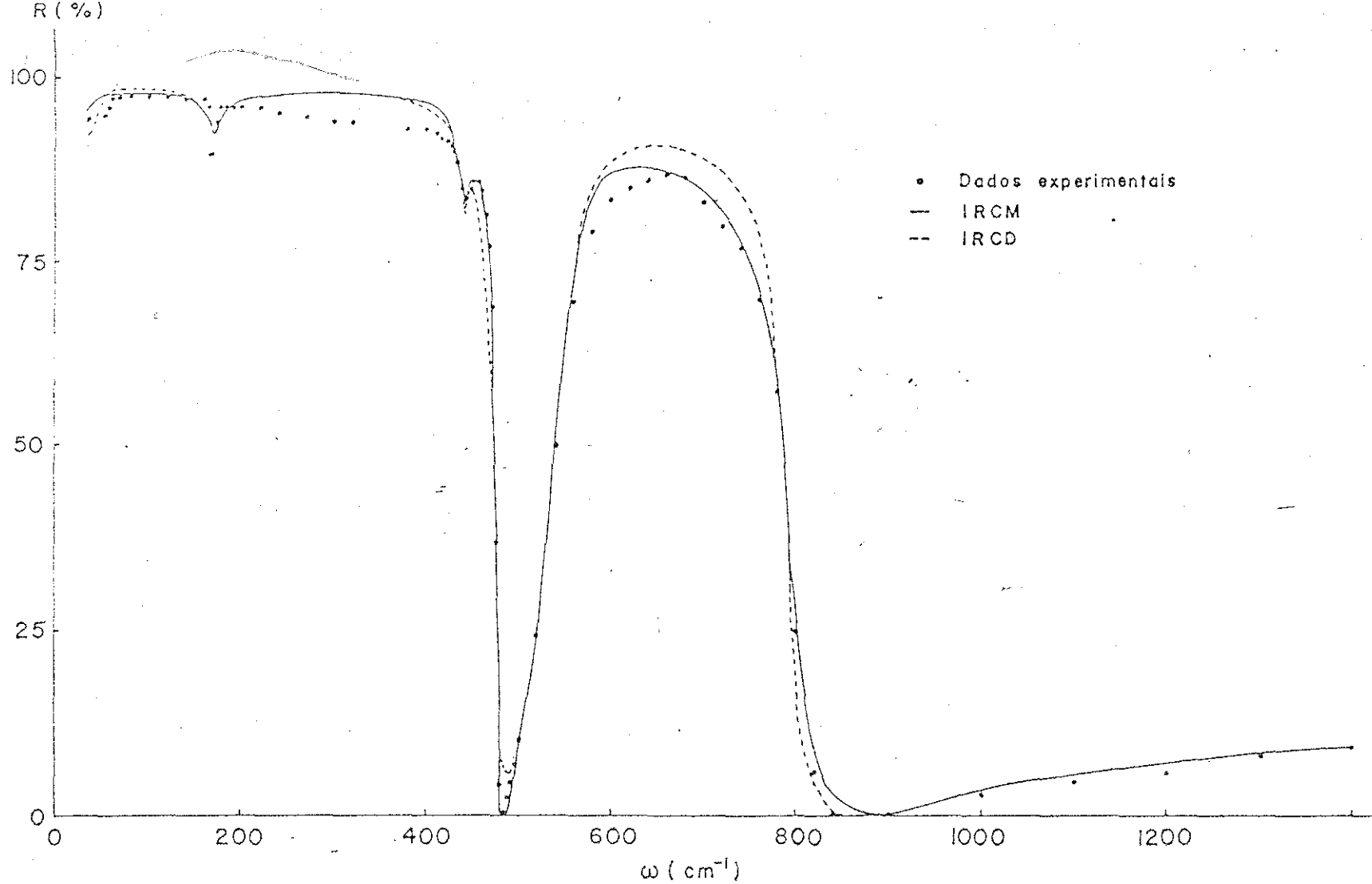


Figura IV-25 : Curvas de refletividade no infravermelho do SrTiO_3 (experimental e ajustes), a 80 K

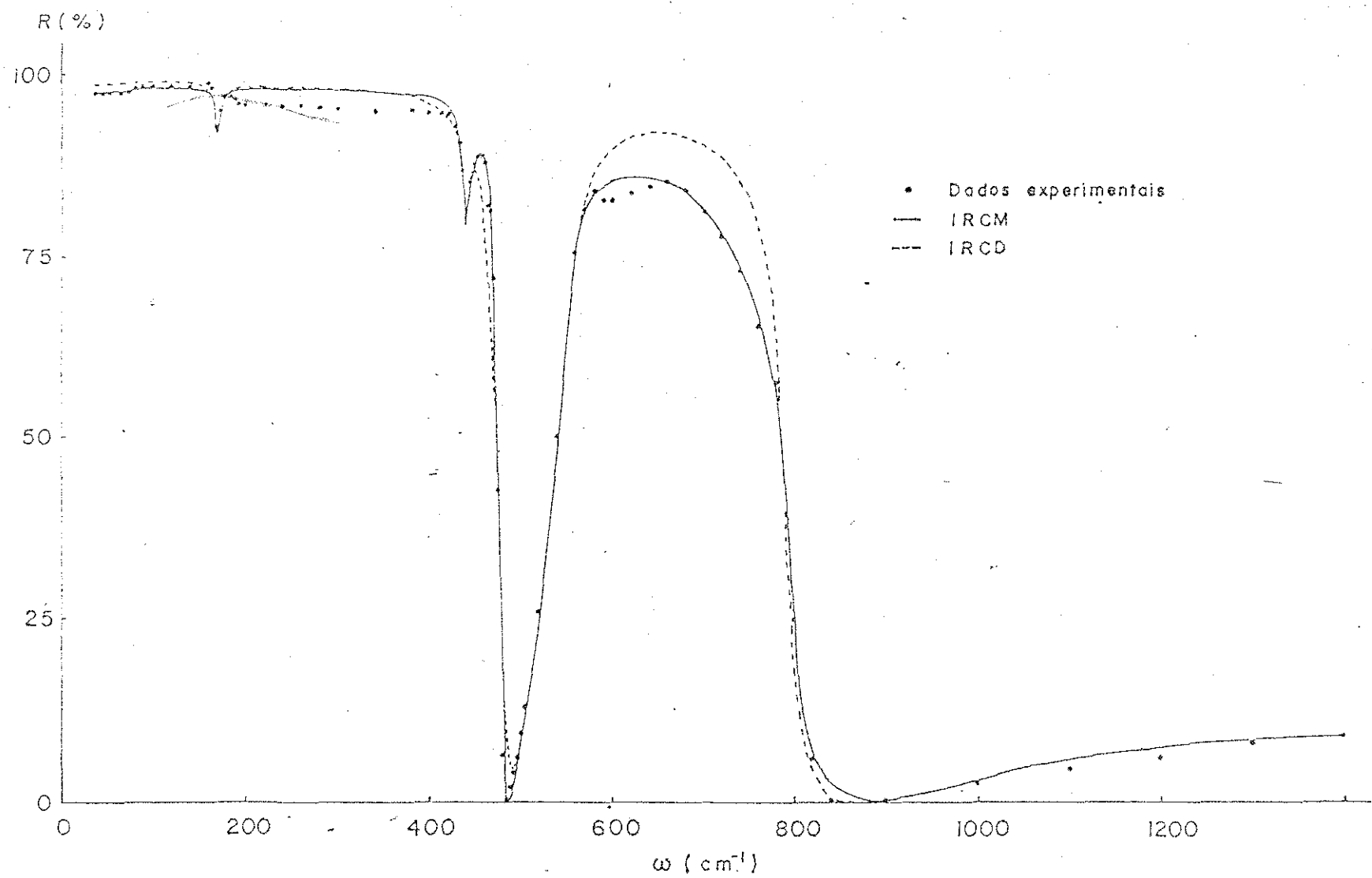


Figura IV-26 : Curvas de refletividade no infravermelho do SrTiO_3
(experimental e ajustes), a 15 K

cio do presente parágrafo, as tentativas de observar diferenças entre os modos A_{2u} e E_u , que apareceriam na fase tetragonal, - (conforme tabela IV - 3), foram inúteis, já que em virtude da estrutura de domínios⁽¹²⁾, o eixo tetragonal do cristal não tem direção única no laboratório.

São duas as modificações mais importantes que ocorrem nas curvas de refletividade, à medida que o cristal é resfriado:

Primeiro, observa-se que com o resfriamento do cristal, a refletividade (R) para frequências menores que 120 cm^{-1} aumenta; muda em direção ao zero, a frequência para a qual R começa a decrescer. Se verificarmos a figura (III - 1), poderemos concluir que uma frequência transversal ótica desloca-se para o zero (o modo "soft"). Esse fato foi observado pela primeira vez por Barker⁽¹⁾; será discutido com mais detalhes no próximo item.

Em segundo lugar, observamos que após a transição de fase cúbico-tetragonal, aparece um novo modo na região de $\sim 440\text{ cm}^{-1}$, que se torna mais visível para temperaturas menores, sendo sua presença inequívoca a 80°K . Este novo fonon, da fase tetragonal do cristal nunca havia sido observado; sua existência será também discutida a seguir. Nas tabelas (IV - 10) e (IV - 11), - usamos o índice 4 para este modo. Da mesma forma que fizemos com ω_2 , verificamos que as tentativas de acoplar ω_4 com ω_1 resultaram em piores ajustes das curvas teóricas, aos dados experimentais.

Na tabela (IV - 13), colocamos as frequências transversais e longitudinais para as temperaturas estudadas, considerando $\epsilon(0)$ medido e acoplamento entre ω_1 e ω_3 :

Tabela IV-13 - Frequências TO e LO (cm^{-1}) como função da temperatura

ω	300 ^o K	200 ^o K	100 ^o K	80 ^o K	15 ^o K
$\omega_{\text{TO},1}$	84	66	40	36	11
$\omega_{\text{LO},1}$	476	478	478	478	478
$\omega_{\text{TO},2}$	176	174	174	172	170
$\omega_{\text{LO},2}$	172	172	172	170	170
$\omega_{\text{TO},3}$	552	552	552	552	552
$\omega_{\text{LO},3}$	800	810	800	800	800
$\omega_{\text{TO},4}$			436	438	440
$\omega_{\text{LO},4}$			-	-	440

As frequências foram extraídas dos picos de ϵ_2 e $\text{Im}(-1/\epsilon)$. Nas figuras (IV-20), (IV-21) e (IV-22) comparamos ϵ_1 , ϵ_2 e $\text{Im}(-1/)$ a 80^oK, com as mesmas curvas a 300^oK. Nota-se principalmente, o deslocamento de $\omega_{\text{TO},1}$ com o resfriamento da amostra, e o aparecimento do modo ω_4 . Quanto a $\omega_{\text{LO},4}$, como não obtivemos, com os valores de $\text{Im}(-1/\epsilon)$ a 80^oK, um pico na região (400-450) cm^{-1} , traçamos nova curva com os valores desse parâmetro a 15^oK, onde esse pico pode ser visualizado (figura IV-22).

Em relação novamente às tabelas (IV-10) e (IV-11), observamos que, quanto às forças de osciladores, S_1 aumenta de forma anômala, conforme a temperatura diminui; S_2 decresce bastante (exceto a 100^oK), enquanto que S_3 diminui muito pouco. Quanto a S_4 , cremos que sua variação está dentro da incerteza das medidas. No que se refere aos amortecimentos dos modos, (porque estamos considerando acoplamento imaginário entre modos) a variação destes parâmetros não pode ser considerada realista. A frequência $\omega_{\text{TO},1}$ decresce com T (trata-se do modo

"soft"); $\omega_{T0,2}$ decresce cerca de 4% (de 300^oK até 15^oK); $\omega_{T0,3}$ praticamente não varia e $\omega_{T0,4}$, desde seu aparecimento, aumenta de 437 cm⁻¹ até 440 cm⁻¹.

v - 0 modo "soft" F_{1u} e a relação LST

Como verificamos no parágrafo anterior, a menor frequência transversal polar do SrTiO₃, diminui à medida que o cristal é resfriado. As curvas experimentais de refletividade para as diversas temperaturas estudadas, na região de frequências (36-160) cm⁻¹ são mostradas na Figura IV-27.

A teoria de dinâmica de rede proposta por Anderson⁽⁵³⁾ e Cochran⁽⁴⁾ associa uma transição ferroelétrica - com um modo T0 de baixa frequência. A equação fundamental é a relação LST, equação (IV-1). Se apenas a menor frequência transversal variar com a temperatura, (como ocorre no presente caso), esta equação pode ser re-escrita como:

$$\omega_{T0,1}^2 = \epsilon_{\infty} \left[\frac{\pi \sum_{j \geq 2} \omega_{LO,j}^2}{\pi \sum_{j \geq 2} \omega_{T0,j}^2} \right]^{1/2} \frac{1}{\sqrt{\epsilon(0)}} = \frac{A}{\sqrt{\epsilon(0)}} \quad (IV-6)$$

Cochran⁽⁴⁾ mostrou que, se a constante dielétrica estática $\epsilon(0)$ obedecer a lei de Curie,

$$\epsilon(0) = \frac{C}{T - T_c} \quad (IV-7)$$

deve-se esperar, ainda, que a dependência de $\omega_{T0,1}$ com T será

$$\omega_{T0,1}^2 = K(T - T_c) \quad (IV-8)$$

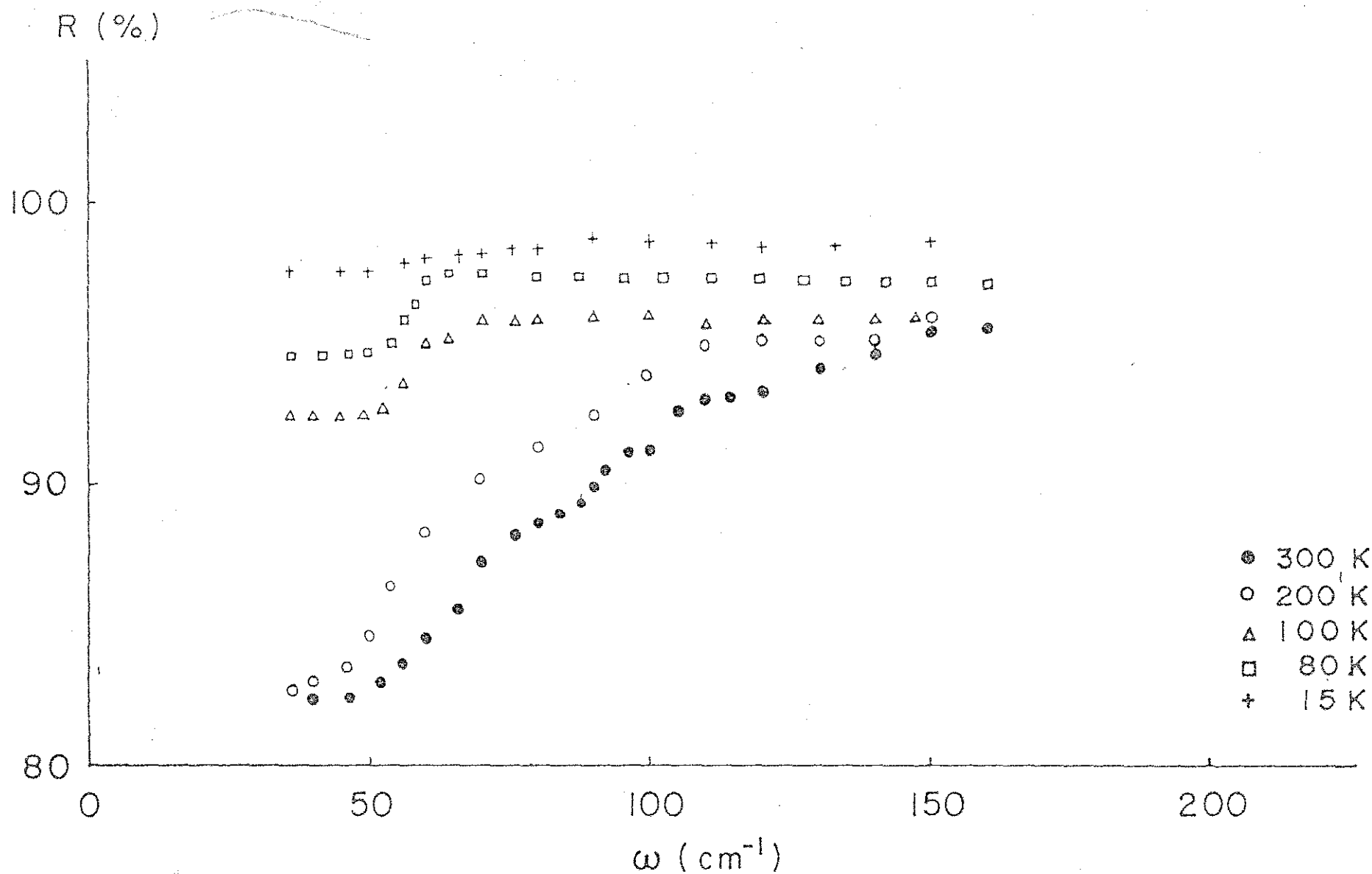


Figura IV-27 : Curvas experimentais de refletividade no infravermelho, na região $(36-160)\text{cm}^{-1}$, para diversas temperaturas

Embora a constante dielétrica estática apresente um desvio da lei de Curie-Weiss para baixas temperaturas no SrTiO_3 , estudos anteriores de espalhamento de neutrons (13,14) e espalhamento Raman induzido por campo elétrico (5), verificaram que a frequência do modo "soft" mostra o mesmo desvio; portanto, a relação LST é satisfeita sempre.

As frequências do modo $\omega_{T0,1}$, em função da temperatura, obtidas de nossas experiências, estão na figura IV-28. Neste gráfico, apresentamos também os dados obtidos na referência (14) (espalhamento de neutrons), os dados de Espectroscopia de Fourier (29), e os valores (aproximados) das frequências que obtivemos em espalhamento Raman (secção IV-5-2-v).

É interessante observar que as frequências que extraímos dos espectros Raman, para temperaturas menores que 50°K , estão muito próximas daquelas apresentadas por Worlock e Fleury (5), para o espalhamento Raman induzido por um campo elétrico de 1600 V/cm .

Quanto às demais temperaturas, nossas medidas de infravermelho mostram bastante concordância com os dados de espalhamento de neutrons.

Os valores das frequências da referência (29) (para três temperaturas) foram extraídos a partir de ϵ_2 , que calculamos da tabela fornecida para as partes real e imaginária do índice de refração.

Traçamos a seguir a curva $\omega_{T0,1}^2 \times T$, mostrada na figura (IV-29). Na mesma figura, mostramos os valores das experiências de espalhamento de neutrons de Cowley (13), e Yamada e Shirane (14), para $T > 120^\circ\text{K}$ e nosso valor para 40°K (Raman). Observa-se, que os dados da referência (13) mostram uma reta passando por $T \cong 38^\circ\text{K}$. Segundo o autor, $\omega_{T0,1} = K(T-38)$, esperando-

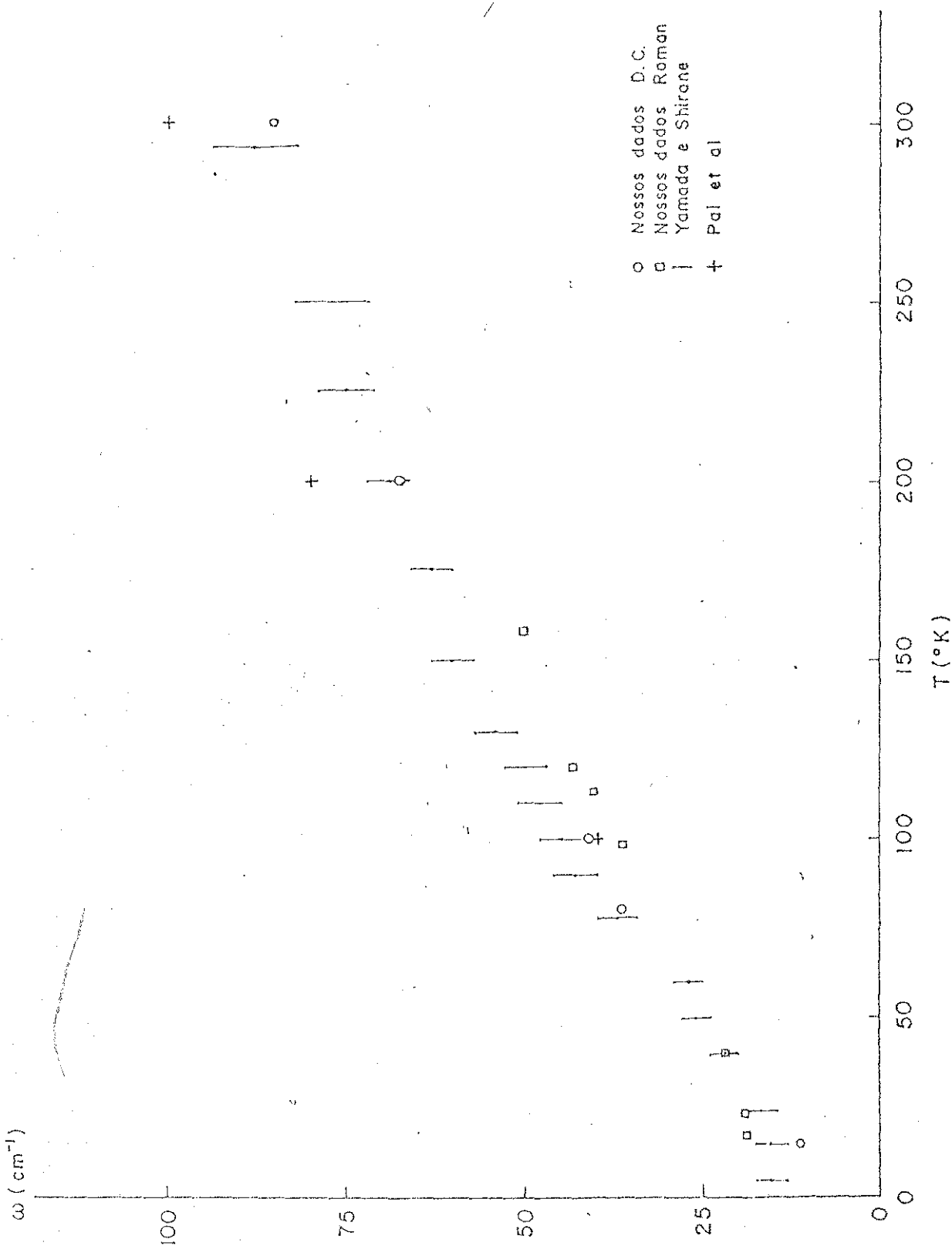


Figura IV-28 : ω_{T01} vs T (modo F_{1u})

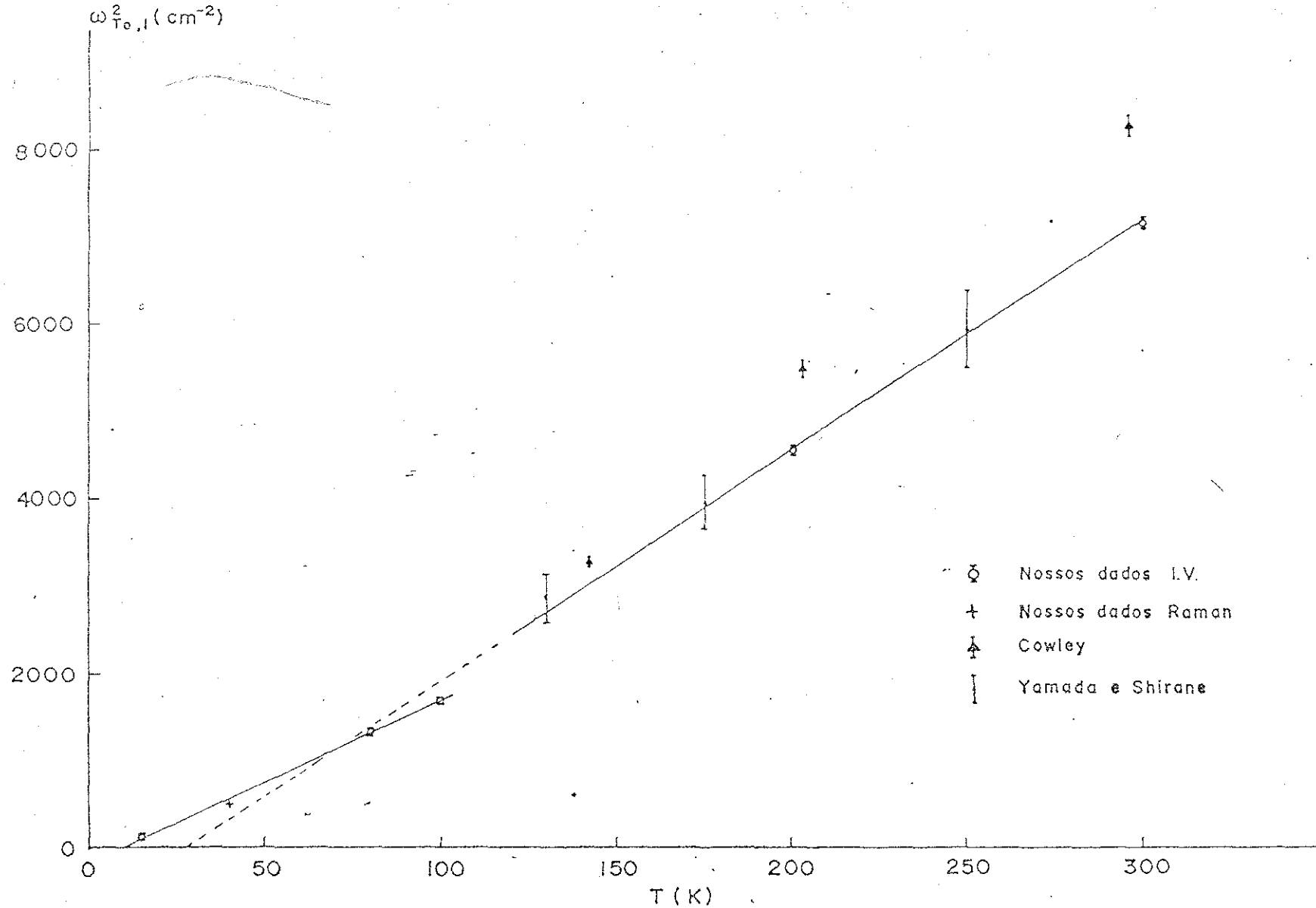


Figura IV-29 : $\omega_{T0,1}^2$ vs T (modo F_{1u})

-se, portanto, uma transição a $T_c \approx 38^\circ\text{K}$, que nunca foi observada. Dos nossos dados a 200°K e 300°K e os dados da referência (14), te
ríamos uma reta, a qual, quando extrapolada, cortaria o eixo das
temperaturas em $T = 28^\circ\text{K}$, concordando bem com a temperatura de
Curie encontrada por Mitsui e Westphal⁽⁴²⁾. Observando novamente
nossos dados da figura (IV-29), agora para as temperaturas 15,
80 e 100°K e mais o resultado obtido por espalhamento Raman a
 40°K , notamos que por esses pontos poderíamos traçar uma reta -
cortando o eixo T, em $T \approx 10^\circ\text{K}$.

Este fato é importante pelo que se segue: em pri-
meiro lugar, dá-se a evidência de que existem dois conjuntos de
valores $\omega_{T0,1}^2$ que apresentam comportamento linear com T: um con-
junto acima da transição de fase ($T = 111^\circ\text{K}$), da qual este modo
não participa, e outro abaixo. Na temperatura de transição, a
frequência do modo "soft" sofreria uma descontinuidade, mas a
seguir, esta frequência continuaria a diminuir, tal que seu qua-
drado seria novamente proporcional a T. Finalmente, em $T_c \approx 10^\circ\text{K}$
iria a zero indicando a existência de uma transição a esta tempe-
ratura. Realmente, Lyttle⁽¹²⁾, por espalhamento de raios X, obser-
vou uma transição a 10°K , possivelmente para uma fase romboédri-
ca.

vi - 0 modo ω_4 (fase tetragonal)

Vamos nos referir novamente às figuras (IV-24) ,
(IV-25) e (IV-26), que apresentam as curvas de refletividade a
 100°K , 80°K e 15°K , respectivamente. Logo abaixo da transição de
fase cúbico-tetragonal ($T_c = 111^\circ\text{K}$), aparece na refletividade do
infravermelho, a evidência de uma nova frequência, na região de
 $\approx 440\text{ cm}^{-1}$. Testes sucessivos mostraram que esse "poço" na refle

tividade realmente desaparece quando o cristal alcança uma temperatura acima de T_c . Já a 100°K o "poço" é bem visível, e a 15°K é muito mais apreciável que aquele a $\sim 170\text{ cm}^{-1}$ (ω_2). As tentativas de encontrar um possível estado de polarização para esta frequência (ω_4) foram infrutíferas.

Essa frequência nunca havia sido observada anteriormente. Entretanto, o modelo proposto por Fleury et al⁽⁷⁾ somente será válido se existir um novo modo E_u , na fase tetragonal (D_{4h}^{18}), originário do R_{25}' , que na fase cúbica pertence ao canto da zona, isto é, conforme a tabela IV-3,

$$\begin{array}{ccc} \underline{O}_h & & \underline{D}_{4h} \\ R_{25}' & \rightarrow & A_{1u} + E_u \end{array}$$

O A_{1u} não é ativo no infravermelho; segundo Cowley⁽¹³⁾ a frequência do R_{25}' no canto da zona de Brillouin é $\approx 500\text{ cm}^{-1}$. Portanto, nossa descoberta corresponde a este modo E_u , e vem confirmar a hipótese do dobramento da célula unitária na transição cúbico-tetragonal: realmente o ponto R passa na fase tetragonal, para o ponto Γ , o que permite a observação deste quarto modo E_u na refletividade no infravermelho.

Referindo-nos novamente à tabela IV-3, observamos que o modo F_{2u} (no ponto Γ da zona de Brillouin), na transição, desdobrar-se-á em $B_{2u} + E_u$. Deve-esperar, então, que exista um quinto modo E_u na fase tetragonal. Fleury et al⁽⁷⁾, não se referiram a este fonon. Do trabalho de Cowley⁽¹³⁾, prevê-se que este modo estaria em torno de $\approx 270\text{ cm}^{-1}$. Nas medidas de refletividade que utilizamos na tese (cristal mais puro), não encontramos diferenças entre as refletividades às temperaturas 300°K e 15°K , naquela região de frequências. Porém, observando atentamente as me

didadas que fizemos no cristal orientado apenas na direção (110), de coloração um pouco mais escura que o anterior, pudemos constatar uma diferença entre os espectros de refletividade a 300°K e a 80°K , na região $(300-250)\text{ cm}^{-1}$, que pode indicar a existência deste modo E_u . Todavia, esta região é muito difícil de investigar, em virtude da mudança de grade que existe em 250 cm^{-1} .

REFERÊNCIAS

- 1) A.S. Barker, Jr. e M. Tinkhan, Phys. Rev. 125, nº 5, 1527 (1962).
- 2) W.G. Spitzer, R.C. Miller, D.A. Kleinman e L.E. Howarth, Phys. Rev. 126, nº 5, 1710 (1962).
- 3) R.A. Cowley, Phys. Rev. Lett. 9, 159 (1962).
- 4) W. Cochran, Adv. Phys. 9, 387 (1960).
- 5) J.M. Worlock e P.A. Fleury, Phys. Rev. Lett., 19, nº 20, 1176 (1967).
- 6) H. Unoki e T. Sakudo, J. Phys. Soc. Japan, 23, 546 (1967).
- 7) P.A. Fleury, J.F. Scott e J.M. Worlock, Phys. Rev. Lett. 21, 16 (1968).
- 8) G. Shirane e Y. Yamada, Phys. Rev. 177, nº 2, 858 (1969).
- 9) R.A. Cowley, W.J.L. Buyers e G. Dolling, Solid State Comm. 7, 181 (1969).
- 10) G. Rupprecht, R.O. Bell e B.D. Silverman, Phys. Rev. 123, 97 (1961).
- 11) A. Lintz, Jr., Phys. Rev. 91, 753 (1953).
- 12) F.W. Lyttle, J. Appl. Phys. 35, nº 7, 2212 (1964).
- 13) R.A. Cowley, Phys. Rev. 134, nº 4A, 981 (1964).
- 14) Y. Yamada e G. Shirane, J. Phys. Soc. Japan, 26, nº 2, 396 (1969).
- 15) R.O. Bell e G. Rupprecht, Phys. Rev. 129, 90 (1963).
- 16) H. Fushita, Y. Shiozaki e E. Sawaguchi, J. Phys. Soc. Japan, 46, nº 2, 581 (1979).
- 17) L. Rimai e G. de Mars, Phys. Rev. 127, 702 (1962).
- 18) K.A. Muller - Ferroelectrics, 7, 17 (1974).
- 19) E. Pytte e J. Feder, Phys. Rev. 187, 1077 (1969).
- J. Feder e E. Pytte, Phys. Rev. B1, 4803 (1970).

- 20) D. Moses, A. Talmi, L. Benguigui, Phys. Rev. B, 16, nº 1, 533 (1977).
- 21) L. Rimai e J.L. Parsons, Solid State Comm. 5, 387 (1967).
- 22) R.F. Shaufele e M.J. Weber, J. Chem. Phys. 46, 2859 (1967).
- 23) C.H. Perry, J.H. Fertel e T.F. McNelly, J. Chem. Phys. 47, nº 5, 1619 (1967).
- 24) W.G. Nilsen e J.G. Skinner, J. Chem. Phys. 48, nº 5, 2240 (1968).
- 25) L.A. Firstein, G.A. Barbosa e S.P.S. Porto, in "Proceedings da Terceira Conferência Internacional sobre Espalhamento da Luz em Sólidos", edit. por M. Balkanski, R.C.C. Leite e S.P.S. Porto, Flammarion - Paris, pg. 866 (1975).
- 26) Y. Yacoby, I. Wagner, J. Bodenheimer e W. Low, Phys. Rev. Lett. 27, nº 5, 248 (1971).
Y. Yacoby, S. Yust e W.W. Kruhler, Ferroelectrics, 12, 117 (1976).
- 27) A.S. Barker, Jr. e J.J. Hopfield, Phys. Rev. 135, nº 6A, 1732 (1964).
- 28) A.S. Barker, Jr., Phys. Rev. 145, nº 2, 391 (1966).
- 29) K.F. Pai, T.J. Parker, N.E. Tornberg, R.P. Lowndes e W.G. Chambers, Infrared Phys. 18, 327 (1978).
- 30) V.P. Zakharov, A.S. Knyazev, Yu. M. Poplavko, M.V. Rozdestvenskaya e V.P. Rubtsov, Bull. Acad. Sci. USSR - Phys. Ser. 35 (9), 1652 (1971).
- 31) International Tables for X-Ray Crystallography, vol. 1 - editado por The International Union of Crystallography, The Kynoch Press - Birmingham, England (1969).
- 32) S. Bhagavantam e T. Venkatarayudu, "Theory of Groups and its Applications to Physical Problems", Academic Press, New York-London (1969).

- 33) J. Petzelt e V. Dvorak, J. Phys. C, 9, 1587 (1976).
- 34) J.M. Worlock e D.H. Olson, in "Proceedings da Segunda Conferência Internacional sobre Espalhamento da Luz em Sólidos", editado por M. Balkanski, Flammarion, Paris, pg. 410 (1971).
- 35) D. Bauerle e W. Rehwald - Solid State Comm. 27, 1343 (1978).
- 36) N.L. Alpert, W.E. Keiser e H.A. Szymanski - in "Theory and Practice of Infrared Spectroscopy", Plenum Press, New York (1970).
- 37) G. Kortum, "Reflectance Spectroscopy", Springer Verlag, New York, Cap. II, (1969).
- 38) R.S. Katiyar e A.M. Mathai - a ser publicado.
- 39) S.B. Levin, N.J. Field, F.M. Pluck e L. Merker, J. Optical Soc. Am., 45, 737 (1955).
- 40) M. Born e E. Wolf - "Principles of Optics: Eletromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light", Pergamon Press - Oxford (1970).
- 41) H.E. Weaver, J. Phys. Chem. Solids, 11, 274 (1959).
- 42) T. Mitsui e W.B. Westphal - Phys. Rev. 124 (5) 1354 (1961).
- 43) E. Sawaguchi, A. Kikuchi e Y. Kodera, J. Phys. Soc. Japan, 17, 1666 (1962).
- 44) M.A. Saifi e L.E. Cross, Phys. Rev. B, 2 (3) 677 (1970).
- 45) T. Sakudo e H. Unoki, Phys. Rev. Lett. 26 (14), 851 (1971).
- 46) R.C. Neville, B. Hoeneisen e C.A. Mead - J. Appl. Phys. 46 (5) 2124 (1972).
- 47) I.M. Buzin, I.V. Ivanov e G.V. Belokopytov, Sov. Phys. Solid State, 18 (5), 813 (1976).
- 48) H.B. Lal, Indian J. Pure & Appl. Phys. 8, 81 (1970).
- 49) J.T. Last, Phys. Rev. 105, 1740 (1957).
- 50) C.H. Perry, B.N. Khanna e C. Rupprecht, Phys. Rev. A 135, 408 (1964).

- 51) C.H. Perry, D.J. McCarthy e G. Rupprecht, Phys. Rev. A 138, 1537 (1965).
- 52) J. Harada, M. Watanabe, S. Kodera e G. Honjo, J. Phys. Soc. Japan, 20, 630 (1965).
- 53) P.W. Anderson, in "Proceedings of the Conference on the - Physics Ac. of Science", USSR - Moscou, pg. 290 (1958).

CAPÍTULO V

ESTUDO DAS TRANSIÇÕES DE FASE NO $(\text{NH}_4)_2 \text{Cd}_2(\text{SO}_4)_3$

POR ESPALHAMENTO RAMAN

V.1 - Introdução

Como já foi mencionado anteriormente, a constante dielétrica estática, nas transições ferroelétricas obedece a uma lei de Curie-Weiss

$$\epsilon(0) = \frac{C}{T - T_0} \quad (\text{V-1})$$

No TGS, Sal de Rochelle e KDP a temperatura em que $\epsilon(0)$ diverge é o ponto de Curie $T_0 = T_c$, e no BaTiO_3 , por exemplo, a transição de fase ocorre a uma temperatura um pouco maior que T_0 . De qualquer maneira, ainda poderíamos considerar para todos os ferroelétricos, que uma causa da transição de fase ferroelétrica seria que $1/\epsilon$ se torna pequena, a medida que a temperatura decresce. Entretanto, existe um outro tipo de comportamento entre os ferroelétricos: uma verificação da variação das constante dielétrica do $(\text{NH}_4)_2 \text{Cd}_2(\text{SO}_4)_3$ mostra o seguinte: na temperatura de transição ($\approx 92^\circ\text{K}$), a constante dielétrica varia descontinuamente. Acima desta temperatura (fase paraelétrica), pode-se dizer que a constante dielétrica não depende da temperatura. O pico na constante dielétrica abaixo do ponto de Curie parece ser o resultado de contribuições de movimentos dos contornos dos domínios, à permeabilidade dielétrica inicial; ele desaparece quando um campo indutor é aplicado. O mecanismo de uma transição de fase ferroelétrica na qual $\epsilon(0)$ não depende da temperatura (como escrito acima), não é conhecido no presente.

V.2 - Propriedades do Cristal $(\text{NH}_4)_2\text{Cd}_2(\text{SO}_4)_3$ - (CAS)

V.2.1 - Estrutura à Temperatura Ambiente

O Cristal Sulfato de di-amônia e di-cádmio $(\text{NH}_4)_2\text{Cd}_2(\text{SO}_4)_3$, pertence ao grupo de compostos com a fórmula geral $(\text{M}^{1-})_2(\text{M}^{2+})_2(\text{SO}_4)_3$. Todos esses cristais são classificados comumente como "langbeinites", nome que vem do mineral $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$. Além do $(\text{NH}_4)_2\text{Cd}_2(\text{SO}_4)_3$, têm transições ferroelétricas os langbeinites ⁽¹⁾: $\text{K}_2\text{Zn}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Rb}_2\text{Cd}_2(\text{SO}_4)_3$ e $\text{Tl}_2\text{Cd}_2(\text{SO}_4)_3$; apresentam transições paraelétrico-não polar: $\text{Rb}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{K}_2\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{K}_2\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3$; possuem transições ainda não definidas em caráter: $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Rb}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}_2(\text{SO}_4)_3$.

A estrutura dos langbeinites foi determinada por Zemann e Zemann ⁽²⁾. Eles se cristalizam no grupo espacial $\text{P2}_13(\text{I}^4)$; a célula unitária contém quatro fórmulas unitárias. Os tetraedros (SO_4) estão em posições gerais; os (NH_4) e Cd estão em eixos de ordem três. A temperatura ambiente, $a = 10.360 \text{ \AA}$ ⁽³⁾.

V.2.2 - Propriedades Dielétricas e Transição Ferroelétrica

Jona e Pepinsky ⁽⁴⁾ descobriram a existência de uma transição no $(\text{NH}_4)_2\text{Cd}_2(\text{SO}_4)_3$ em torno de $\approx 87^\circ\text{K}$. As propriedades dielétricas foram investigadas primeiro por Eastman et al ⁽⁵⁾. Medidas mais recentes e precisas da variação da constante dielétrica com a temperatura foram realizadas por Oshima e Nakamura ⁽⁶⁾. Os resultados dessas medidas, nas frequências 10Kc/s e 3,3 KMc/s, são apresentados na figura (V-1), para a constante dielétrica e

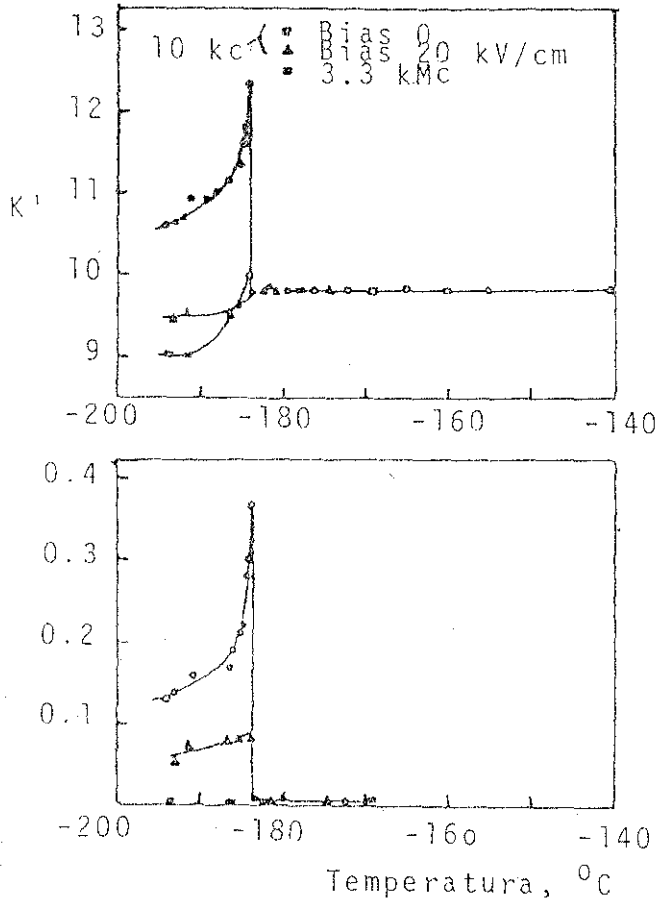


Figura V-1 : Constante dielétrica e perda dielétrica do $(\text{NH}_4)_2\text{Cd}_2(\text{SO}_4)_3$ (da referência 6)

perda dielétrica, ao longo do eixo cúbico [100], na qual ocorre a polarização espontânea. Com a frequência de 10 Kc/s, e sem campo d.c. indutor, ϵ' tem um valor constante de cerca de 9.8, desde a temperatura ambiente, até imediatamente acima do ponto de Curie (para esses autores 95°K); abruptamente, pula para um valor mais alto em T_c . Portanto, o valor da Constante de Curie-Weiss deve estar muito próximo de zero. Esse é um fato bastante peculiar porque uma constante de Curie-Weiss nula, corresponde ao fato de que a ordem de longo alcance desenvolva-se repentinamente no ponto de Curie, com temperatura decrescente, sem o aumento da ordem local no alinhamento paralelo dos dipolos. Se, entretanto, a frequência do campo a.c. for muito maior que aquela da dispersão dielétrica devida à re-orientação dipolar, a constante de Curie-Weiss pode, aparentemente, permanecer no zero. Medidas da constante dielétrica a frequências mais baixas (entre 0,3 e 10 Kc/s), acima do ponto de Curie, não revelaram dispersão. Segundo Oshima e Nakamura⁽⁶⁾, a relação anômala de $K' \times T$ parece não ser propriedade de um cristal mono-domínio: num movimento das paredes dos domínios parece ser responsável por este comportamento anômalo, como é o caso da permeabilidade magnética em substâncias ferromagnéticas. Não foi encontrada relaxação entre 0,3 Kc/s e 3,3 KMc/s.

Glogarová e Fousek⁽⁷⁾ estudaram a influência da formação de domínios, na variação da permitividade do cristal com a temperatura. Esses autores afirmam a partir do estudo de várias amostras, que o aumento da constante dielétrica em T_c é impossível de ser reproduzido, variando (este acréscimo) de 0 a 10, para as diversas experiências que realizaram.

A polarização espontânea é constante em toda a fase ferroelétrica, caindo para zero na transição⁽⁷⁾. P_s é mostrada

na figura (V-2).

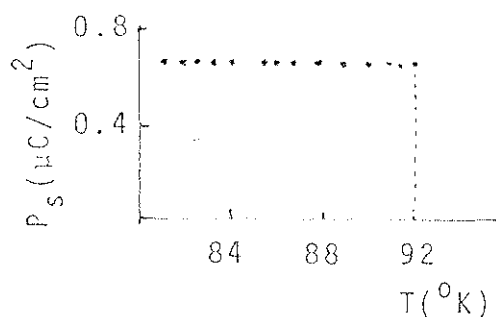


Figura V-2 : Polarização espontânea do CAS -
(da referência 7)

Em primeira aproximação, a pressão hidrostática afeta a transição de fase nos ferroelétricos impróprios (aqueles em que a polarização não é o parâmetro da transição de fase), através de sua influência nos modos não homogêneos ($K=0$), e altera o valor em ϵ na fase paraelétrica através da interação eletrostrictiva, enquanto nos ferroelétricos próprios apenas a electrostricticção pode ter um papel nos efeitos da pressão hidrostática. Glogarová et al⁽⁸⁾ estudaram os efeitos da pressão no CAS: a variação na transição de fase, e as mudanças de ϵ na fase paraelétrica, sob baixa pressão hidrostática, confirmam que a polarização não pode ser o parâmetro da transição de fase, isto é, ele é um ferroelétrico impróprio. Esse fato segue também de seu comportamento dielétrico e elástico.

A mesma conclusão vem da formulação de teoria de grupos, desenvolvida por Dvorak⁽⁹⁾, da teoria de transições de fase de Landau⁽¹⁰⁾. Dvorak mostrou que na estrutura dos langbeinitas

tes, quatro transições de fase estruturais, espacialmente homogêneas, são possíveis de ocorrer. Três delas são transições ferroelétricas impróprias, e resultam de uma instabilidade de fonon no ponto M da zona de Brillouin $(110)\pi/a$. A quarta, é muito semelhante às transições de fase estruturais em supercondutores de alta temperatura, da estrutura β -tungstênio. Ainda de (9), a transição verificada experimentalmente ($T_c \approx 95^\circ K$), corresponderia a uma das três transições impróprias em que se daria o dobramento do volume da célula unitária, e o novo grupo espacial seria C_2^2 ($P2_1$). A transição é de primeira ordem: o fenômeno crítico ocorre fora de T_c e o modo "soft" - se existir - não precisa decrescer até zero. A simetria da fase ferroelétrica não foi, ainda, determinada experimentalmente. A origem desta transição seria muito semelhante àquela do $Gd_2(MoO_4)_3$, gadolínium molybdate⁽¹¹⁾, isto é, instabilidade da rede com respeito a dois fonons "soft" degenerados, com vetor de onda no ponto M da zona de Brillouin. Abaixo de T_c , esses dois fonons se separam e aparecem no ponto Γ (0,0,0), já que o volume, da célula unitária dobra; eles se tornam ativos no espalhamento Raman e também no infravermelho, devido à interação com outros modos ativos no infravermelho, no ponto Γ . Ao contrário do que ocorre nos ferroelétricos próprios, as forças de oscilador desses modos "soft" serão fortemente dependentes da temperatura, e desaparecem na fase paraelétrica. A guisa de informação, as outras possíveis transições nos langbeinites segundo Dvorak⁽⁹⁾, seriam para as simetrias C_3^4 (trigonal), C_1^4 (monoclínico) (também impróprias com formação de sub-rede), e D_2^4 (ortorrômbico).

Ainda, no que diz respeito à explicação teórica da transição de fase no CAS, Aizu⁽¹²⁾ estabeleceu a hipótese

de que a transição ferroelétrica é causada pela instabilidade de pares de modos de vibração da rede, conjugados, triplamente degenerados. Seus vetores de onda estariam ao longo dos eixos cúbicos principais, e teriam comprimentos de onda iguais a três vezes a constante da rede (ou um comprimento tal que a condensação de cada par de ondas conjugados triplicasse o volume da célula unitária primitiva). Segundo este autor, a anomalia peculiar da constante dielétrica do cristal é extraída como um dos efeitos desse mecanismo de transição.

Franke et al⁽¹³⁾ realizaram as primeiras medidas de calor específico, entre 20 e 120°K, determinando a temperatura de transição a 91.5°K. O calor específico C_p aumenta, de 4.82 cal/mol°K, a 20.4°K, até 56.69 cal/mol°K, a 118,5°K. A 91.5°K, C_p sofre um acréscimo brusco para valores maiores que 220 cal/mol°K. O calor de transição (ΔQ) foi determinado em 217 cal/mol, e a entropia de transição $\Delta S = 2.37$ cal/mol°K. Esses autores também consideram a transição como sendo de primeira ordem.

Sabe-se que um grande número de materiais ferroelétricos contém o grupo molecular $(NH_4)^+$, e aceita-se que a dinâmica deste ion tem participação importante nas transições ferroelétricas. Esse grupo molecular, ou possui um momento de dipolo permanente (em ambas as fases, paraelétrica e ferroelétrica), ou sofre uma pequena distorção abaixo da temperatura de transição então adquirindo um momento de dipolo. De qualquer maneira, acredita-se que uma ordenação dos dipolos abaixo da transição (nos cristais que possuem este grupo), resulta numa polarização permanente no cristal, daí a importância do conhecimento de como se comportam esses ions na rede cristalina. As medidas de

EPR no $(\text{NH}_4)_2\text{Cd}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{M}_n^2 + (14)$ apenas sugeriram que os íons cádmios se situam no campo cristalino axial à temperatura ambiente. Com relação à localização dos íons $(\text{NH}_4)^+$ na rede cristalina, os estudos de PMR^(15,16,17) revelaram, para estes íons um desvio da estrutura do tipo langbeinite, e a existência de re-orientação geral dos mesmos à temperatura ambiente. Goc et al⁽¹⁷⁾, propõem que os $(\text{NH}_4)^+$ estariam situados a meio caminho entre as posições que ocupariam nos langbeinites e nas estruturas cúbicas simples; assim a estrutura do CAS seria langbeinite-distorcida. Todô e Tasuzaki⁽¹⁶⁾, mediram o tempo de relaxação (τ) proton spin-réde, a 25.85 Mc/s, desde a temperatura ambiente, até 77°K (amostra policristalina). Como τ decresce, desde 300°K até a temperatura de transição, o mecanismo de relaxação principal é atribuído a um movimento re-orientacional do $(\text{NH}_4)^+$. Em T_c , τ decresce descontinuamente, e então começa a aumentar, à medida que se diminui mais a temperatura. A variação descontínua dá uma clara evidência de uma mudança no movimento de re-orientação do $(\text{NH}_4)^+$ na transição. Ainda de acordo com a referência (16) em alguns sais de amônia ferroelétricos, o tempo de relaxação decresce descontinuamente em T_c , que está entre a temperatura ambiente e a temperatura em que τ mostra um mínimo. Naqueles sais, um decréscimo descontínuo de τ mostra uma diminuição abrupta do movimento do $(\text{NH}_4)^+$ em T_c (quando T é abaixada). No caso de CAS, o decréscimo descontínuo de τ em T_c mostra uma aceleração abrupta no movimento deste íon em T_c , (com a diminuição da temperatura). A energia de ativação correspondente à altura do potencial de obstrução, dada por esses autores seria $(2,7 \pm 0,5)$ Kcal/mole na fase paraelétrica e $(0,9 \pm 0,5)$ Kcal/mole na fase ferroelétrica. A barreira de potencial baixa na fase ferroe-

létrica é consistente como o acréscimo do movimento re-orientacional do $(\text{NH}_4)^+$ em T_c . Portanto o mecanismo de uma ordenação do $(\text{NH}_4)^+$ na fase ferroelétrica nada teria a ver com a transição de fase. A ferroeletricidade, para os autores da referência (16), resultaria de uma mudança na estrutura $[\text{Cd}_2(\text{SO}_4)_3]^{2-}$, que alteraria a altura do potencial de obstrução contra o qual o $(\text{NH}_4)^+$ executa movimento.

A espectroscopia Raman e do infravermelho, provedora ser uma ferramenta poderosa para se estudar movimentos moleculares em sólidos, e também para estimar os efeitos do campo cristalino e as distorções destes grupos quando o cristal sofre uma transição. O estudo de espalhamento Raman, à temperatura ambiente e usando a linha 2536 Å da lâmpada de mercúrio, realizado por Acharya e Narayanaman⁽¹⁸⁾, não trouxe qualquer contribuição para se compreender a participação dos ions $(\text{NH}_4)^+$ (assim como dos $(\text{SO}_4)^{2-}$) no problema da ferroeletricidade do $(\text{NH}_4)_2\text{Cd}_2(\text{SO}_4)_3$. Já o trabalho de Fawcett et al⁽¹⁹⁾, apresenta as variações que ocorrem nos espectros Raman do CAS, na região $(250 - 400) \text{ cm}^{-1}$, com a diminuição da temperatura. Como picos estreitos (atribuídos à libração desses grupos) aparecem abaixo de T_c , sugerindo a ocorrência de um fenômeno de ordem - desordem associado aos ions $(\text{NH}_4)^+$, esses autores consideram que seus modos libracionais tomam parte significativa no mecanismo de transição de fase. Abaixo de T_c , os $(\text{NH}_4)^+$ estariam librando em posições "congeladas", enquanto na fase paraelétrica seriam relativamente livres para rodar. Isto parece estar de acordo com a referência (16); apenas, em (15) os autores não considerem este o motivo da transição.

Sailer et al⁽²⁰⁾ estudaram os espectros Brillouin

do CAS, na fase paraelétrica. Não encontraram espalhamento correspondente aos modos transversais; como as medidas não foram realizadas abaixo da temperatura de transição, quaisquer possíveis anomalias elásticas não foram observadas.

Quanto às propriedades eletro-óticas e de bi-refringência, Konak et al⁽²¹⁾ apresentaram dados sobre a variação da indicatrix espontânea e o efeito eletro-ótico neste cristal. Deram ainda uma descrição fenomenológica dessas propriedades óticas, levando em conta a natureza imprópria da transição ferroelétrica.

V.3 - Espalhamento Raman Dependente da Temperatura

V.3.1 - Modos de Vibração da Célula Unitária, na Fase Cúbica CAS

Como vimos no parágrafo anterior, à temperatura ambiente, o $(\text{NH}_4)_2 \text{Cd}_2 (\text{SO}_4)_3$ é cúbico pertencendo ao grupo espacial $P2_13$, com quatro fórmulas⁽²⁾ por célula unitária (que coincide com a primitiva). Portanto, o número de átomos por célula unitária é $N = 108$. O grupo puntural é 23.

Da tabela cristalográfica⁽²³⁾ nota-se que existem 12 "sítios" do tipo b na célula primitiva, com simetria C_1 (isto é os grupos em posições gerais) e 4 "sítios" do tipo a, cuja simetria é C_3 .

Da referência (2), temos para os langbeinites, e considerando o $(\text{NH}_4)^+$ como uma unidade:

Tabela V-1 : Parâmetros para os Langbeinites (réf.2)

Átomos			Posições
4	Cd	(1)	4 (a)
4	Cd	(2)	4 (a)
4	NH ₄	(1)	4 (a)
4	NH ₄	(2)	4 (a)
12	S		12 (b)
12	O	(1)	12 (b)
12	O	(2)	12 (b)
12	O	(3)	12 (b)
12	O	(4)	12 (b)

Então, os Cd e os (NH₄) estão nos "sítios" a (e assim têm simetria C₃); os (SO₄) estão nos "sítios" b (e não têm simetria alguma).

Segundo Loudon⁽²⁴⁾ e (Apêndice A), os tensores de polarizabilidade para a simetria 23(T) são dados por:

$$\begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & a \end{pmatrix}$$

A

$$\begin{pmatrix} b & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & -2b \end{pmatrix}$$

E

$$\begin{pmatrix} \sqrt{3}b & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{3}b & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

E

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d \\ 0 & d & 0 \end{pmatrix}$$

F(x)

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & d \\ 0 & 0 & 0 \\ d & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

F(y)

$$\begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

F(z)

Na tabela V-2, mostramos a tabela de caracteres do grupo T.

Tabela V-2 : Tabela de Caracteres do Grupo T (ref. 25)

T	E	4C ₃	4C ₃	3C ₂	h=12 ; ε=exp.(2πi/3)	
A	1	1	1	1	$x^2+y^2+z^2$	x y z
E	1	ε*	ε*	1	$x^2-y^2; 2z^2-x^2-y^2$	
	1	ε	ε	1		
F	3	0	0	-1	(x,y,z); (R _x ,R _y ,R _z)	x^3, y^3, z^3

Para aplicar o método descrito em linhas gerais no apêndice B, devemos observar que existem três grupos estruturais: NH_4 (2 unidades), Cd (2 unidades) e SO_4 (3 unidades). Como são quatro moléculas $(\text{NH}_4)_2 \text{Cd}_2 (\text{SO}_4)_3$ por célula unitária, teremos 28 unidades estruturais por célula.

Resumimos na tabela (V-3), os resultados necessários para a realização da análise vibracional.

Tabela V-3: Análise Vibracional do CAS - Temperatura Ambiente

T	E	C_3^A	C_3^B	C_3^C	C_3^D	C_3^{2A}	C_3^{2B}	C_3^{2C}	C_3^{2D}	$3C_2$
$N_s(R)$ p/ NH_4	8	1	1	1	1	1	1	1	1	0
$N_s(R)$ p/ Cd	8	1	1	1	1	1	1	1	1	0
$N_s(R)$ p/ SO_4	12	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$N_s(R)$ (soma)	28	2	2	2	2	2	2	2	2	0
$N_a(R)$	108	1	1	1	1	1	1	1	1	0
$C(R)$	3	0	0	0	0	0	0	0	0	-3
$C_L(R)$	3	0	0	0	0	0	0	0	0	-3
$N_p(R)$	12	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$N_a(R)$ C(R)	324	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$N_s(R)$ C(R)	84	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$N_p(R)$ C _L (R)	36	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Deve-se notar que $N_s(R) \neq N_p(R)$, pois trata-se de um sólido iônico. No caso de $N_p(R)$ (número de grupos poliatômicos invariantes sob (R)), a contribuição vem apenas dos $(\text{SO}_4)^{2-}$, que são 12 na célula unitária, pois estão em posições gerais.

Utilizando agora a equação (1) do apêndice B:

$$n(\Gamma_K) = \frac{1}{h} \sum_R X(R) X_K(R)$$

com $h = 12$ (número total de operações de simetria)

$$X(R) = N_d(R) C(R); N_s C(R); N_p(R) C_2(R); C(R)$$

$$X_K(R) = A; E; F$$

juntamente com a tabela acima teremos:

n: número total de modos

$$n = 27A + 27E + 81F$$

número de modos de translação (incluindo acústicos T')

$$T + T' = 7A + 7E + 21F$$

número de modos Acústicos; T'

$$T' = 1F$$

número de modos de translação óticos: T

$$T = 7A + 7E + 20F$$

número de modos libração: L

$$L = 3A + 3E + 9F$$

número de modos internos n'

$$n' = n - (T + T' + L) \quad (\text{para cada espécie})$$

$$n'(A) = 17$$

$$n'(E) = 17 \quad \dots \quad n' = 17A + 17E + 51F$$

$$n'(F) = 51$$

nº de modos óticos externos (translação + rotação): n_{Ext}

$$n_{Ext} = 10A + 10E + 29F$$

Comparando agora com os tensores de polarizabilidade para a simetria T , os espectros Raman deveriam mostrar, na região de frequências externas, 20 picos para qualquer componente diagonal do tensor (tipos $A + E$) e 29 dipolares (tipo F) para qualquer componente de fora da diagonal.

V.3.2 - Preparo das Amostras

Foi adquirida da companhia Minhorst (Alemanha) uma amostra de $(\text{NH}_4)_2 \text{Cd}_2(\text{SO}_4)_3$ com aproximadamente 1 cm^3 , orientada nas direções $[110]$, $[111]$ e $[112]$. Constituiu um pequeno problema cortá-la em direções perpendiculares aos eixos principais. Isso foi conseguido reproduzindo-se as faces das quais conhecíamos as orientações, em um protótipo cúbico de isopor; com este artifício pudemos visualizar as direções em que o cristal deveria ser cortado. Os cortes foram realizados com uma serra de fio recoberto por pó de diamante. As amostras assim conseguidas foram cuidadosamente polidas com pasta de diamante até $(1/4)\mu$. As amostras que utilizamos em nossas medidas eram pequenas ($\approx 2\text{mm} \times 2\text{mm} \times 3\text{mm}$), para conseguir um melhor aproveitamento da peça, já que o cristal se estraga com relativa facilidade (ao ser descolado, ou com um decréscimo brusco da temperatura, por exemplo).

V.3.3 - Montagens Experimentais para Espalhamento Raman e Variação da Temperatura

Essas montagens não diferem daquelas apresentadas no capítulo 3 (para o estudo do cristal SrTiO_3). Para conse

guir temperaturas até 13°K , utilizamos o criostato de Hélio líquido da Air Products, mas dependendo da disponibilidade desta aparelhagem, e para medidas pouco abaixo da transição de fase do CAS, pudemos trabalhar também com o criostato para nitrogênio líquido da Oxford Co., que é mais fácil de manusear. As medidas de espalhamento Raman foram feitas sempre para espalhamento a 90° ; na maioria dos espectros, as fendas do espectrômetro foram abertas até $80 - 160 - 80$ microns, com exceção das experiências sobre a linha Rayleigh, onde fendas menores foram testadas.

V.3.4 - Resultados e Conclusões

i - Modos Externos e Transições de Fase - Antidistorciva e Ferroelétrica

Nesta secção discutiremos os modos da rede com relação às suas possíveis variações com a temperatura, no CAS. Pela primeira vez foram estudados detalhadamente, e como função da temperatura, os espectros Raman para as diversas polarizações, e por isso procuramos relacionar nossos resultados com aqueles obtidos anteriormente, por outras técnicas, e também com as hipóteses levantadas sobre a transição ferroelétrica neste cristal.

Inicialmente apresentaremos um apanhado dos diversos espectros. Quanto aos elementos da diagonal do tensor de polarizabilidade, estão representados nas figuras (V.3) (X X), (V.4) (Y Y) e (V.5) (Z Z), para as temperaturas mais significativas. Os elementos de fora da diagonal (também para temperaturas especificadas nas figuras), são apresentadas nas figuras (V.6) (X Y),

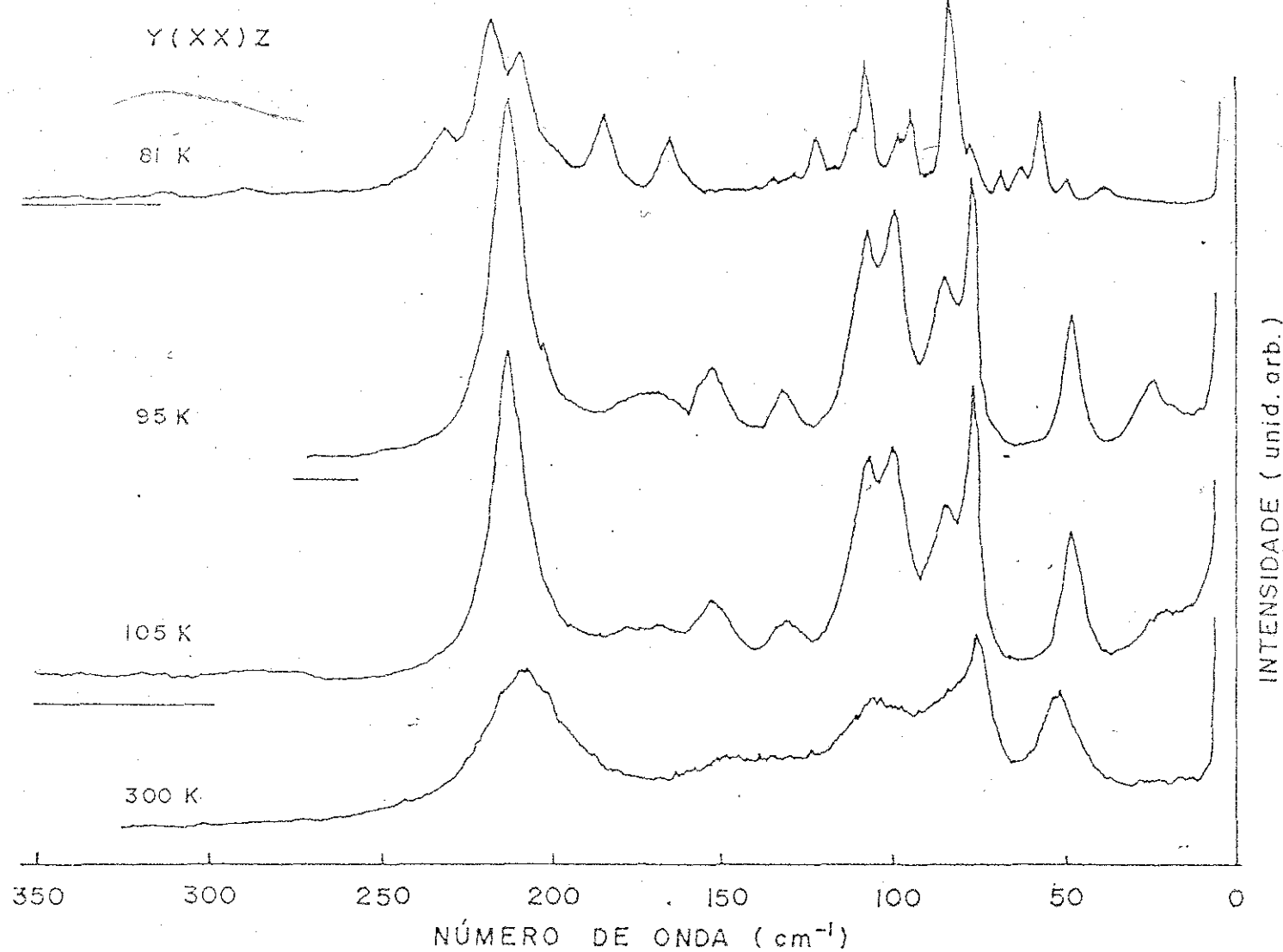


Figura V-3 : Espectros Raman para a configuração Y(XX)Z , do CAS, para diversas temperaturas (modos externos)

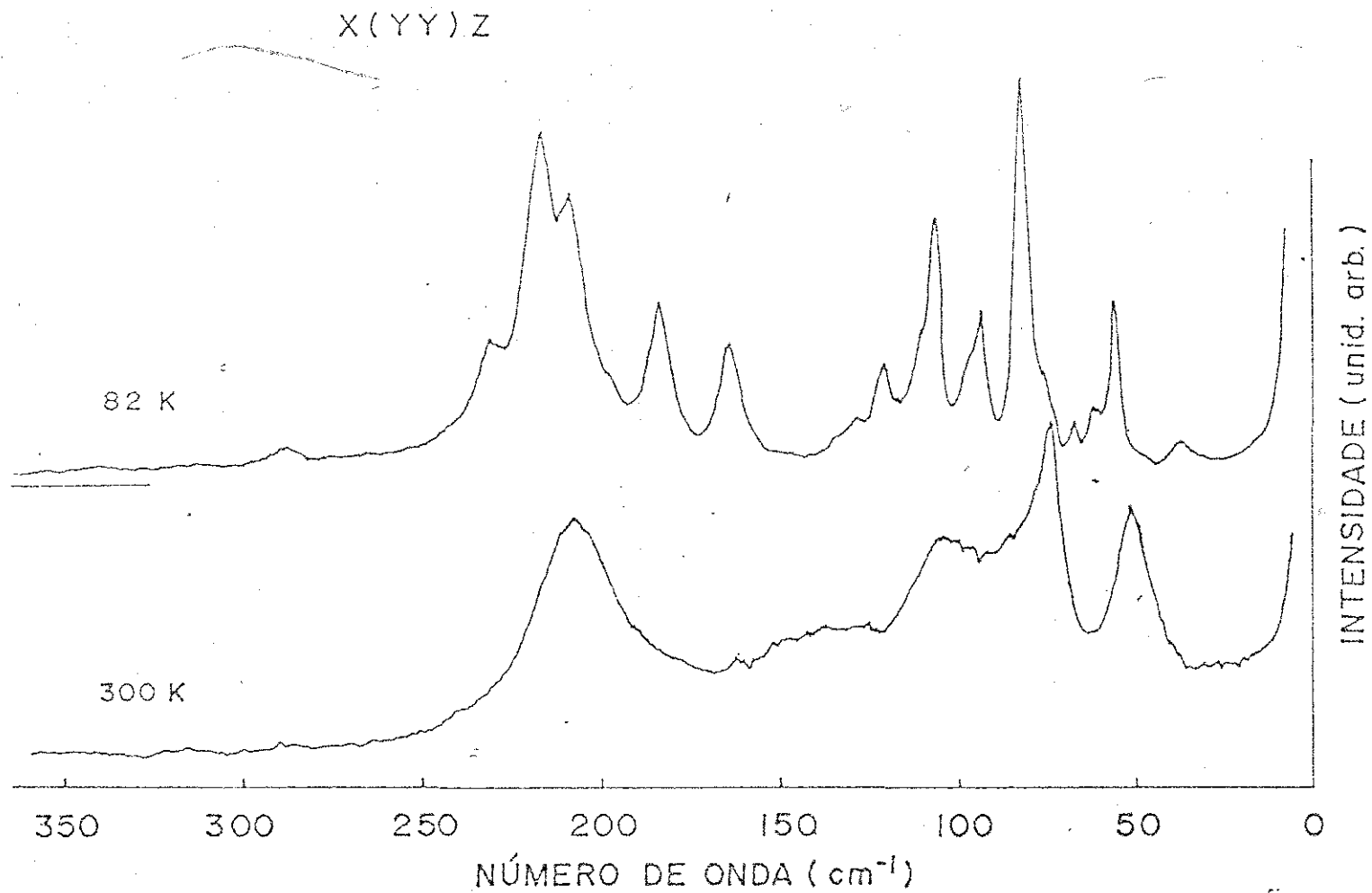


Figura V-4 : Espectros Raman do CAS, para a configuração $X(Y\bar{Y})Z$ - modos externos - para as temperaturas 300 K e 82 K

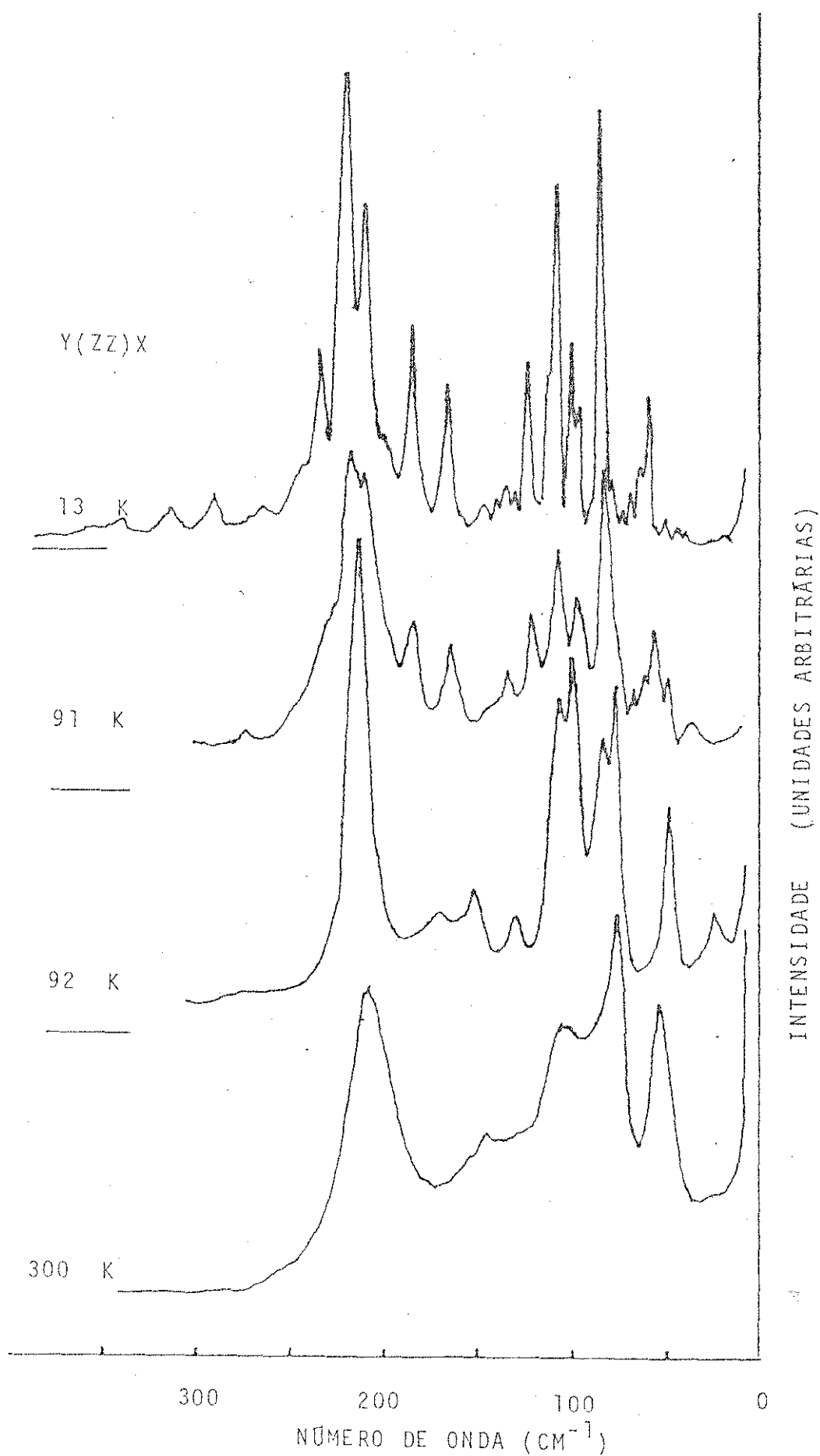


Figura V-5 : Espectros Raman do CAS, para a configuração Y(ZZ)X - modos externos - para diversas temperaturas

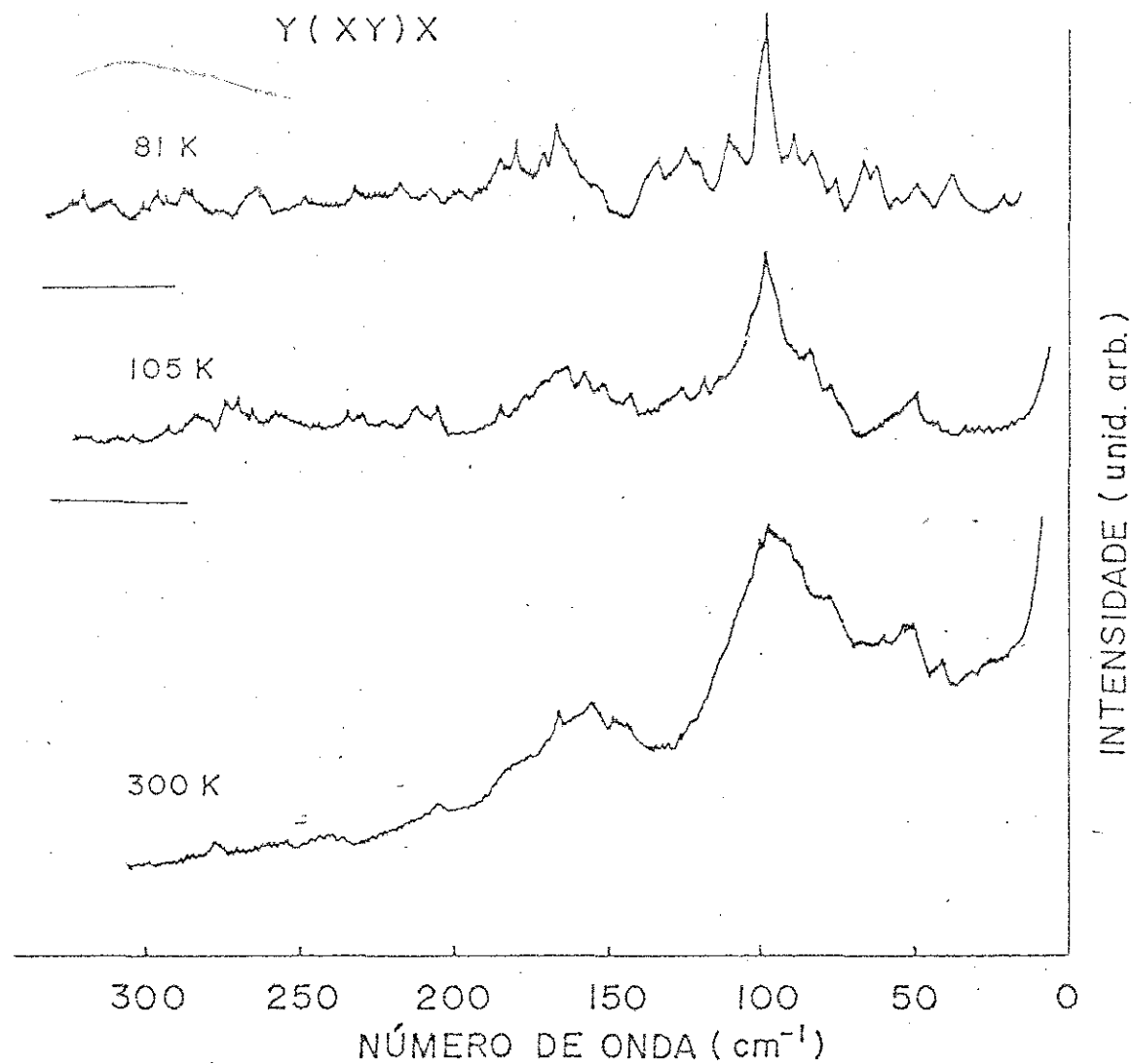


Figura V-6 : Espectros Raman do CAS, para a configuração $Y(XY)X$ - modos externos para as temperaturas 300 K, 105 K e 81 K

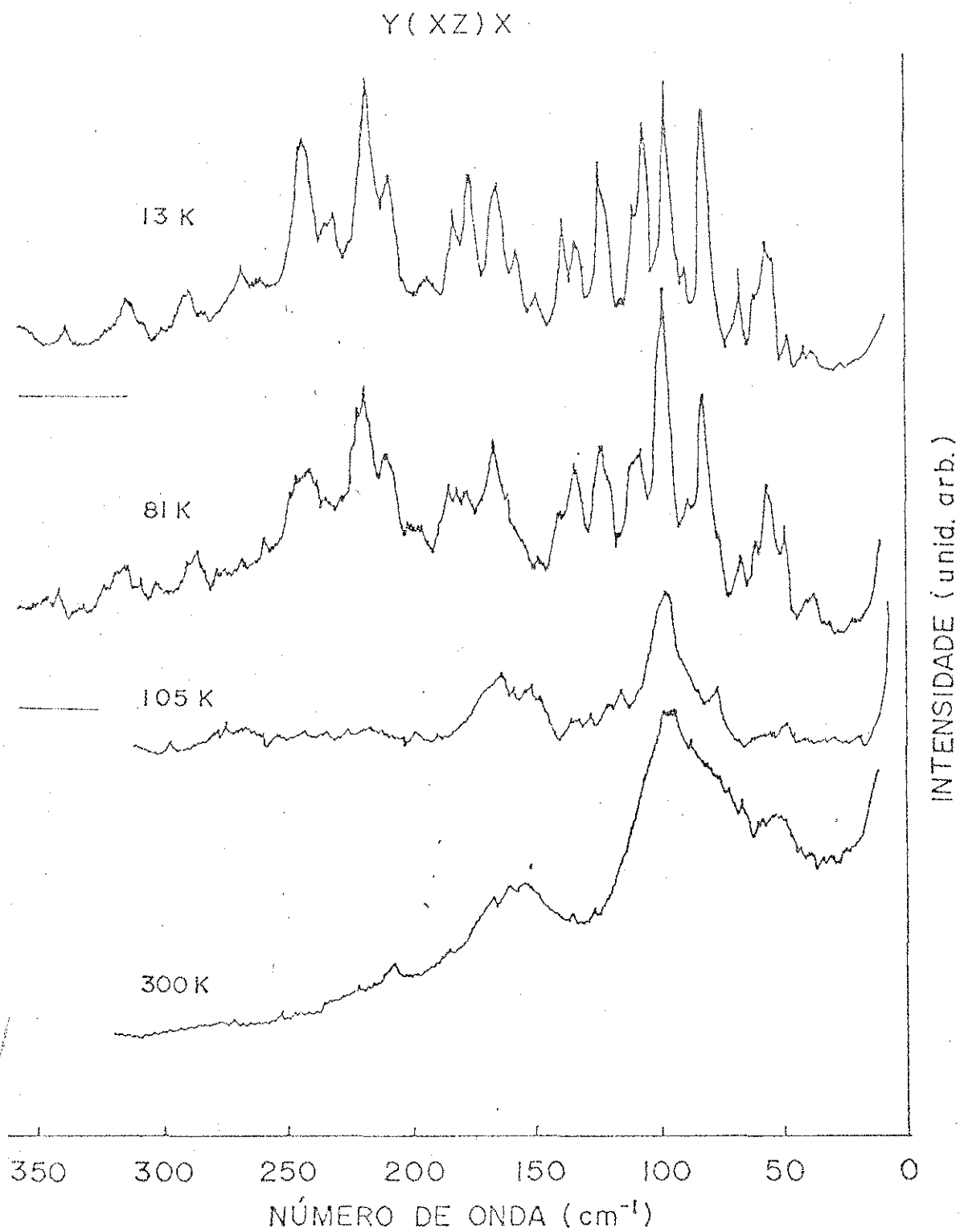


Figura V-7 : Espectros Raman do CAS para a configuração $Y(XZ)X$ - modos externos - para diversas temperaturas.

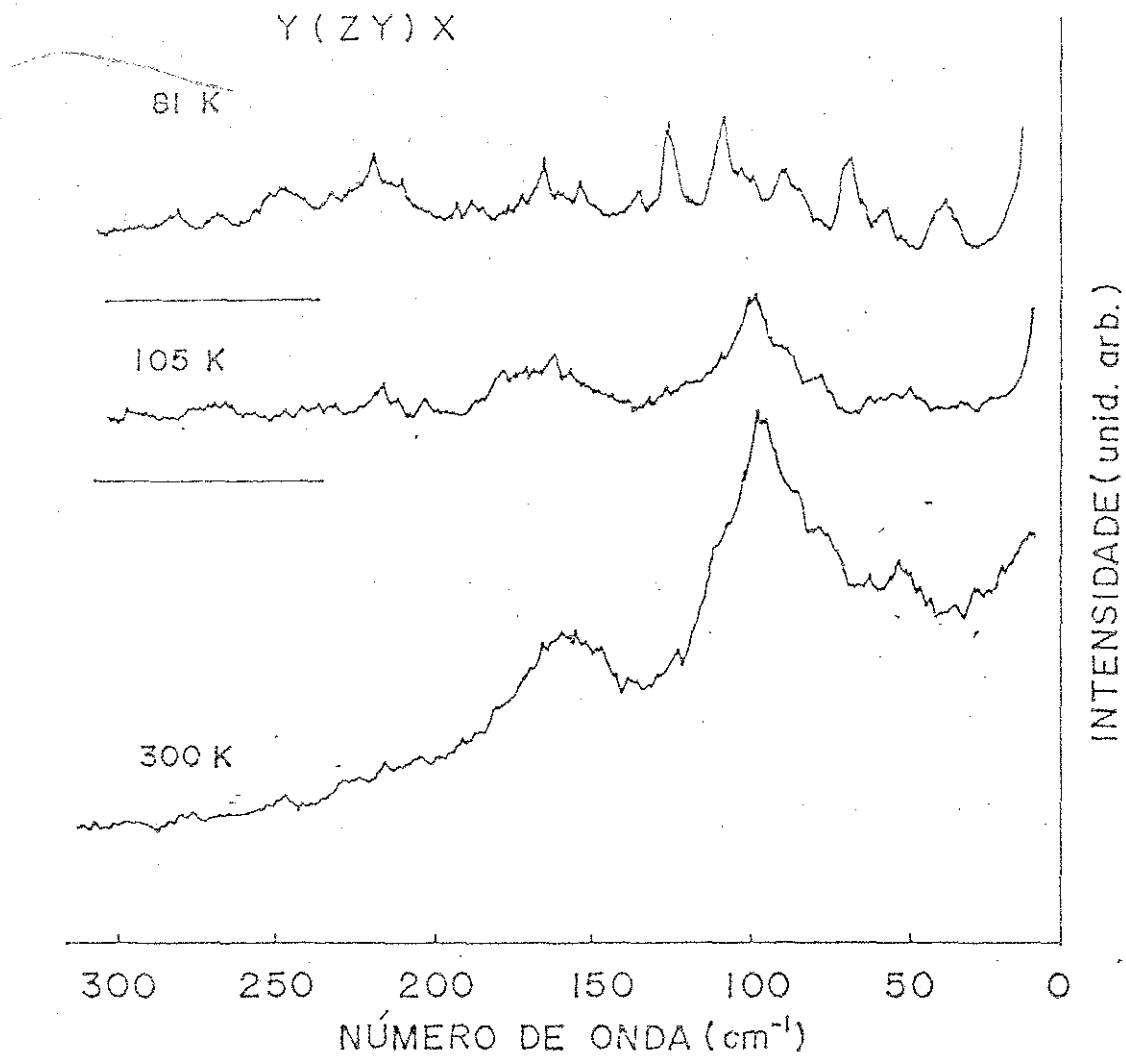


Figura V-8 : Espectros Raman do CAS, para a configuração $Y(ZY)X$ - modos externos - para diversas temperaturas

(V.7)(X Z) e (V.8)(Z Y). Para maior facilidade, relacionamos as frequências dos modos externos, como função da temperatura, nas tabelas (V.4)(Z Z) e V.5 (X Y, X Z, ZY). Nessas tabelas constam as intensidades relativas das frequências, bem como as atribuições dos modos, quando realizadas.

Referindo-nos à temperatura ambiente, os cálculos de teoria de grupos que apresentamos anteriormente (secção V.3.1), previram 20 picos de fonons (A+E) na região de frequências externas dos elementos da diagonal do tensor de polarizabilidade; observamos porém, apenas 5 modos na região de frequências abaixo de 250 cm^{-1} . Da mesma forma a teoria de grupos prediz 29 modos dipolares (espécie F), para os elementos de fora da diagonal; entretanto, observamos picos largos, difíceis de serem distinguidos naquela região de frequências.

Não existem mudanças significativas nas posições dos modos de baixas frequências, com exceção de um pico a $51,2\text{ cm}^{-1}$ no espectro Z Z ($T = 300^{\circ}\text{K}$), que decresce para $48,8\text{ cm}^{-1}$ (92°K). Passando pela transição a frequência deste pico não muda mais; contudo, sua intensidade cai drasticamente, tendo já desaparecido a 81°K . Como vimos na secção (V.2.2), a constante dielétrica deste cristal também não apresenta anomalia.

A primeira conclusão importante a que a observação desses espectros Raman nos conduz, é que a transição de fase ferroelétrica ocorre a $(91,5 \pm 0,5)^{\circ}\text{K}$, e não a 95°K como relatado anteriormente⁽⁶⁾. Por exemplo, na figura (V.5), são notáveis as diferenças dos espectros $Y(Z Z)X$ a 92°K (fase paraelétrica) e 91°K (fase ferroelétrica). É interessante notar, ainda, que foi impossível controlar a temperatura entre 92°K e

Tabela (V-4) Frequência dos Modos Externos (ZZ) em Função da
Temperatura
 300°K : 3×10^{-10} ; demaiss, 1×10^{-10}
 o = ombro; L = largo

300°K	92°K	90.5°K	81°K	13°K
		9	14	17.4
		11.5		
	24.3 (5.3)	36.6 (3.7)	39.0 (3.5)	30.6
				39.0 (0.9)
				43.3 (1.2)
51.2(15.9)	48.8(10.0)	49.0 (5)	-	-
			50.0 (5.4)	49.9 (1.6)
		56.9 (7.1)	57.3 (8.8)	53.0 (7)
		62.5 (5)	63.4 (5.3)	63.3 (3.8)
		68.5 (4.5)	68.9 (5.2)	68.2 (2.8)
				73.7 (1.9)
75.6(20)	78.0(15.6)	78.0(7.1-o)	78.6 (8.o)	78.6 (3.2)
	84.9(13.1)	83.6(14.6)	85.3 (18.5)	84.7(19.8)
				96.3 (6.6)
103.0(15)	100.0(16.8)	98.7(8.7)	100.0 (10.0)	99.9 (9.4)
	108.7(14.8)	109.1(10.8)	110.0 (13.4)	108.5(16.7)
				112.1 (8.o)
		123.1(7.9)	124.3 (9.2)	124.0 (8.6)
	132.8(5.2)	136.5 (5.3)	137.1 (5.8)	136.5 (3)
142.6(10.o)				142.6 (2.3)
				143.8 (2.8)
				148.7 (2.2)
	155.4(6.3)			
	174.3(5.2,L)	167.0 (6.5)	168.2 (7.5)	167.6 (7.7)
		187.7 (7.5)	187.1 (9.0)	186.5(10.2)
				202.0 (5)
207.3(16.8)				
		212.1(14.2)	210.0 (17.8)	212.1(15.5)
	216.1(22.2)			
		220.6(15.1)	221.2 (19.8)	221.8(21.5)
			234.6(9.3)	237.0 (9.2)
				245.0(3.9,o)
				267.0 (2)
			290.2 (2.7)	293.8(2.6)
			315.4 (2.9)	318.2(2.1)
				337.1(1.5)
			350.0	

} liberação
 $(\text{NH}_4)^+$

Tabela (V-5) Frequências dos Modos Externos - Elementos de Fora da Diagonal - como

Função da Temperatura

(Z Y)		(Z X)		(Z Y)		
105°K (1x10 ⁻¹⁰)	81°K (0,3x10 ⁻¹⁰)	105°K	81°K	13°K	105°K	81°K
	36.8(2.8)		14.2 39.6(3.6)	40.2 (1.3)		39 (3)
				43.8 (1.6)		
50(0.8-L)	51.0(1.9)	49.3(3-L)	50.0(5.0)	50.0 (1.8)	51(3,1-1)	50 (2.7)
	58.7(2.5)		57.3(7.3)	57.3 (4.5-0)		
				59.7 (5.0)		63.4(3.2)
	64.0(2.8-0)		62.7(5.5)	64.6 (3.2)		68.2(3.3)
	68.2(3.9)		69.5(5.0)	71.0 (4.2)		76.8(3.0)
	77.4(2.4)	81 (4)	84.1(10)	85.3 (9.5)		84.1(3.6)
	86.5(3.7-1)		90.8(6.9)	91.4 (4.2)		85.9(4)
99(1.8-1)	100 (3.8-1)	100.5(7.3)	100.5(13.5)	98.7(10.4)	99(7-1)	99.3(7.5)
	109.7(5)		110.0(8.5)	108.5(9)		112.1(4)
			115.2(8.6)	114.6(6.2)		
		118.2(4)		117.6 (3)		
	128.0(5)			126.2 (7,7)		126.1(3.9)
	137.0(3)	135.3(3)	137.1(8.1)	135.3 (5,2)		136.5(3.3)
				141.6 (5.8)		
	154.8(3.3)			151.8 (3.3)		
166.4(1-L)	167 (4)	163.9(45-L)		163.4(38-L)		169.7(4.5)
			170 (8.7)	168.2 (6.9)		180.0(4)
			180 (7)	179.2 (7.4)		
			201 (6-L)	197.5(4-L)		
			213.3(8.5)	211.5(7.3)		
	221.8(4.1)		223 (10.7)	221.9(10.5)		
				236.5(6)		
	257.8(3.1-L)			248 (8.5)		
			280.3(8)	273.7(4.4)	280.0(2.4-L)	
			292.5(5)	296.2(3,4-L)		
			321.8(4,8)	320.6(3,2-L)		
				364.5(2.4-L)		

 Libração
 (NH₄)⁺

91°K (fizemos inúmeras tentativas), apesar de, em outras regiões termos conseguido a estabilização da temperatura em até menos que 0,5 °K por longos intervalos de tempo.

Transição Antidistorciva

A medida que o cristal é resfriado, a linha Rayleigh começa a se alargar. Pode-se verificar da figura (V.9), que a 144°K existe um "ombro" pronunciado nesta linha. Diminuindo mais a temperatura, começa a resolver-se um novo modo que a 112°K já está perfeitamente observável; nota-se que este pico está se deslocando para a região de altas frequências à medida que a temperatura decresce. A 92°K, seu valor é de 24.3 cm^{-1} . O gráfico $\omega^2 \times T$ para esta linha, (para temperaturas maiores que 92°K, já que aí ela sofre uma descontinuidade) está sendo mostrado na figura (V.10). Apresenta praticamente uma linha reta, que, quando extrapolada, corta o eixo T em $\approx 162^\circ\text{K}$. Nossa explicação para este fenômeno é a seguinte: a $\approx 162^\circ\text{K}$, o cristal $(\text{NH}_4)_2\text{Cd}_2(\text{SO}_4)_3$, sofre uma transição antidistorciva, em que um modo "soft" do canto da zona de Brillouin passa para o centro da zona, tornando-se ativo no espalhamento Raman; agora a célula unitária seria o dobro daquela à temperatura ambiente. Esta transição é do mesmo tipo que a transição que ocorre a 111°K no SrTiO_3 . Lembramos que, naquele caso, os modos resultantes do modo "soft" do canto da zona de Brillouin, deslocam-se para a região de frequências altas, com a diminuição da temperatura.

Como no caso da transição antidistorciva do SrTiO_3 , medidas da constante dielétrica, não mostram qualquer anomalia em torno de $\approx 162^\circ\text{K}$, motivo pelo qual a transição não

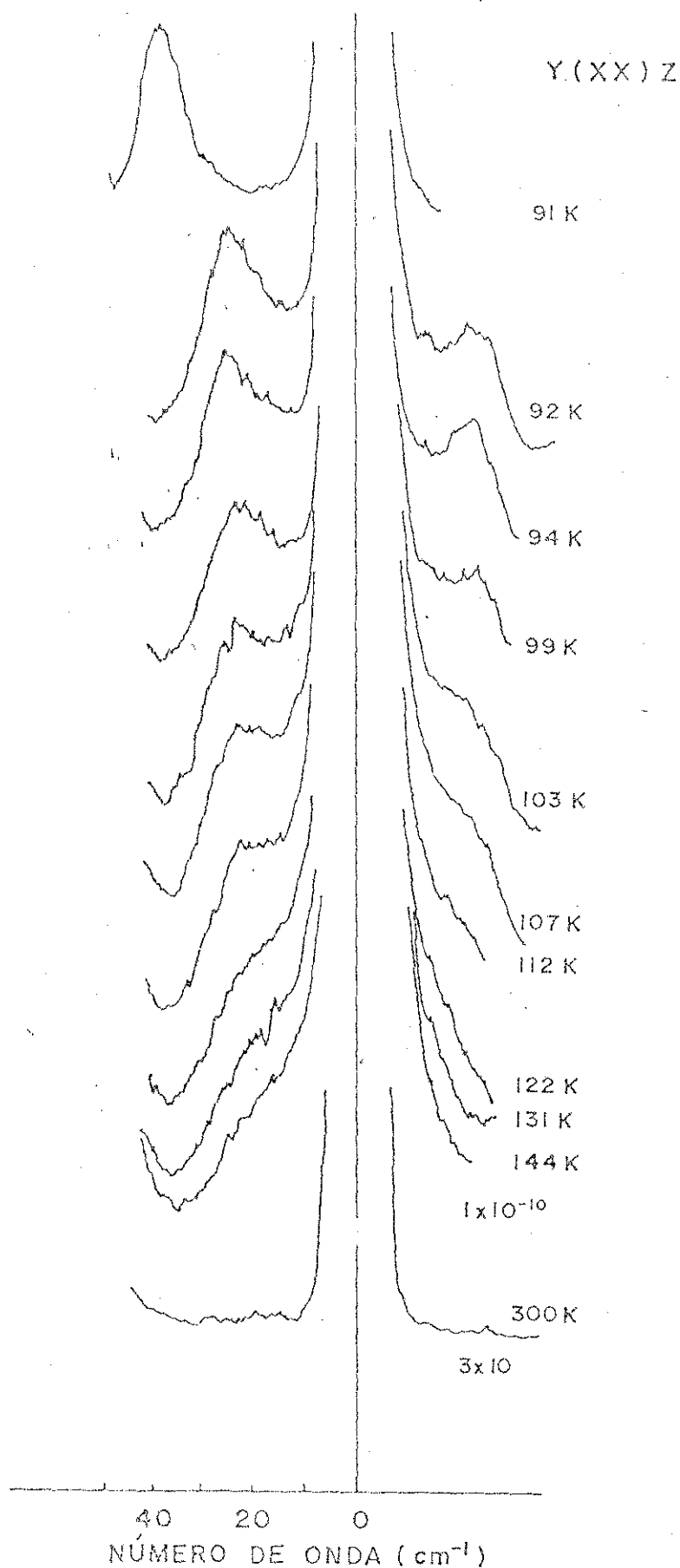


Figura V-9 : Espectros Raman do CAS, configuração Y(XX)Z, para frequências próximas da linha excitadora, mostrando a variação do modo de menor frequência com a temperatura - transição antidistorciva.

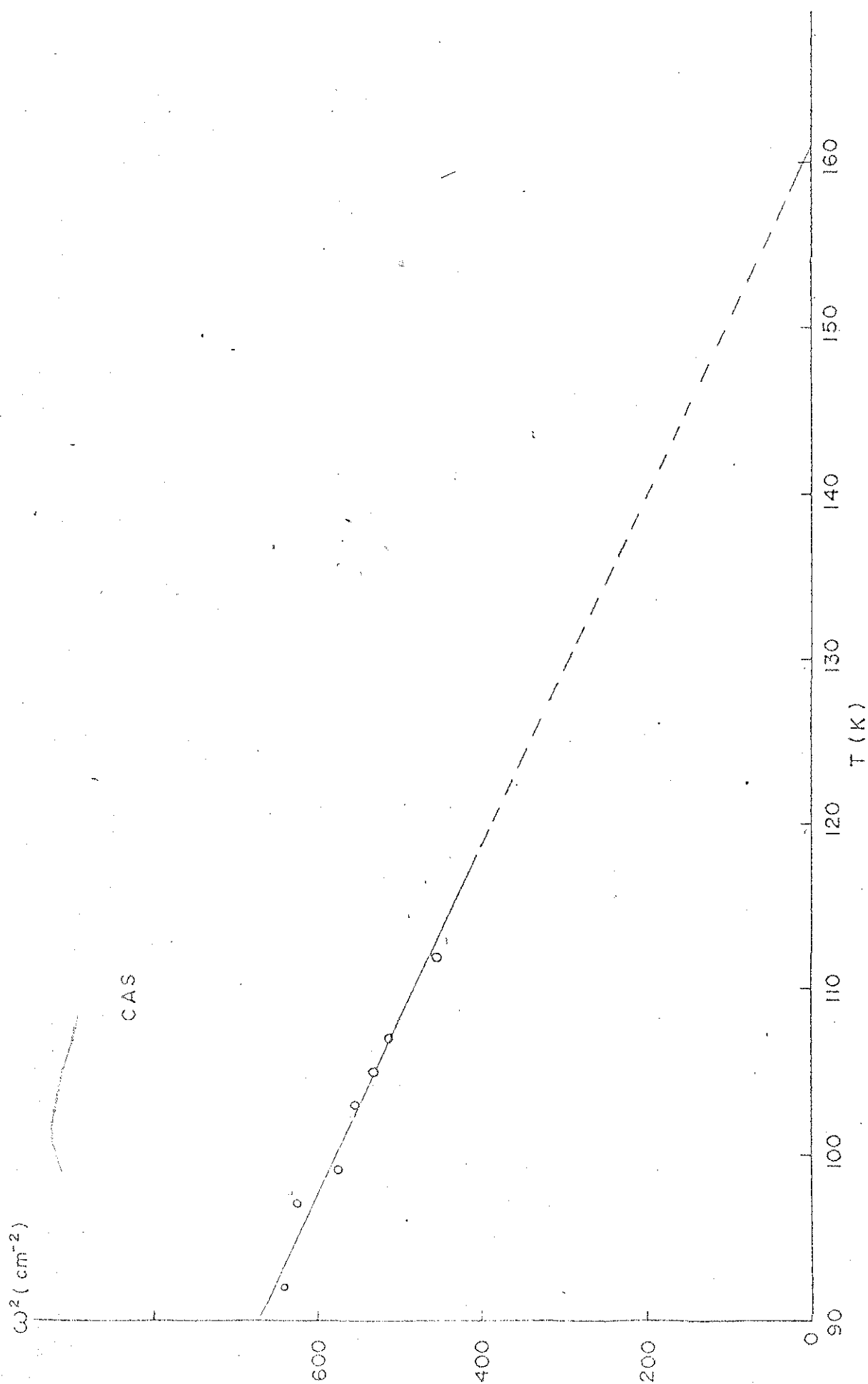


Figura V-10: ω^2 vs T , para o modo "soft" responsável pela transição antidistorciva do CAS

foi descoberta anteriormente. Uma vez que não foram feitas medi-
das de espalhamento de neutrons, não temos condições de saber de
que ponto da zona de Brillouin (M,R) origina-se o modo "soft" que
observamos com simetria A (não polar). Usando minimização de
energia, Dvorak afirmou que seria possível ocorrer o "amolecimen-
to" de um fonon do ponto M.

Quanto à simetria desta nova fase que descobri-
mos, uma análise dos espectros para as diferentes polarizações in-
dica que esta seria D_2 , que é uma das transições possíveis do gru-
po T. Os tensores de Espalhamento Raman e representações irreduti-
veis para o grupo D_2 são:

$$\begin{array}{cccc}
 \begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} 0 & 0 & e \\ 0 & 0 & 0 \\ e & 0 & 0 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & f \\ 0 & f & 0 \end{bmatrix} \\
 A & B_1(z) & B_2(y) & B_3(x)
 \end{array}$$

Por exemplo, podemos observar da figura (V-3),
que o número de modos com frequências abaixo de 250 cm^{-1} é cin-
co a 300°K , e dez a 105°K , o que indica que a célula unitária pa-
ra $92 \lesssim T \lesssim 162^\circ\text{K}$ é duas vezes aquela da fase de simetria T.

Quando ocorre a transição ferroelétrica (a 91.5K),
o modo "soft" a que estamos nos referindo, sofre uma descontinui-
dade em frequência, mudando de $\approx 24 \text{ cm}^{-1}$ (92°K) para 37 cm^{-1}
(91°K), e passa a ser observado em todas as polarizações, sen-
do agora um modo polar. Sua forma de linha (agora bem visível, pe-
la considerável separação da linha Rayleigh) permite pensar-se
em dois fonons, com frequências muito próximas. Diminuindo mais
a temperatura, o mesmo pico continua a aumentar em frequência, e
a $\approx 33^\circ\text{K}$, pudemos observar duas frequências, a 39°K e 43°K .

Transição Ferroelétrica Imprópria

A transição a 91.5°K é do tipo ferroelétrica imprópria. Como vimos no capítulo II essa transição é provocada por um modo "soft" cujo vetor de onda não está no ponto Γ da zona de Brillouin, e que não é polar: este modo pode se acoplar (direta ou indiretamente) a um modo polar do centro da zona e através da condensação, induzir uma pequena polarização, de modo indireto.

Dvorak⁽⁹⁾ comparou essa transição com aquela do $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$, que seria, por sua vez, idêntica à transição do $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3$, no qual foi estudado espalhamento de neutrons⁽²⁶⁾. Neste cristal um modo do ponto M, duplamente degenerado "soft", passa para Γ na transição. A transição ocorre a 159°C , mas o "amolecimento" completo se daria a 149°C ($T_0 = 149^{\circ}\text{C}$ e $T_c = 159^{\circ}\text{C}$ → transição de primeira ordem). O modo duplamente degenerado (fase paraelétrica) separa-se em dois modos A_1 do centro da zona (fase ferroelétrica). Ocorreria o processo esquematizado na figura:

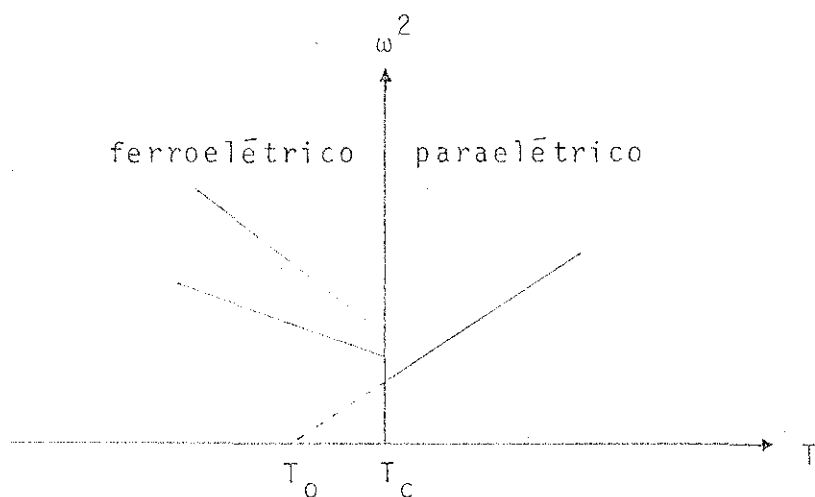


Figura V.11: Esquema do fonon "soft" responsável pela transição imprópria de primeira ordem (da referência 26).

Segundo Petzelt e Dyorak^(27,28), esses modos para $T < T_c$ são extremamente fracos no GMO; daí a inexistência de anomalia na constante dielétrica "grampeada", em T_c .

Nossos espectros para $T < 91^\circ\text{K}$ permitem observar dois modos de baixas frequências (ω_1 e ω_2), pouco intensos, que se deslocam para a região de frequências maiores, à medida que a temperatura é abaixada. Puderam ser vistos alguns poucos espectros nas polarizações XX, YY, ZZ e XZ. Alguns dos espectros nesta região, após a transição foram colocados na figura (V-12), para algumas temperaturas. Traçando os gráficos (ω_1^2 vs T) e ω_2^2 vs T, figura (V-13), obtêm-se comportamento semelhante ao esquema da figura (V-10). Infelizmente, não foi realizado o estudo do espalhamento de nêutrons no CAS, mas podemos inferir do espalhamento Raman que ocorreu novo dobramento da célula, desta vez como previsto por Dyorak⁽⁹⁾: um modo "soft" duplamente degenerado do ponto M, passando para o ponto I', provocaria a transição ferroelétrica.

A transição é de primeira ordem, e por isso, o modo "soft" não vai para zero. Ainda mais, o fato da transição ser de primeira ordem mostra o porquê da descontinuidade na variação da frequência do modo "soft", que provoca a transição de 162°K .

A simetria da nova fase seria C_2 , e através de nossos espectros podemos ter evidência desse fato. Os tensores Raman para a simetria C_2 são dados abaixo:

$$\begin{bmatrix} a & 0 & d \\ 0 & b & 0 \\ d & 0 & c \end{bmatrix}$$

A(y)

$$\begin{bmatrix} 0 & e & 0 \\ e & 0 & f \\ 0 & f & 0 \end{bmatrix}$$

B(x,z)

Até a transição a $91,5^\circ\text{K}$, não é observada pola

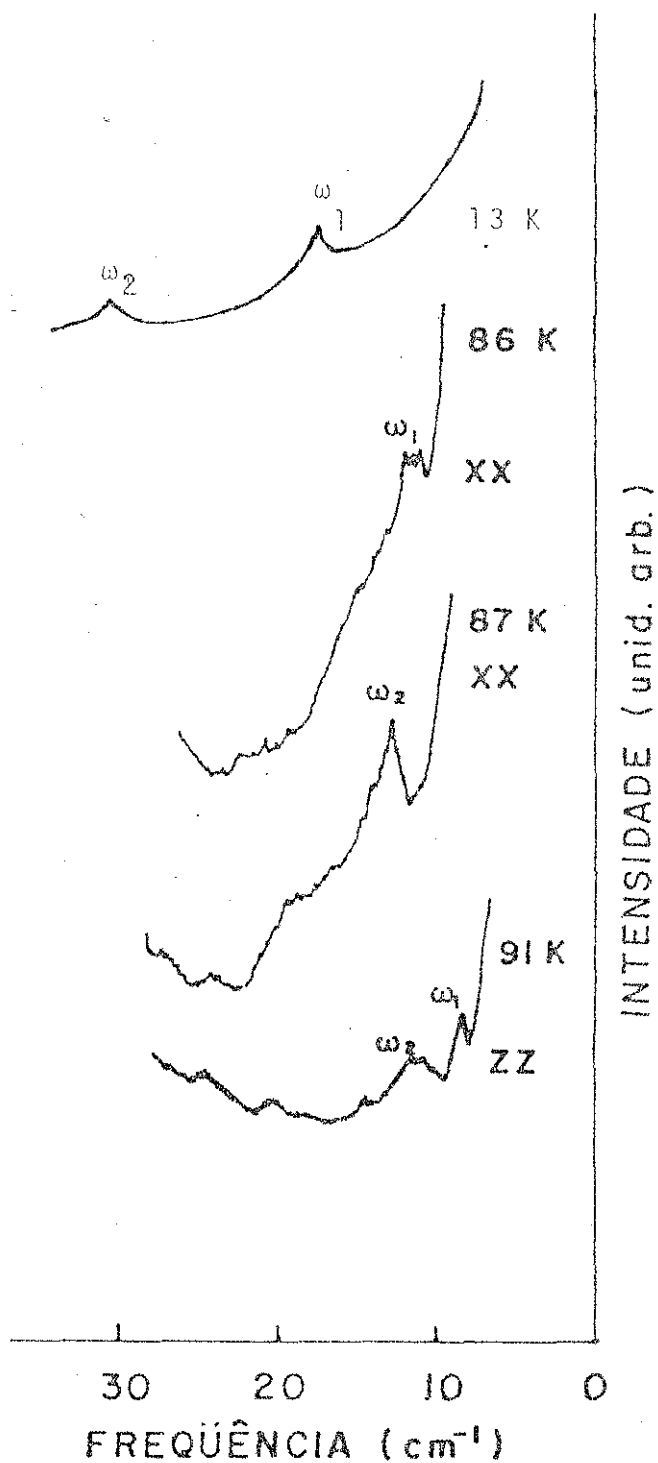


Figura V-12 : Espectros Raman dos modos (ω_1 e ω_2), relacionados com a transição ferroelétrica imprópria do CAS

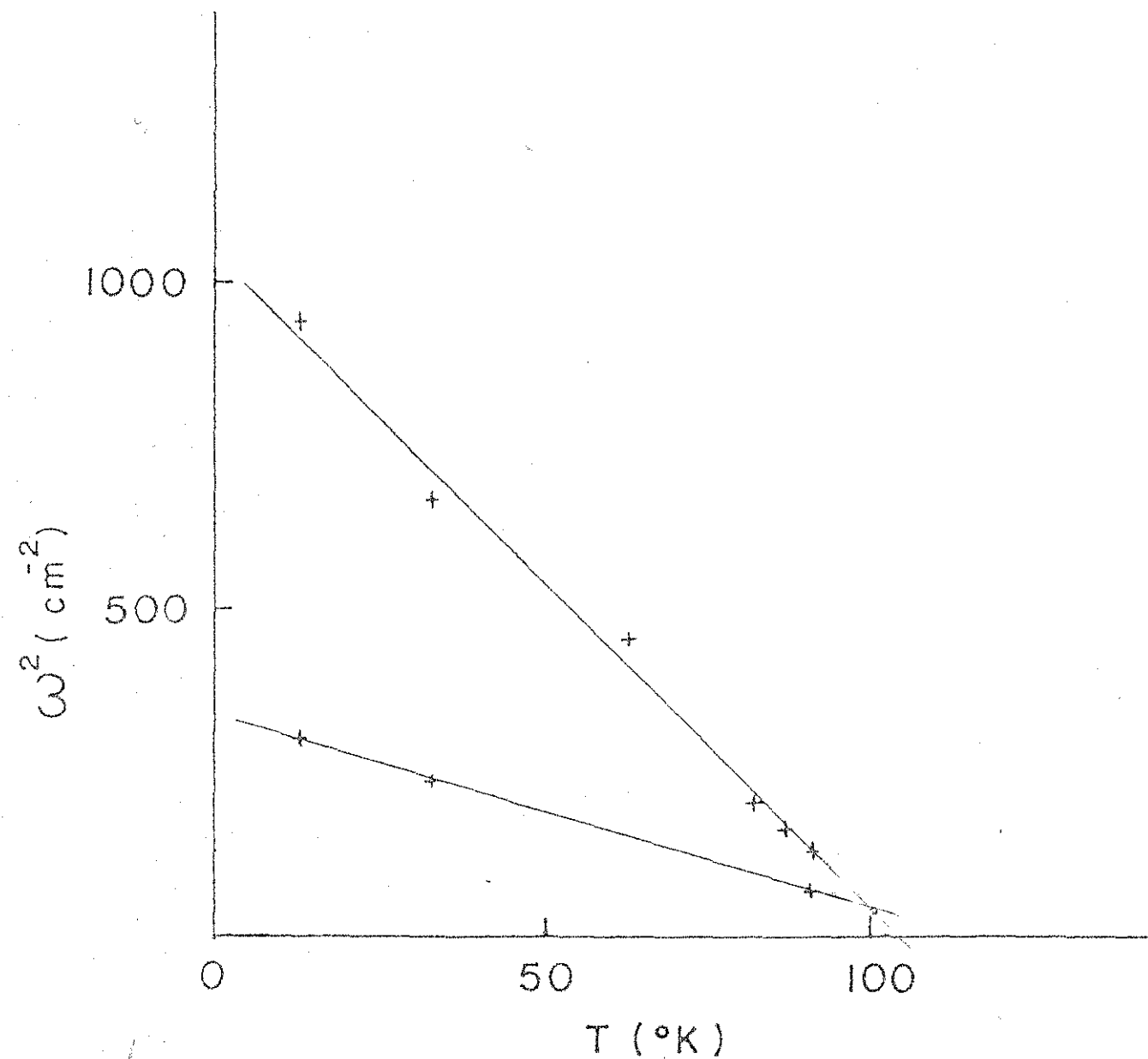


Figura V-13 : ω_1^2 vs T e ω_2^2 vs T :
a transição ferroelétrica imprópria do CAS

rização espontânea no CAS⁽⁷⁾. Essa polarização aparece bruscamente em T_c , conforme a figura V.2. Este comportamento não ocorre nos demais ferroelétricos, em que P_s sofre um decréscimo contínuo com T , na fase ferroelétrica, até desaparecer em T_c .

ii- A molécula NH_4^+ e a transição

Uma molécula tetragonal como o $(\text{NH}_4)^+$ pode rodar em torno de um dos três eixos de ordem três. O modo rotacional pode ter três valores, correspondentes às três componentes do elipsóide do momento de inércia. Na fase paraelétrica, não observamos modos de libração do $(\text{NH}_4)^+$, o que está de acordo com outros autores (18,19). Abaixo da transição (pode-se verificar já em torno de 80°K), aparecem frequências que podem ser associadas ao movimento de libração desses íons, a 290, 316 e 350 cm^{-1} ; estas frequências tornam-se mais perceptíveis com o decréscimo da temperatura. Isso indica que estaria havendo uma alteração do potencial de obstrução contra o qual o $(\text{NH}_4)^+$ se movimenta. Segundo a referência (16) isso resulta de uma mudança na estrutura $[\text{Cd}_2(\text{SO}_4)_3]^{2-}$.

Como vimos, de medidas de PMR⁽¹⁶⁾ foi prevista uma aceleração abrupta no movimento do íon NH_4^+ em T_c . Isto pode justificar um alargamento da linha Rayleigh na região de temperaturas próximas de T_c .

iii- Os modos internos do CAS

- Os modos do $(\text{NH}_4)^+$

No estado livre, o íon $(\text{NH}_4)^+$ possui simetria tetraédrica⁽²⁹⁾, e das nove vibrações temos dois modos triplamente degenerados $\nu_3(T)$ e $\nu_4(T)$, um modo duplamente degenerado $\nu_2(E)$ e um modo não degenerado e totalmente simétrico $\nu_1(A)$. Todos os modos são ativos no espalhamento Raman e apenas os modos ν_3 e ν_4 são ativos no infravermelho. Na rede cristalina, o íon não pode reter sua simetria tetraédrica; no $(\text{NH}_4)_2\text{Cd}_2(\text{SO}_4)_3$, o $(\text{NH}_4)^+$

pode possuir uma simetria C_{3v} ou $C_s^{(18)}$. Se tiver simetria C_{3v} , os modos triplamente degenerados deveriam se separar, dando nascimento a um modo duplamente degenerado e a um não degenerado.

De acordo com Herzberg (29) as frequências fundamentais da molécula livre são:

Tabela V-6: Modos fundamentais do $(NH_4)^+$ (29).

$\nu_1 = 3033$	cm^{-1} ("stretching" simétrico)
$\nu_2 = 1685$	cm^{-1} ("bending" antissimétrico)
$\nu_3 = 3134$	cm^{-1} ("stretching" antissimétrico)
$\nu_4 = 1397$	cm^{-1} ("bending" simétrico)

Com relação à frequência de rotação, (ν_6 , que discutimos no parágrafo anterior), Wagner e Hornig⁽³⁰⁾ mostraram que este modo pode combinar-se com os modos ν_2 ou ν_4 , dando nascimento a bandas de combinação ($\nu_2 + \nu_6$) e ($\nu_4 + \nu_6$). Assim, no cristal, se existir rotação obstruída, podemos esperar ainda bandas ao redor de 1700 e 2000 cm^{-1} , já que a libração está na região de 300 cm^{-1} .

- Os modos do $(SO_4)^{2-}$

No estado livre, o ion $(SO_4)^{2-}$ também apresenta simetria tetraédrica (29), e temos modos triplamente degenerados $\nu_3(T)$ e $\nu_4(T)$, um modo duplamente degenerado: $\nu_2(E)$ e o modo não degenerado totalmente simétrico $\nu_1(A)$.

Ainda de acordo com (29) são as seguintes as fre

quências das vibrações fundamentais do $(\text{SO}_4)^{2-}$:

Tabela V-7: modos fundamentais do $(\text{SO}_4)^{2-}$ (ref.29)

$$\nu_1 = 981 \text{ cm}^{-1} \quad -(\text{"stretching" simétrico})$$

$$\nu_2 = 451 \text{ cm}^{-1} \quad -(\text{"bending" simétrico})$$

$$\nu_3 = 1104 \text{ cm}^{-1} \quad -(\text{"stretching" antissimétrico})$$

$$\nu_4 = 613 \text{ cm}^{-1} \quad -(\text{"bending" antissimétrico})$$

- Atribuições dos modos internos do cristal CAS

Nas figuras (V-14), (V-15), (V-16), (V-17), apresentamos os modos internos a 300°K , imediatamente acima (105°K), e abaixo (81°K) da transição de fase ferroelétrica (a figura (V-15) não mostra $T = 300^\circ\text{K}$). As figuras foram feitas apenas para a polarização XX. Os demais elementos da diagonal são bastante similares, assim como os elementos de fora da diagonal do tensor de polarizabilidade.

Nas tabelas (V-8) e (V-9), relacionamos as frequências e respectivas intensidades relativas para as três temperaturas. Nestas tabelas, estão também classificadas as frequências pela comparação com aquelas dos ions livres.

É de se notar que as frequências sofrem separações com o resfriamento da amostra até $\sim 105^\circ\text{K}$; fica ainda claro das figuras e tabelas que essas separações multiplicam-se quando ocorre a transição de fase, em virtude da diminuição da simetria. As frequências do $(\text{SO}_4)^{2-}$ separam-se mais que aquelas do $(\text{NH}_4)^+$.

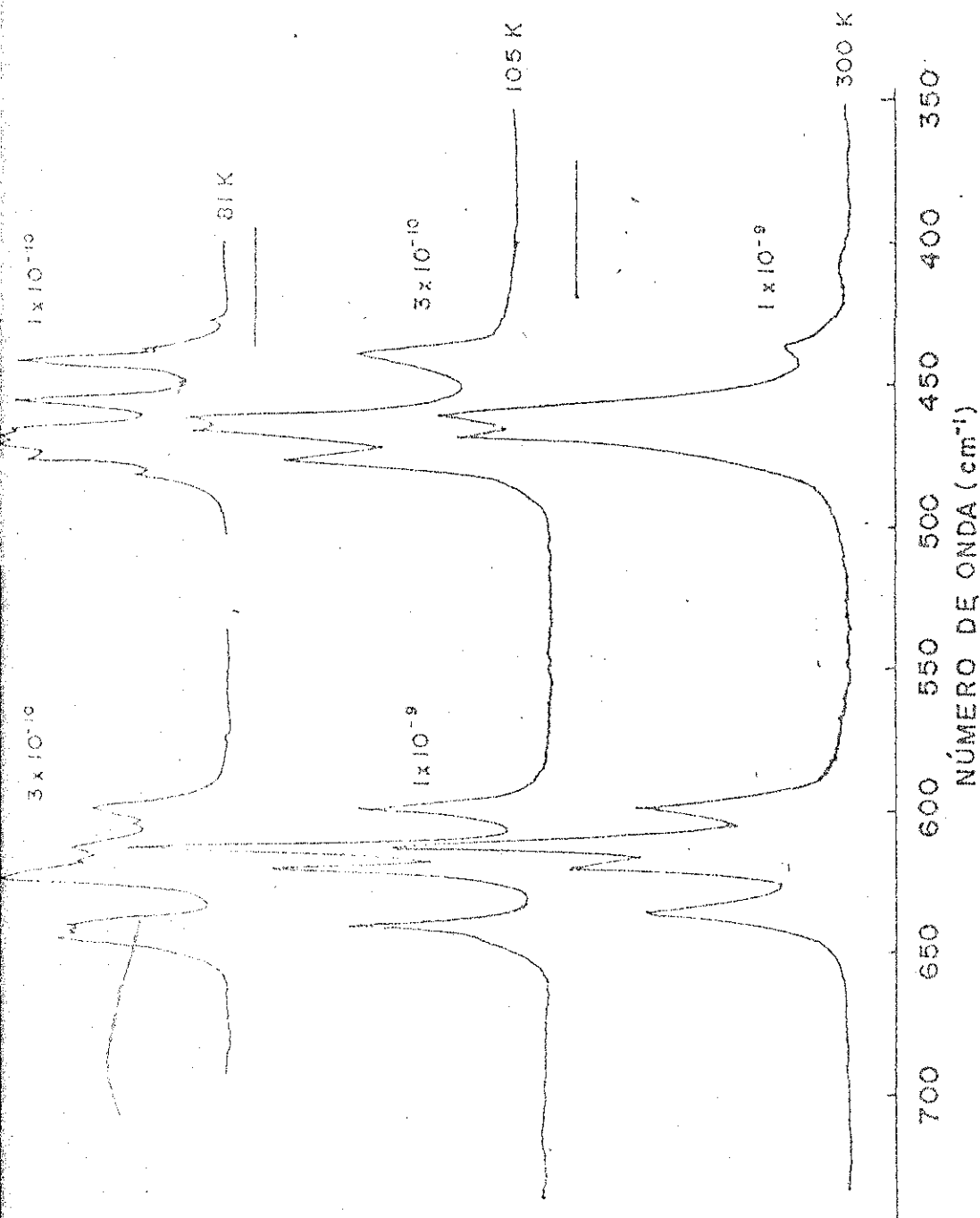


Figura V-14 : Variação dos modos internos do CAS, geometria Y(XX)Z, com a temperatura, na região $350-700 \text{ cm}^{-1}$

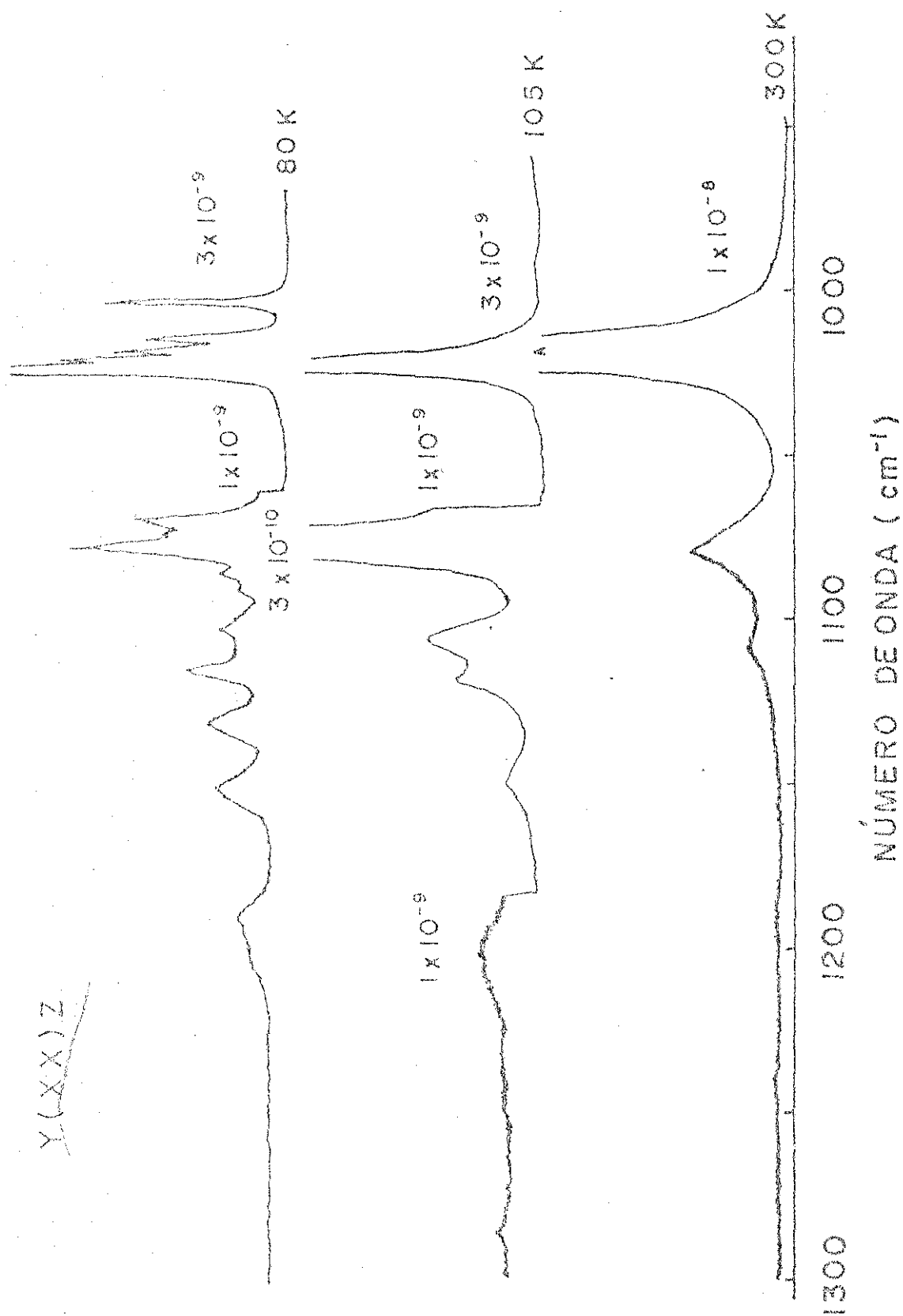


Figura V-15 : Variação dos modos internos do CAS, geometria $Y(XX)Z$, com a temperatura, na região (900-1300) cm^{-1}

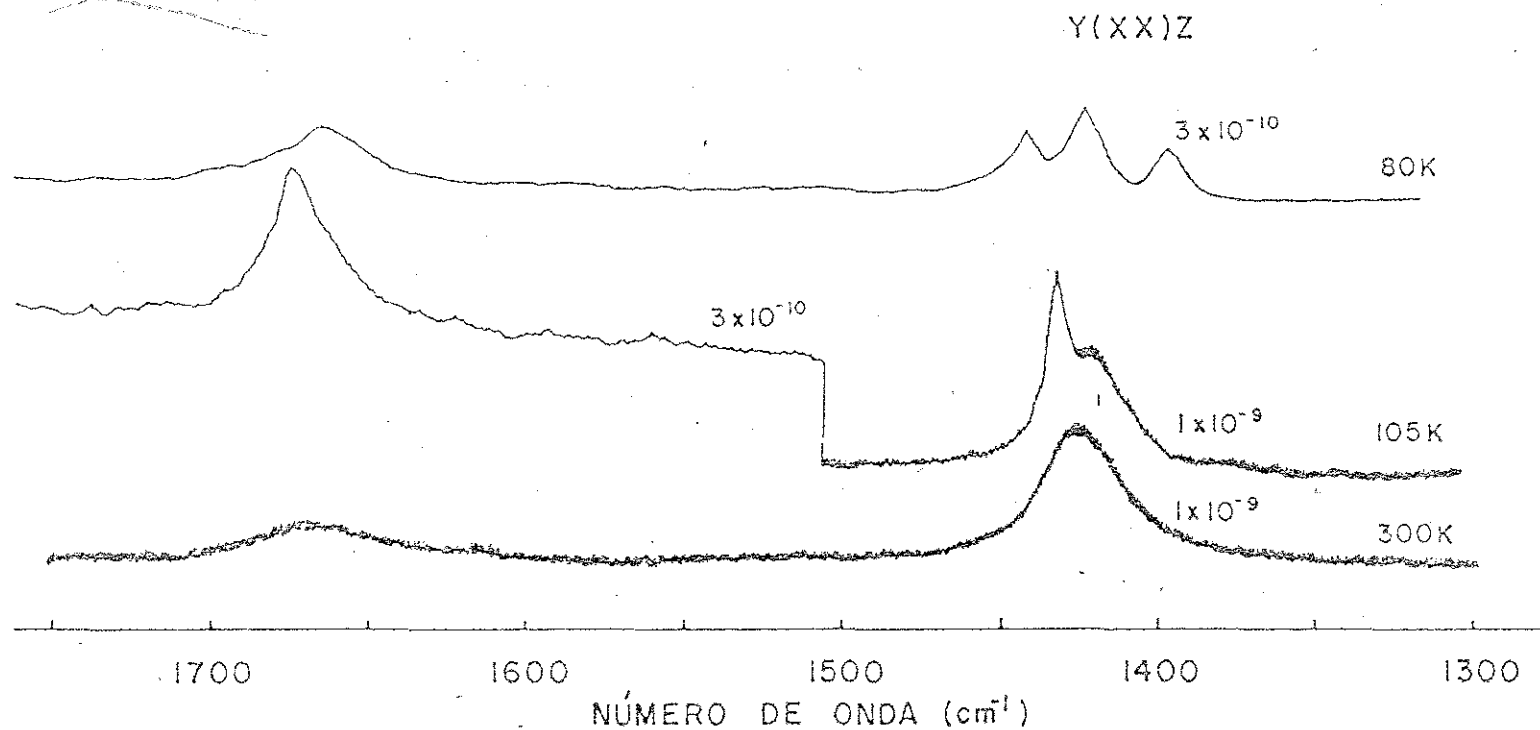


Figura V-16 : Variação dos modos internos do CAS, geometria Y(XX)Z, com a temperatura, na região (1300-1700)cm⁻¹

Y(XX)Z

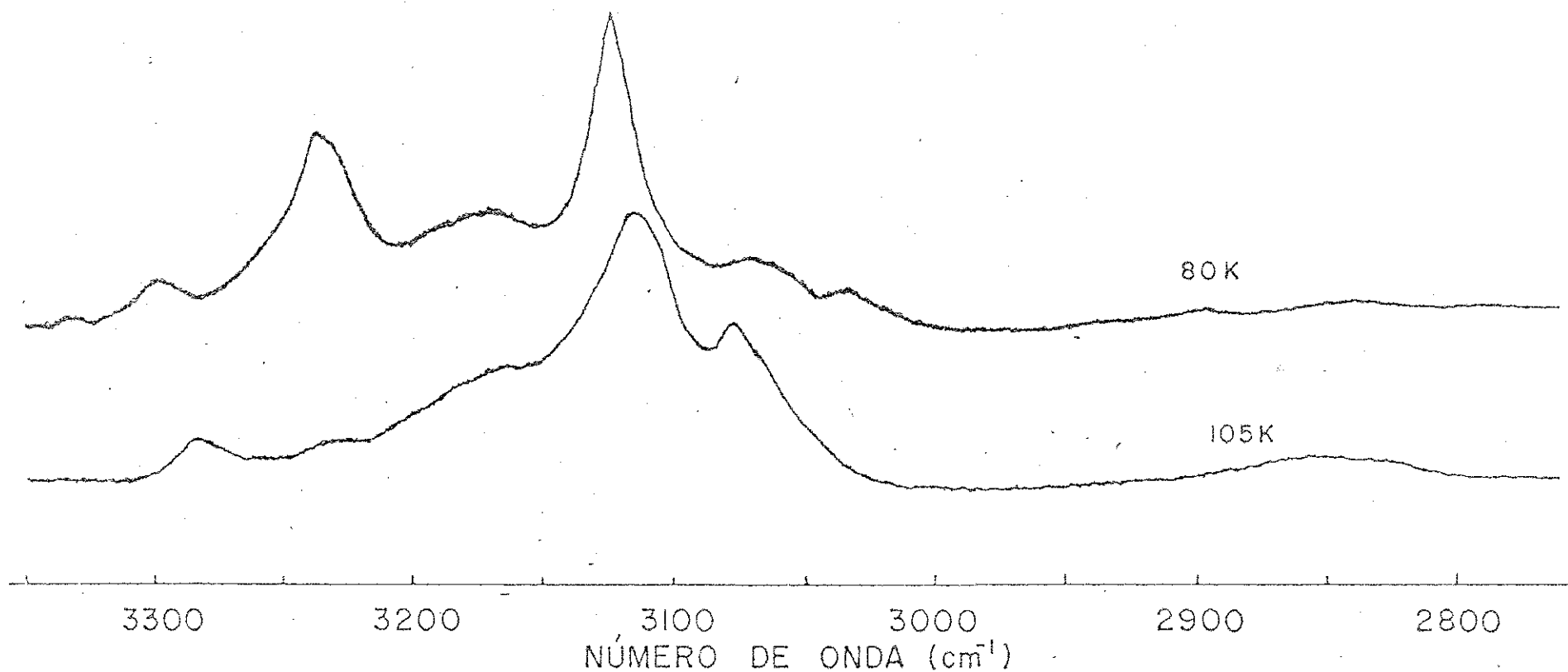


Figura V-17 : Variação dos modos internos do CAS, geometria Y(XX)Z, com a temperatura, na região $(2800-3300)\text{cm}^{-1}$

Tabela (V-8) Modos Internos: elementos da diagonal

XX 300°K	XX 105°K	XX 80°K	YY 80K	ZZ 80K	atribuições
437,4(3,4)1x10 ⁻⁹	438,2(6,6)1x10 ⁻¹⁰	439,6(9)3x10 ⁻¹⁰	435,6(2,2)3x10 ⁻¹⁰	434,8(5,8)3x10 ⁻¹⁰	} — ν_2 (SO ₄ ²⁻)
				446,8(2,5)	
		454 (9,2)	454 (3,3)	454 (2,9)	
462 (13,9)		463 (9,1)	463 (9,4 -o)	462,4(13,9)	
469,6(13,2)	467 (11,4)10x10 ⁻¹⁰	466 (9,7)		468,4(18)	
		468,4(10,5)	470 (22,8)		
	476 (8,7)	473,8(8,7)	473,8(19,8)	473,2(16,8)	} — ν_4 (SO ₄ ²⁻)
		481 (4,2)	481 (8)10x10 ⁻¹⁰	479,2(17,5)	
600(7,6)	599,6(6,6)1x10 ⁻⁹	598 (5,3)3x10 ⁻¹⁰	597,2(5,2)3x10 ⁻¹⁰	596,8(5,5)	
612 (15)		611,2(6,6)	610(15)	610(12,5)	
	614(13,6)	616(5,8)	617(6,3)10x10 ⁻¹⁰	616 (17,8)	
620(9,7)	621(9)	621,4(7,5)	623,2(17,4)3x10 ⁻¹⁰	621,4(14)	
636(7,9)		638,2(3,6)	638,2(28)	637,6(12,9)	} — ν_1 (SO ₄ ²⁻)
	641 (6,9)	643,6(4,2)	644,2(11,4)	643,6(9)	
	992,6(1,8)				
		10003,2(5)3x10 ⁻⁹	1003,2(5,5)1x10 ⁻⁸	1002,2(1,1)3x10 ⁻⁸	
		1015,2(3,9)	1014(4,5)	1013,6(1,2)	
1019,2(18,5-1x10 ⁻⁸)		1016,2(4,7)	1017,6(4,6)	1017,2(1,4)	
	1022(2,5)	1021,2(6,8-o)	1021,2(6-o)	1020,2(1,8)	} — ν_1 (SO ₄ ²⁻)
		1024,2(19,6)	1023,6(23,3)	1023,8(6,8)	
		1070(4)1x10 ⁻⁹	1071,6(1x10 ⁻⁹	1072(15,5)1x10 ⁻⁹	
1078,6(2,8-1x10 ⁻⁸)	1079,6(8,7)	1078,2(5,8)	1077,6(8,5-o)	1076,8(6,9-o)	
		1085,4(1,8)	1085,4(9)	1085,8(7,4)	
		1091,4(1,4)	1096,2(2,6)	1096,1(2,1)	
		1103,4(1,8)			} — ν_1 (SO ₄ ²⁻)
1108,6(1,1)1x10 ⁻⁸	1106(3,2)3x10 ⁻⁹	1108,8(1,5)	1108(9,3)	1108(8,2)	
	1116,6(2,5)	1116(2,7)		1120(1,8)	
1134,4(0,6)		1131,6(2,1)	1132,8(7,3)	1132(5)	
	1149,2(1,3)	1152(2)	1156,2(2)	1154,8(1,5)	
		1191,6(1,2)	1195,8(0,8)	1194,8(1)	
	1200(1,8)1x10 ⁻⁹	1204,8(1)	1209(0,9)	1208(0,6)	} — ν_1 (NH ₄ ⁺)
		1391,4(2,5)	1394,2(5,2)1x10 ⁻⁹	1393(3,9)	
	1418(4,5-o)	1423,8(3,5)	1415,8(2,4)	1414(2)	
1427,2(5,5)1x10 ⁻⁹	1432,2(6,5)	1441,8(3)	1423,6(2)	1424(1,5-o)	
			1454,2(1,1)		
1670(2,7)	1674(9,3)3x10 ⁻¹⁰	1665,2(3-1)	1673,2(5-1)3x10 ⁻¹⁰	1671,4(12,4)1x10 ⁻¹⁰	} — ν_2 (NH ₄ ⁺)
	2849,6(11-1)1x10 ⁻¹⁰			2874,4(6-1)	
			3032,4(7,8)3x10 ⁻¹⁰		} — ν_3 (NH ₄ ⁺)
			3052,8(8,5)	3051,6(17-o)	
	3077,6(8,6)3x10 ⁻¹⁰			3071,4(19)	
3114,8(12)		3124,6(13,6)1x10 ⁻¹⁰	3124,2(15,5-1)	3123,4(13,1)3x10 ⁻¹⁰	
3171,2(7-6)		3169,6(7)			} — ν_1 (NH ₄ ⁺)
		3234,9(9,5)		3253,4(10)1x10 ⁻¹⁰	
3284,6(4,9)		3296(5)			

Tabela (V-9) Modos Internos
Elementos de fora da diagonal

300°K	82°K (XZ)	Atribuições
444,6 (13) 3×10^{-10}	434,8 (46-o) 3×10^{-10} 440 (10-3)	} $\nu_2 (SO_4^{2-})$
466 (8,3)	469,6 (24,5)	
	466 (10) 10×10^{-10}	
	480,4 (7,6) 3×10^{-10}	
	596,6 (20) 3×10^{-10}	} $\nu_3 (SO_4^{2-})$
603,2 (10)	602 (14,8-o)	
616,4 (6,6-o)	616,4 (17,5)	
623,6 (12)	620,6 (15,6)	
638,6 (5,4)	641,6 (23,4)	
646,4 (5,8)		} $\nu_1 (SO_4^{2-})$
	1004 (18,5)	
	1014 (16,8)	
1022,2 (16,7) 1×10^{-10}	1018,4 (20,4)	
	1072,6 (12,5)	} $\nu_2 (SO_4^{2-})$
1084 (24)	1085,8 (13,2)	
	1098,4 (7,5)	
	1109,9 (15,3)	
1113,4 (16)	1114,0 (14,4)	
	1131,4 (14)	} $\nu_3 (SO_4^{2-})$
1144 (22,3)	1141,0 (8)	
	1149,4 (15,9)	
1196 (11) 3×10^{-10}	1196,8 (9,3) 10×10^{-10}	
	1214,2 (9) 3×10^{-10}	} $\nu_1 (NH_4^+)$
	1398,4 (5)	
1432,4 (9-1) 1×10^{-10}	1420 (4,8)	
1680 (8,5-L)	1683 (7,3-L)	} $\nu_2 (NH_4^+)$
	3058 (11,5-L) 1×10^{-10}	} $\nu_3 (NH_4^+)$
	3124 (15-L)	
	3124 (15-L)	
	3180 (11,5-L)	
	3223,4 (11,5-L)	} $\nu_2 (NH_4^+)$

Como o "stretching" e "bending" do $(\text{NH}_4)^+$ estão - nas mesmas regiões em que essas frequências ocorrem na molécula ' livre, podemos concluir que não existem pontes de hidrogênio do tipo N - H...O no cristal; se isso ocorresse, os "bending" teriam frequências menores, e os "stretching", maiores.

iv-A linha Rayleigh e o Espalhamento crítico:

- Considerações sobre o pico central

Em geral, qualquer espalhamento da luz centrado na - frequência da radiação incidente é chamado de Espalhamento Rayleigh. Nos últimos anos, surgiram evidências de que ocorrem aumentos bruscos na intensidade da linha central dos espectros de espalhamento da luz na temperatura de transição para o elétrico-ferroelétrico. Como existe uma série de mecanismos que podem contribuir para o espalhamento Rayleigh, não se sabe ainda exatamente a causa desse aumento crítico da intensidade da linha em T_c , nem se ele teria participação na transição. Em adição ao espalhamento Rayleigh associado com o espectro Raman de primeira ordem, contribuições adicionais podem resultar de impurezas estáticas, deslocamentos ou outros defeitos no cristal. Entretanto, a contribuição mais interessante pode vir do termo quadrático na expansão da constante dielétrica ótica em termos da polarização.

Vamos neste parágrafo, descrever resumidamente os mecanismos que podem levar a este espalhamento crítico, e compará-los com os resultados experimentais já observados no fenômeno.

Começemos pela divergência da intensidade do espalhamento Rayleigh esperada da divergência das flutuações dielétricas. Este fenômeno é também chamado de opalescência crítica.

Vamos considerar, por simplicidade, a seguinte expansão simbólica para polarização uniforme (isto é, $\vec{q} = 0$):

$$\epsilon = \text{Constante} + \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial P} \right) P + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \epsilon}{\partial P^2} \right) P^2 + \dots \quad (V-8)$$

onde o termo linear causa o espalhamento de um fonon e, em particular, está ausente para uma fase centro-simétrica (já que ϵ é então um tensor simétrico e P é um vetor).

Consideremos pequenos incrementos $\Delta\epsilon$ em ϵ e ΔP em P . Vamos escrever $\Delta\epsilon = (\Delta\epsilon)_1 + (\Delta\epsilon)_2 + \dots$ onde os índices se referem a contribuições de um fonon, dois fonons, etc, para o aumento na constante dielétrica. Da equação (V-8), segue que $(\Delta\epsilon)_1 \propto \Delta P$, com um coeficiente que desaparece para estruturas centro-simétricas e $(\Delta\epsilon)_2 \propto P\Delta P$. Como uma consequência,

$$\langle (\Delta\epsilon)_1^2 \rangle \propto \langle (\Delta P)^2 \rangle \quad (V-9)$$

$$\text{e } \langle (\Delta\epsilon)_2^2 \rangle \propto P \langle (\Delta P)^2 \rangle \quad (5-10)$$

onde os "brackets" se referem às médias térmicas ou de conjunto.

Próximo de uma transição de fase de segunda ordem, a polarização (ou de maneira mais geral, o parâmetro de ordem) varia com $(T_c - T)$ na forma $(T_c - T)^{2\beta}$, onde β é um expoente crítico que, na teoria de campo efetivo simples é igual a $(1/2)$. Por outro lado, via o teorema da flutuação, $\langle (\Delta P)^2 \rangle$ é proporcional à suscetibilidade χ a qual, perto de um ponto crítico, varia como $(T - T_c)^{-\gamma}$, com $\gamma = 1$ na teoria de campo efetivo simples. Segue que no limite de comprimentos de onda grandes, a contribuição de primeira ordem diverge, e a contribuição de segunda ordem (que varia como $(T_c - T)^{2\beta - \gamma}$) permanece finita, pelo menos na aproximação de campo médio.

Há muitos anos atrás (1955)⁽³¹⁾, foi apontado por Ginzburg, que a contribuição de segunda ordem também diverge (mesmo no esquema de campo médio), para transições de fase que estão

na fronteira entre primeira e segunda ordem. No formalismo de Devonshire, tal situação ocorre quando o coeficiente do termo de quarta ordem na expansão da energia livre for zero. Em tal ponto (chamado de ponto crítico de Curie antigamente e ponto tricrítico na terminologia mais recente), $P \propto (T_c - T)^{1/4}$ e $\chi \propto (T_c - T)^{-1}$ na teoria de Devonshire. Um argumento mais cuidadoso deveria, logicamente, ser seguido por uma análise quantitativa, permitindo, em particular, a dependência do vetor de onda e uma representação adequada da fase desordenada, para a qual $P = 0$ na equação (V-8).

A divergência da intensidade do espalhamento Rayleigh esperada da divergência das flutuações dielétricas é chamada de opalescência crítica. Vemos que ela pode resultar de espalhamentos de um fonon nas estruturas piezoelétricas, mas que ela deve resultar de processos de multi-fonons em fases centrosimétricas. Nos ferroelétricos, para os quais os expoentes críticos parecem estar muito próximos das predições de campo médio, a opalescência de multi-fonon pareceria requerer uma transição de fase próxima da tricrítica. Para transições anti-distorcivas, as flutuações críticas, para $T > T_c$ não estão no centro da zona de Brillouin (como é o caso do SrTiO_3), e, portanto, não contribuem ao espectro de primeira ordem. Qualquer opalescência crítica, em tal caso, deveria ter origem num processo de multi-fonon; como $(2B - \gamma)$ é, em geral menor que zero, mesmo para transições anti-distorcivas ordinárias de segunda ordem (implicando numa quebra da aproximação de campo médio), transições de segunda ordem desse tipo são boas candidatas para a observação de opalescência crítica.

A procura experimental da opalescência crítica em sólido tem sido frustrada. Por exemplo Lazay et al⁽³²⁾ interpretaram o aumento que observaram na linha Rayleigh do NH_4Cl (espalhamento

Brillouin) como sendo devido a opalescência crítica, não conseguindo porém medir a largura dessa linha (ver figura V-18).

Cowley ⁽³³⁾ mostrou que uma substância piezoelétrica-ferroelétrica poderia, em vez de mostrar um modo "soft" próximo da transição, apresentar um modo de frequência independente da temperatura, com espalhamento adicional, próximo da frequência zero. Os termos "pico central" e "modo central" em conexão com transições estruturais em sólidos, foram usados pela primeira vez por Riste et al ⁽³⁴⁾ no espalhamento de neutrons no SrTiO_3 , um material para o qual a teoria de Cowley não se aplica. A teoria original de Cowley ⁽³³⁾ para piezoelétricos-ferroelétricos diz que um pico central é produzido pelo acoplamento entre o modo "soft" e a densidade de fonons acústicos. Em seu trabalho Riste et al ⁽³⁴⁾ es creveram que um pico central é produzido por um acoplamento não-linear entre um modo "soft" e flutuações de temperatura, apesar de não haverem encontrado uma largura finita para o pico, verificado experimentalmente no SiTiO_3 . O modelo original de Cowley tratava apenas da anarmonicidade de terceira ordem. Então, Silberglitt ⁽³⁵⁾ estendeu esse tipo de cálculo para o caso de quarta ordem. Em 1973 Coombs e Cowley ⁽³⁶⁾ estenderam o trabalho de Cowley, usando a mes ma aproximação de teoria de perturbação para muitos corpos.

Com o passar dos anos, picos centrais foram encontrados em isolantes, metais, materiais com temperaturas de transição altas ou baixas, materiais que apresentam instabilidade de modos acústicos ou óticos. O maior desafio nas observações é a largura extremamente pequena do pico central-muito abaixo da resolução da espectroscopia de neutrons convencional, restando por isso ainda dúvidas sobre sua natureza, estática ou dinâmica.

Em 1974, Layakos e Cummins ⁽³⁷⁾ encontraram um pico

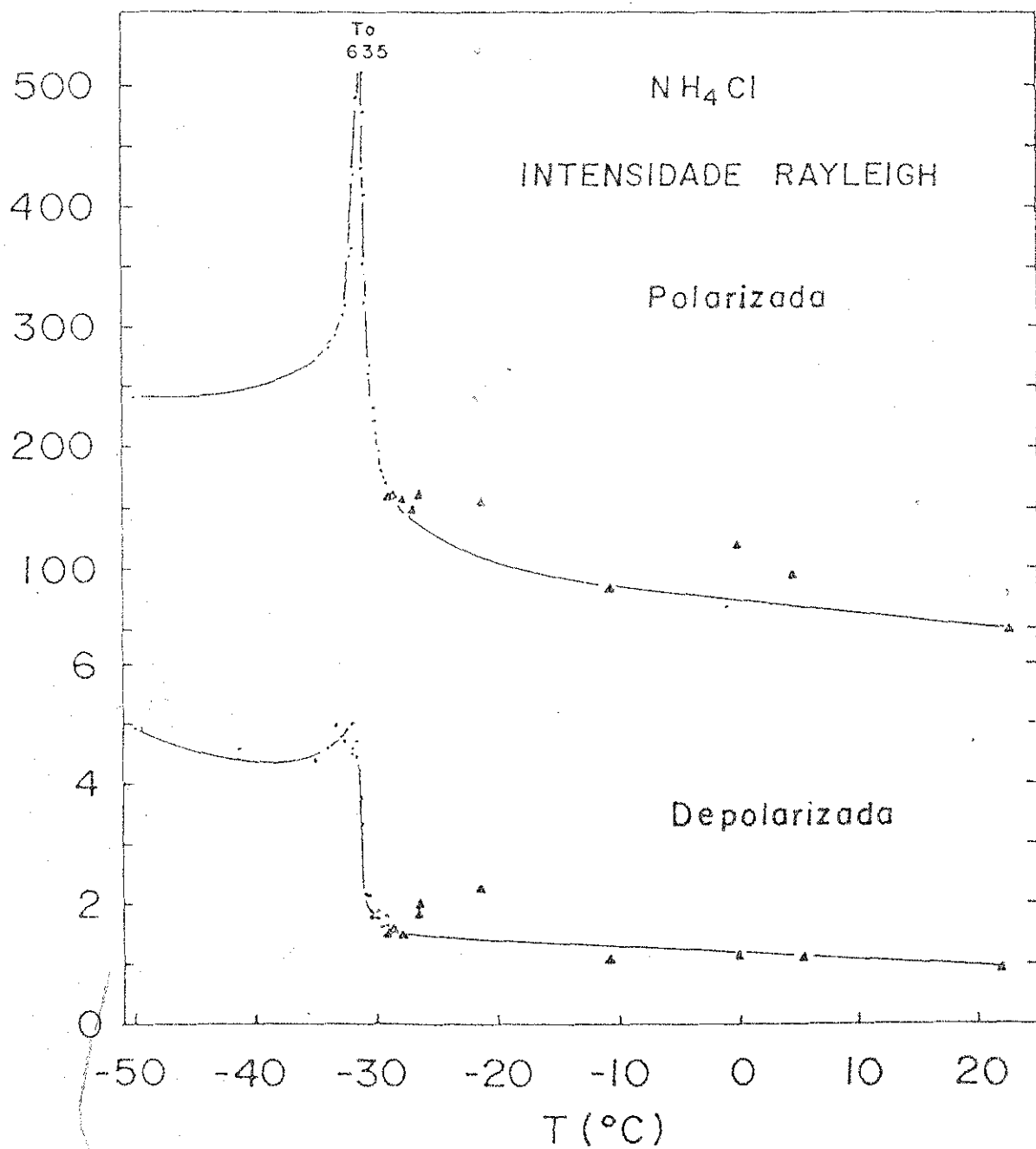


Figura V-18 : Aumento da linha Rayleigh no NH_4Cl
(da referência 32)

central no K D P, o primeiro material a se ajustar ao trabalho original de Cowley. Num experimento de espalhamento Brillouin, observaram um pico muito forte, centrado em zero (na fase paraelétrica), que entretanto, não puderam resolver. Observações visuais posteriores de Durvasula e Gammon⁽³⁸⁾ sugeriram que este pico resulta de defeitos estáticos ou impurezas, como discutido por Axe et al⁽³⁹⁾. Todavia, mais tarde Mermelstein e Cummins⁽⁴⁰⁾ afirmam terem medido a largura de um pico central dinâmico (a partir do espalhamento Brillouin usando interferômetro Fabry-Perot com varredura piezoelétrica) no K D P. Os autores interpretam esse modo como sendo um caso especial de acoplamento do modo "soft" com flutuações da densidade do gás de fonons acústicos. Nesse caso, a função resposta do modo "soft" ferroelétrico exibe estrutura anômala a baixas frequências, devido a sua interação com o modo de difusão térmica, - via a dependência com a temperatura da polarização espontânea. A largura deste pico central é $\sim 50 \text{ MHz}$, e ele foi observado no espectro depolarizado e apenas na fase ferroelétrica, até a $0,1^\circ \text{K}$ da transição. Os resultados puderam ser explicados inteiramente pela análise termodinâmica simples, já que o estreitamento crítico do pico central, previsto pela formulação de relaxação da energia própria, não foi observado e não é acessível à pressão atmosférica devido à natureza de primeira ordem da transição.

Outra medida da largura de linha de um pico central na transição, foi relatada por Fleury e Lyons⁽⁴¹⁾, para o cristal $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$. Sua largura seria $\sim 0,13 \text{ cm}^{-1}$, ele só aparece para $|T - T_c| \leq 5^\circ \text{K}$, e os autores o associam a flutuações da entropia. Os espectros não filtrados são dominados por uma componente elástica muito forte (500 vezes maior que a intensidade Brillouin), que também cresce próximo de T_c ; esse outro pico, segundo os

autores, seria devido a espalhamento pelas paredes dos domínios e defeitos.

Uma outra explicação para o fenômeno que discutimos foi tentada por Schwabl⁽⁴²⁾, que verificou que um defeito estático poderia produzir um pico central infinitamente estreito com uma intensidade divergente, se ele pudesse se acoplar de maneira apropriada ao modo "soft". Aparentemente, esta explicação estaria incorreta, pelo menos para os materiais em que os experimentos mostraram uma largura finita para o pico. Como a explicação a través do defeito estático parece não funcionar, Halperin e Varma⁽⁴³⁾ propuseram uma explicação impureza-dinâmica. Se uma impureza for "congelada" numa posição na qual ela quebre a simetria da fase de alta temperatura, um domínio local será formado com um spin fixo para a fase distorcida. Segundo esses autores⁽⁴³⁾, a largura do pico central seria determinada pelo tempo de vida dos domínios no material, que experimentalmente, seria cerca de 10^{-9} seg. Verificaram que concentrações de impurezas muito pequenas (cerca de uma parte em 10^4) deveriam ser suficientes para os resultados obtidos, se a impureza se movesse para outra posição com sinal oposto, em 10^{-9} seg.; o "pulo" daria uma largura de $\sim 10^9 \text{ seg}^{-1}$ para a linha. Um efeito semelhante deveria ocorrer com um defeito "congelado", se o defeito fosse para uma posição de maior simetria, mas localmente alterasse as constantes de mola para estabilizar a fase distorcida. Entretanto, Halperin e Varma⁽⁴³⁾ indicam que, a baixo de T_c , o espalhamento Rayleigh, devido a variações locais na densidade de impurezas (como descrito acima), pode ser comparável (ou maior) que a contribuição, ao pico central, dada por seu modelo.

Outra aproximação veio da simulação por computador

da dinâmica molecular de modelos para transições de fase estruturais. Foram realizadas, para duas dimensões por Schneider e Stoll (44) e para sistemas em uma dimensão por Aubry (45). Esses trabalhos têm em comum, o aparecimento de microdomínios da nova fase estrutural, antes que a temperatura de transição tenha sido realmente alcançada; de acordo com Krumhansl e Schrieffer (46), a análise numérica mostra que esses microdomínios são responsáveis pela forte componente na frequência zero (ou pico central).

Na realidade, não existe, ainda, uma explicação única para o crescimento do pico central na transição de fase, e nem mesmo está resolvida sua natureza, se estática ou dinâmica, restando, ainda, a hipótese de que o mecanismo possa ser diferente para diferentes materiais, ou até que vários mecanismos contribuam ao mesmo tempo. Resumindo, os mecanismos que discutimos foram: (i) divergência das flutuações dielétricas (31), (ii) acoplamento anarmônico do modo "soft" do centro da zona de Brillouin com um par de modos acústicos (33,36); (iii) flutuações de entropia (38), (iv) campos de "strain" inhomogêneos produzidos por impurezas ou defeitos (43), e (v) microdomínios ordenados, localizados de maneira transitória (solitons) (44,45,46).

- Nossas Verificações Experimentais sobre o pico central no
 $(\text{NH}_4)_2 \text{Cd}_2(\text{SO}_4)_3$

Durante o resfriamento do cristal através da transição de fase a $-91,5^\circ\text{K}$, verificou-se o seguinte fenômeno: exatamente no momento da transição, a intensidade da luz espalhada pelo cristal aumentava de forma surpreendente, podendo o fato ser verificado a olho nu; esse aumento ocorria num intervalo de cerca de

0,2°K desaparecendo em seguida. Imediatamente após esse aumento da intensidade da luz espalhada pela amostra, observa-se a fase ferroelétrica, com seu espectro de fonons característico, e bastante diferente daquele da fase paraelétrica. O fenômeno constitui-se - mesmo, numa maneira de se "monitorar" a transição ferroelétrica.

Foram infrutíferas todas as tentativas feitas no sentido de se controlar a temperatura exatamente sobre esse fenômeno; entretanto, tratamos de registrá-lo com os recursos disponíveis, isto é, deixamos a temperatura variar vagarosamente com o espectrometro fixado sobre a frequência excitadora. Obtivemos, assim, tipicamente, espectros como aqueles mostrados na figura (V-19), em que usamos uma potência de 200 mw, com dois filtros de 10^3 . Realmente, registra-se um acréscimo muito grande na linha Rayleigh. Na polarização (horizontal-horizontal), o efeito é mais intenso que na polarização (horizontal-vertical).

Vamos comparar nossas observações desse "pico central" com aquelas feitas anteriormente para outras substâncias, a fim de obtermos uma explicação para seu aparecimento no CAS.

A primeira comparação que nos ocorreu foi com o trabalho de Lazay et al⁽³²⁾, que mediram a intensidade da componente central do espectro do NH_4Cl como função da temperatura (Figura V-18). A componente polarizada, naquela figura, corresponde a polarização dos campos incidente e espalhado, perpendiculares ao plano de espalhamento, como no nosso caso (horizontal-horizontal). A intensidade depolarizada da referência (32) diz respeito a polarização do campo espalhado no plano de espalhamento (como no nosso caso horizontal-vertical). Pudemos observar o mesmo tipo de diferença entre essas duas geometrias, no caso do CAS. Porém da figura (V-19), observa-se que a intensidade de pico da linha Rayleigh,

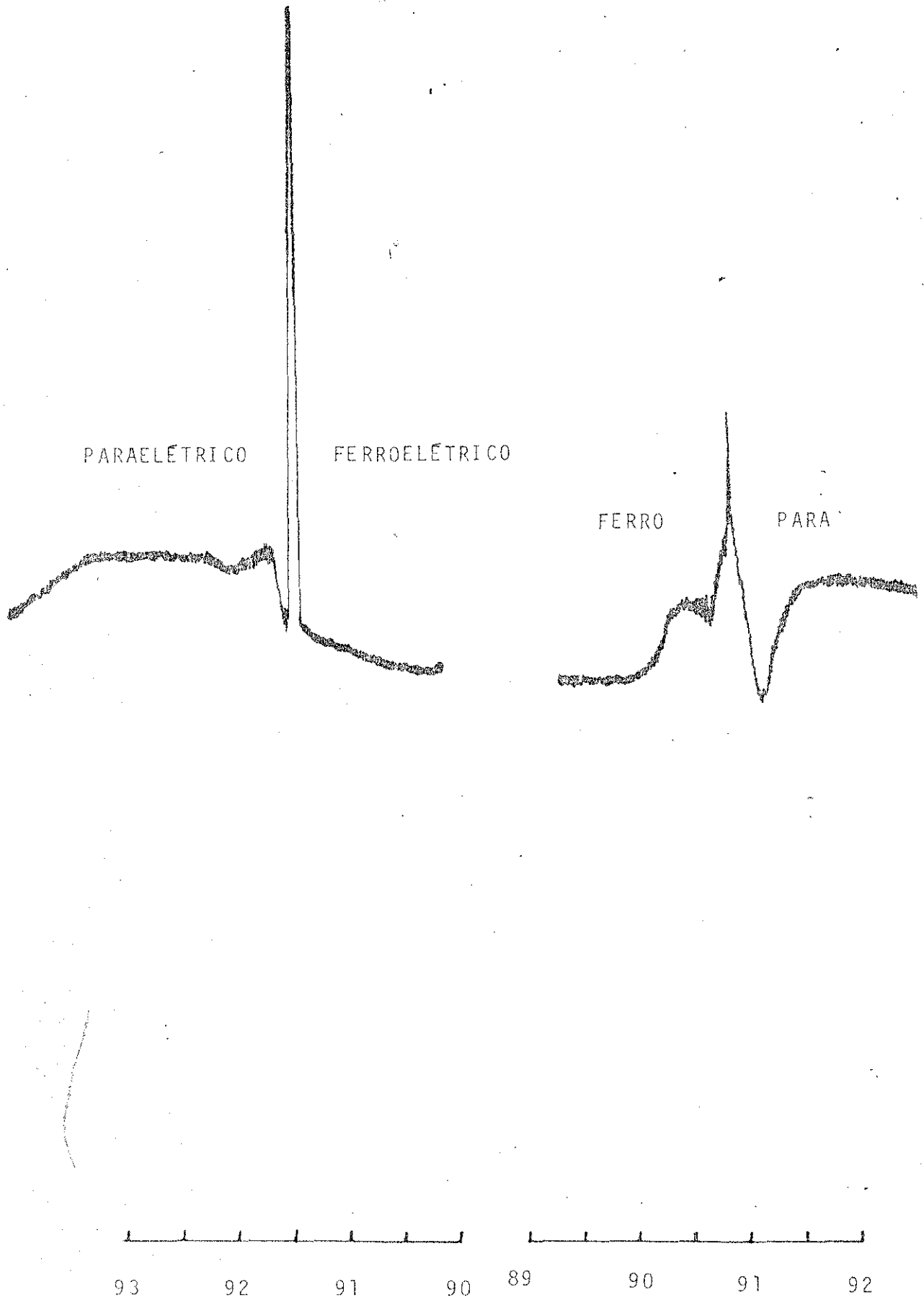


Figura V-19 : Aumento da Linha Rayleigh na transição de fase ferroelétrica do CAS

na fase paraelétrica ($T > T_c$) é ligeiramente maior que aquela da fase ferroelétrica, ao contrário do observado no NH_4Cl .

Reportemo-nos agora à referência⁽⁴⁰⁾. No caso do KDP, neste trabalho, Mermelstein e Cummins conseguiram resolver o pico central, na transição. Observamos que também ali, a intensidade da fase ferroelétrica é menor que aquela da fase paraelétrica, como nas nossas observações. O efeito de aumento da linha Rayleigh só foi observado por aqueles autores para um intervalo de temperaturas muito pequeno ($\Delta T < 1^\circ\text{K}$) na fase ferroelétrica, como também constatamos. Isso difere, por exemplo, do pico central medido por Fleury e Lyons no SrTiO_3 ⁽⁴¹⁾, que aparece para $|T - T_c| < 5^\circ\text{K}$; difere também, dos resultados da referência (47) para o caso do ... $\text{KH}_3(\text{SeO}_3)_2$, em que o aumento é observado por mais de 20°K . (embora a forma dos espectros do $\text{KH}_3(\text{SeO}_3)_2$ e KDP sejam bastante parecidos, inclusive com modo acústico que se desloca para o zero de frequências, quando T diminui).

Uma outra observação que gostaríamos de relatar é que o efeito não apresenta a mesma intensidade para a temperatura subindo ($T \rightarrow T_c^-$), ou descendo ($T \rightarrow T_c^+$), como pode também ser verificado da figura (V-19). cremos que daí podemos inferir mais uma similaridade com o pico central do KDP: Mermelstein e Cummins⁽⁴⁰⁾ afirmam que ele só ocorre na fase ferroelétrica, e nossa figura fornece também esta evidência, pois o efeito é muito mais pronunciado para $T \rightarrow T_c^-$. Ainda mais, comprova-se com este teste a natureza de primeira ordem da transição de fase, já que é fácil observar-se uma histerese térmica no processo: a temperatura de transição para ($T \rightarrow T_c^-$) é cerca de $\sim 0,3^\circ\text{K}$ maior que aquela para ($T \rightarrow T_c^+$). Glogarová e Fousek⁽⁷⁾ nas medidas de polarização espontânea encontraram uma histerese térmica de 1°K para alguns cristais e alguns décimos de grau para uma de suas amostras.

Outro fato a ser discutido é que, aparentemente, após o uso do cristal por muito tempo, e após sucessivas passagens pela transição, o aumento do pico central na transição não mais será tão grande. Nota-se um "degrau" no gráfico que dá a intensidade da linha Rayleigh como função da temperatura, sendo agora o valor da fase ferroelétrica bem maior que na fase paraelétrica. Esse decréscimo do efeito está de acordo com o trabalho desenvolvido por Yagi et al ⁽⁴⁷⁾ para o $\text{KH}_3(\text{SeO}_3)_2$: o pico central quase desaparece em cristais conservados em temperaturas baixas, embora mostrem um aumento muito grande nas primeiras medidas. Aqueles autores interpretaram da seguinte maneira: a amostra virgem pode ter defeitos da rede e deformações internas, introduzidos no processo de crescimento do cristal. A temperatura ambiente, é possível assumir que a região das deformações inhomogêneas pode ser comparada com o comprimento de onda da luz incidente, porque uma componente central relativamente fraca é observada a essa temperatura. A região do campo de deformação inhomogêneo cresce com o amolecimento do modo acústico (observado naquele cristal) à medida que a transição de fase é alcançada. Então uma intensidade de pico central seria observada. Quando a amostra permanece à baixa temperatura por um tempo suficientemente grande, ela parece ficar efetivamente livre dos defeitos internos ou deformações. Devemos acrescentar que nas medidas posteriores, a face do cristal dirigida para a fenda do espectrômetro não era a mesma das experiências iniciais e que, neste caso, a intensidade da linha Rayleigh na fase ferroelétrica é muito maior que na fase paraelétrica, o que pode ser uma indicação de que a causa do efeito seria a formação de domínios, e, então, um estudo detalhado desses domínios no CAS torna-se necessário. Com relação ao mesmo problema, Steigmeier et -

al⁽⁴⁸⁾ verificaram variações nos domínios do SrTiO_3 , no intervalo de 2°K ao redor de T_c ; neste intervalo de temperaturas observaram espalhamento adicional, atribuído, a espalhamento pela variação - nas paredes dos domínios (os autores da ref.(48) dizem terem observado, ainda, outro pico central, independente do relatado acima, no mesmo cristal).

Um padrão de interferência "speckle" foi observado - no KDP por Durvasula e Gammon⁽³⁸⁾. Fazemos aqui um parênteses para explicar que o padrão de interferência "speckle" é o aparecimento granular de uma área, quando iluminada por luz coerente do laser. Esse aparecimento resulta de interferência (construtiva e destrutiva) de luz espalhada, com fases fixas aleatórias, por defeitos ou impurezas com configurações espaciais fixas. O granulamento desse padrão depende da "abertura" numérica do sistema observado. Se a amplitude e a posição espacial dos centros espalhadores mudam com o tempo, a coluna espalhadora parece contínua e o espalhamento é dinâmico. Se o padrão é estático, o espalhamento que o causa é puramente estático. Voltando à referência (38), esse padrão de interferência foi observado menos de 1°K acima de T_c , - olhando-se através da lente coletora com um telescópio. A medida que T_c é alcançada, o espalhamento que dá esse padrão cresce fortemente. Quando a coluna é vista na polarização (vertical-horiz^{on}tal), esse espalhamento é dominante. Na polarização (vertical-ver^{ti}cal), o espalhamento desaparece completamente e só aparecem as inclusões visíveis (esse comportamento é o oposto do que observamos). No caso do KDP, segundo (38), isto mostra que o espalhamento que dá o padrão de interferência é polarizado Vertical-horiz^{on}tal, como o modo acústico $x - y$, que amolece à medida que T_c se aproxima. Ao entrar na fase ferroelétrica, a intensidade do pico central decresce rápido e se torna independente da temperatura, -

sendo o espalhamento principalmente das paredes dos domínios. Os autores sugeriram um defeito de alta densidade, de abundância natural (0,02%), que é o deutério substituindo o hidrogênio. Como o movimento do próton está diretamente envolvido nos movimentos da transição, tal "impureza" deve ter um grande efeito próximo de T_C . Além da polarização daquele pico central ser diferente da que observamos, a olho nu, não pudemos observar nada que se assemelhasse à definição de padrão de interferência de "speckle".

Em resumo podemos garantir, que existe, na transição de fase paraelétrico-ferroelétrico, que ocorre no $(NH_4)_2 Cd_2(SO_4)_3$ um acréscimo muito pronunciado na intensidade da linha Rayleigh. Como não temos condições de medir a largura dessa linha na transição, também não podemos verificar se ocorre o estreitamento indicativo da opalescência crítica (divergência na linha Rayleigh causada pela divergência das flutuações dielétricas). Uma evidência de que o mecanismo seria dinâmico, vem da comparação com a referência (40) para as experiências no KDP (largura de linha $\approx 50 MHz$); contudo não observamos um modo "soft" neste cristal, e não conhecemos, ainda, a variação do espectro Brillouin com a temperatura, (assim a explicação dada em (40) não se aplicaria aqui). Portanto o mais lógico seria optar pela hipótese de que no intervalo muito pequeno em que se dá o fenômeno, ocorreria a formação de micro-domínios precursores, induzidos acima da transição; para se comprovar esta hipótese necessitaríamos estudar a formação e comportamento dos domínios no cristal CAS. Os Hima e Nakamura⁽⁰⁶⁾ já comentaram que a relação anômala da constante dielétrica com a temperatura parece mostrar a existência de multi-domínios no cristal, e que movimentos das paredes de domínios poderiam ser responsáveis pela mesma. Para testar a hipótese de "impurezas", pode-se provo-

cãr o enriquecimento de Deutério, que deveria causar um aumento - no pico central, ou, então, segundo Courtens⁽⁴⁹⁾ fazer um tratamento de " recozimento " no cristal; no KDP isso reduz o pico central, sugerindo que o efeito viria de deslocamentos (defeitos intrínsecos cancelados no recozimento). Como se vê, mesmo no KDP, a pesar de ter sido medida a largura da linha central na transição, existem ainda dúvidas sobre sua natureza estática ou dinâmica, havendo porém indícios de que ambos os processos possam ocorrer na mesma amostra.

REFERÊNCIAS

- 1) I. Hikita, H. Sekiguchi e T. Ikeda - J. Phys. Soc. Japan, 43 (4), 1327 (1977).
- 2) V.A. Zemann e J. Zemann - Cryst. 10, 409 (1957).
- 3) F. Jona e G. Shirane - "Ferroelectric Crystals", Pergamon Press, Oxford (1962).
- 4) F. Jona e R. Pepinsky - Phys. Rev. 103, 1126 (1956).
- 5) D. Eastman, F. Jona e R. Pepinsky - não publicado - citado na referência 3.
- 6) H. Oshima e E. Nakamura - J. Phys. Chem. Solids, 27, 481 (1966).
- 7) M. Glogarovā e J. Fousek - Phys. Status Sol. 15, 579 (1973)
- 8) M. Glogarovā, C. Frenzel e E. Hegenbarth - Phys. Status Sol. (b), 53, 369 (1972).
- 9) V. Dvorak - Phys. Status Sol. (b) 52, 93 (1972)
- 10) G.Y. Lyubarski - "The Applications of Group Theory in Physics" Pergamon Press - Oxford (1961).
- 11) V. Dvorak - Phys. Status Sol. (b), 45, 147 (1971).
- 12) K. Aizu - J. Phys. Soc. Japan, 32 (1), 135 (1972) - J. Phys. Soc. Japan, 32 (4), 1033 (1972).
- 13) V. Franke, M. Glogarovā e E. Hegenbarth - Phys. Status Sol. (b), 58, K 69 (1973).
- 14) I. Tatsuzaki - J. Phys. Soc. Japan, 17, 582 (1962) - J. Phys. Soc. Japan, 17, 1312 (1962).
- 15) G. Burns - Phys. Rev. 123, 64 (1961).
- 16) I. Todō e I. Tatsuzaki, Phys. Letters (Netherlands), 23, 519 (1966).
- 17) R. Goc, Z. Pajak e A. Pospieszalska - Phys. Status Sol. (b), 59, K 31 (1973).

- 18) P.K. Acharya e P.S. Narayanan - Indian J. Pure and Applied Phys. 11, 514 (1973).
- 19) V. Fawcett, D.A. Long e A. Rulmont - "Proceedings da V Conf. Internacional de Espectroscopia Raman"
- 20) E. Sailer, C. Konak, H.G. Unruh e A. Fonskovā - Phys. Status Sol. (a), 29, K 73 (1975)
- 21) C. Konak, J. Fousek e N.R. Ivanov - Ferroelectrics, 6, 235 (1974).
- 22) S. Bhagavantam e T. Venkatarayudu - "Theory of Groups and its Applications to Physical Problems", Academic Press, New York - London, (1969).
- 23) International Tables for X - Ray Crystallography, Vol. 1, editado por The International Union of Crystallography, The Kynoch Press - Birmingham - England (1969).
- 24) R. Loudon - Adv. in Phys. 13, 423 (1964).
- 25) F.A. Cotton - "Chemical Applications of Group Theory", Wiley - Interscience - New York (1963)
- 26) B. Dorner, J.D. Axe e G. Shirane - Phys. Rev. B, 6, (5), 1950 (1972).
- 27) J. Petzelt e V. Dvorak - Phys. Status Sol. (b), 46, 413 (1971).
- 28) V. Dvorak e J. Petzelt - Phys. Letters, 35A, 209 (1971).
- 29) G. Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure" - Van Nostrand Reinhold Co. (1945).
- 30) E.L. Wagner e D.E. Hornig - J. Chem. Phys. 18, 305 (1950).
- 31) V.L. Ginzburg - Dokl. Akad. Nank. SSSR, 105, 240 (1955)
- 32) P.D. Lazay, J.H. Lunacek, N.A. Clark e G.B. Benedek - "Proceedings da Primeira Conferência Internacional sobre Espalhamento da Luz em Sólidos" - New York (1968).
- 33) R.A. Cowley - J. Phys. Soc. Japan, 528, 239 (1970).

- 34) T. Riste, E.J. Samuelsen, K. Otnes e J. Feder, Solid State Comm 9, 1455 (1971).
- 35) R. Silbergliitt - Solid State Comm. 11, 247 (1972).
- 36) G.J. Coombs e R.A. Cowley - J. Phys. C., 6, 121 (1973).
- 37) N. Lagakos e H.Z. Cummins, Phys. Rev. B, 10, nº 3, 1063 (1974).
- 38) L.N. Durvasula e R.W. Gammon, Phys. Rev. Letters, 38, 1081 (1977).
- 39) J.D. Axe, S.M. Shapiro, G. Shirane e T. Riste, in "Anharmonic Lattices, Structural Transtions and Melting", editado por T. Riste (Nordhoff, Leiden, pg. 23 (1974).
- 40) M.D. Mermelstein e H.Z. Cummins - Phys. Rev. B, 16, 2177 (1977).
- 41) P.A. Fleury e K.B. Lyons - Phys. Rev. Lett. 37, 1088 (1976).
K.B. Lyons e P.A. Fleury - Phys. Rev. Lett. 37, 161 (1976).
- 42) F. Schwabl - Solid State Comm. 13, 181 (1973).
- 43) B.I. Halperin e C.M. Varma - Phys. Rev. B, 14, 4030 (1976).
- 44) T. Schneider e E. Stoll - Phys. Rev. Lett. 35, 295 (1975).
- 45) S. Aubry - J. Chem. Phys. 62, 3217 (1975).
- 46) J.A. Krumhausl e J.R. Schrieffer - Phys. Rev. B, 11, 3535 (1975).
- 47) T. Yazi, H. Tanaka e I. Tatsuzaki - Physical Rev. Letters, 38, nº 11, 609 (1977).
- 48) E.F. Steigmeir, H. Auderset e G. Harbeke - Solid State Comm. 12, 1077 (1973).
- 49) E. Courtens - Phys. Rev. Lett. 41 nº 17, 1171 (1978).

CAPITULO VI

CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

VI.1 - Conclusões

O SrTiO_3 apresenta uma transição de fase estrutural a ~ 111 K, provocada pela condensação do fonon R_{25} , do canto da zona de Brillouin. Segundo modelo proposto anteriormente⁽¹⁾ o cristal passaria de cúbico (O_h^{18}) para tetragonal (D_{4h}^{18}), através do dobramento da célula unitária. Nossos resultados de espalhamento Raman e refletividade no infravermelho, dependentes da temperatura, confirmam essa hipótese. Conseguimos detetar (infravermelho), o modo E_u proveniente do fonon R_{25}^1 (da tabela de correlação $O_h \rightarrow D_{4h}$, temos $R_{25}^1 \rightarrow A_{1u} + E_u$), que não havia sido observado antes. Partindo da estrutura para a fase de baixas temperaturas, propusemos as posições que os átomos ocupariam, e encontramos o número de modos de vibração; obtivemos o mesmo resultado a que chegaram outros autores, usando apenas as relações de compatibilidade^(1,2), o que confirma nossa proposição de estrutura. Traçamos, ainda, os modos normais para algumas dessas vibrações, e fizemos as atribuições dos modos, com base em nossos resultados, e na previsão de experiências de espalhamento de neutrons⁽³⁾. Na temperatura de transição, o modo R_{25} passa para o centro da zona e se desdobra nos fonons A_{1g} e E_g , que aumentam em frequência à medida que a amostra continua a ser resfriada. Fizemos um estudo cuidadoso da variação das frequências desses fonons com a temperatura, por espalhamento Raman, e concluímos que obedecem à Lei de Cochran⁽⁴⁾ perto de T_c ; para temperaturas muito baixas, atingem valores de "hard core". Mostramos, pelo estudo comparativo das transições de duas amostras, (com diferentes graus de pu-

reza) e dos dados de outros autores^(1,5,6), que realmente a temperatura de transição varia com impurezas (ou vacâncias de oxigênio, deformações e outros defeitos).

Mostramos, de nossos dados de espalhamento Raman na região de baixas frequências, que não existe relaxação do tipo de Debye no SrTiO_3 .

Outro aspecto dos espectros Raman a baixas temperaturas, a merecer registro, foi a observação de modos ativos no infravermelho; esses modos, normalmente proibidos pelas regras de seleção, podem aparecer nos espectros Raman, induzidos por impurezas. Pode-se considerar, assim, desfeito o impasse sobre a existência de modos de primeira ordem na fase cúbica do SrTiO_3 (ref. 7,8). Observamos os três fonons F_{1u} (que também foram extraídos da refletividade no infravermelho); pudemos, inclusive, verificar o deslocamento do modo "soft" F_{1u} em direção ao zero.

Este modo F_{1u} "soft" seria responsável por uma outra transição (ferroelétrica), perto de 0°K . De nossos estudos detalhados da refletividade no infravermelho, e de dados anteriores de espalhamento de neutrons^(3,9), pudemos concluir / que a frequência deste modo sofre uma pequena descontinuidade na temperatura de transição cúbico-tetragonal (discutida acima); existem dois conjuntos de valores ω^2 que apresentam comportamento linear com T : um conjunto acima de $T_c = 111\text{ K}$, e outro abaixo. Abaixo de T_c , nossos dados de (ω^2 vs T) mostram uma reta que, extrapolada, cortaria o eixo T em -10 K . Nesta temperatura, foi verificada anteriormente, uma transição, pela técnica de espalhamento de raios X⁽¹⁰⁾.

Os dados de refletividade no infravermelho foram ajustados à teoria de Dispersão Clássica para osciladores independentes, e considerando acoplamento (imaginário) entre dois modos. As análises dessas curvas de refletividade para tempera -

turas até 15 K foram realizadas pela primeira vez. Extraímos a função dielétrica, por esses métodos, e também através da análise de Kramers-Krönig, sendo que não foram notadas diferenças consideráveis entre eles.

Já se sabia da existência de uma transição ferroelétrica⁽¹¹⁾ no cristal $(\text{NH}_4)_2\text{Cd}_2(\text{SO}_4)_3$; a constante dielétrica deste cristal (ferroelétrico impróprio), não varia desde a temperatura ambiente até esta transição. Neste ponto, ela varia descontinuamente⁽¹²⁾. Pode-se dizer que a constante de Curie - Weiss seria nula para o CAS.

Fizemos um estudo, por teoria de grupos, do número de modos que devem ocorrer no CAS, à temperatura ambiente, supondo estrutura dos langbeinites⁽¹³⁾. Esse número fica bem além do número de fonons observados experimentalmente; isso deve ocorrer devido à complexidade e do grande número de átomos da célula unitária.

Ao estudar as variações dos espectros de fonons deste cristal, por espalhamento Raman, concluímos que ocorre uma outra transição em torno de 162 K. Esta transição seria antidistorciva, e do mesmo tipo da transição cúbico-tetragonal do cristal SrTiO_3 : um modo "soft" do canto da zona de Brillouin (possivelmente do ponto M), e não polar, passaria para o ponto Γ , em ~162 K, tornando-se, então, ativo no espalhamento Raman. Abaixando mais a temperatura, este modo aumenta em frequência, como registramos em nossos espectros. Temos evidências de que a simetria da fase para temperaturas entre 162 K e 91.5 K seria ortorrômbica, D_2 . Como no caso da transição do SrTiO_3 , medidas da constante dielétrica não mostram qualquer anomalia em ~162 K, e, por isso, a transição não foi descoberta anteriormente.

Quando ocorre a transição ferroelétrica (em T_c ~91.5 K conforme nossas medidas), o modo a que nos referimos/

acima, sofre uma forte descontinuidade em frequência, o que nos levou a concluir que se trata de uma transição de primeira ordem. Abaixo de 91.5 K, observamos dois novos modos de intensidades / muito baixas (comparadas com as demais intensidades), que, próximos da linha excitadora para esta temperatura, deslocam-se para a região de frequências maiores com o sucessivo decréscimo da temperatura. Pudemos concluir que esses modos, originários de um modo "soft" do ponto M da zona de Brillouin (como previsto anteriormente por teoria de Grupos⁽¹⁴⁾), passando para o ponto Γ pelo dobramento da célula unitária, provocaria a transição ferro-elétrica; este mesmo tipo de comportamento havia sido verificado para o $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3$, na fase paraelétrica (portanto por espalhamento de Neutrons)⁽¹⁵⁾. A nova fase tem simetria monoclínica, grupo puntual C_2 . Como previsto⁽¹⁵⁾, as frequências dos modos não vão para zero na transição (transição de primeira ordem).

Na fase paraelétrica, não detetamos as frequências de libração da molécula $(\text{NH}_4)^+$, que, porém, aparecem na fase ferroelétrica, indicando uma possível alteração do potencial de obstrução contra o qual o $(\text{NH}_4)^+$ se movimenta.

Fizemos as atribuições dos modos internos do CAS, com base nas frequências do $(\text{NH}_4)^+$ e $(\text{SO}_4)^{2-}$ quando livres. Como as frequências de "stretching" e "bending" do $(\text{NH}_4)^+$ estão nas mesmas regiões em que aparecem nas moléculas livres, não existem pontes de hidrogênio do tipo N - H ... O no cristal.

Uma das observações mais surpreendentes em nos sas medidas do espalhamento Raman no CAS, é que, exatamente na transição ferroelétrico-paraelétrico, a intensidade do pico central do espectro aumenta de forma anômala, podendo o fenômeno ser verificado a olho nu. Como esse acréscimo ocorre dentro de um intervalo de temperaturas muito pequeno, e a linha aparentemente é muito mais estreita que a resolução da aparelhagem em-

pregada, sô pudemos registrar o fenômeno, fixando o espectrômetro sobre a frequência excitadora e deixando a temperatura variar vagarosamente. A fim de explicar o aparecimento deste modo central na transição, consultamos os trabalhos anteriores que revelam a existência de fenômeno semelhante, em outros cristais. Essas publicações são bastante contraditórias. A única explicação razoável que nos ocorreu, foi a de que movimentos nas paredes dos domínios seriam responsáveis por este espalhamento crítico. Não podemos, porém, descartar a hipótese de que exista uma contribuição dinâmica para aquela linha.

Nossas pesquisas de espalhamento Raman e espectroscopia no infravermelho, mostraram, uma vez mais, a importância dessas técnicas para o estudo das transições de fase em cristais, e, inclusive, na detecção de transições não verificadas por outros métodos.

VI.2 - Sugestões para trabalhos futuros

Seria bastante conveniente a realização do espalhamento de Neutrons no $(\text{NH}_4)_2\text{Cd}_2(\text{SO}_4)_3$, com a variação da temperatura, e para fonons de diversos pontos da zona de Brillouin. Esses estudos iriam esclarecer quais fonons tomam parte nas transições de fase (162 K, antidistorciva, e 91.5 K, ferroelétrica). Os pontos M e R deveriam ser estudados com mais cuidado. Como materiais hidrogenados podem espalhar incoerentemente, o que se faz normalmente é substituir o hidrogênio por deutério.

Também um estudo mais cuidadoso da constante / dielétrica do CAS em torno de 162 K é sugerido, na tentativa de verificar uma possível anomalia, indicativa da transição que detectamos através dos espectros Raman.

Muito importante seria a realização de espalhamento Brillouin usando Fabry-Perot com varredura piezoelétrica, para verificar os modos acústicos do cristal CAS, suas possíveis variações com a temperatura, e interações com os modos óticos. Para uma melhor observação do pico central, sugerimos a utilização de um controlador de temperatura mais preciso que aqueles usados em nossas medidas ($\sim 0.01^\circ$). Um estudo sobre a formação dos domínios na fase ferroelétrica seria bastante útil, assim como o estudo de um possível padrão de interferência "speckle". Uma verificação do fenômeno com amostras com diferentes concentrações de impurezas (conhecidas) seria também conveniente. Dependendo da largura da linha central (se o acréscimo for devido a um mecanismo dinâmico), deveríamos ter que estudá-la através da técnica de batimento de fótons.

Quanto ao SrTiO_3 , nossos resultados sugerem que realmente deveria ser tentada novamente a observação de uma mu -

dança de fase, para temperaturas menores que 10 K (já verificada anteriormente, mas nunca comprovada). Outro passo importante seria o estudo de espectroscopia de transformada de Fourier, com variação da temperatura, para verificar o modo "soft" F_{1u} até / frequências menores que aquelas possíveis de serem observadas com o Perkin-Elmer ($\omega < 32 \text{ cm}^{-1}$). Poderiam também ser repetidas as medidas de refletividade na região $(400-450) \text{ cm}^{-1}$, onde observamos pela primeira vez o quarto modo E_u , na fase tetragonal do cristal.

Poderiam também ser repetidas as medidas das frequências dos modos A_{1g} e E_g , por espalhamento Raman, usando / um espectrômetro com rede holográfica, que poderia permitir uma maior aproximação da linha excitadora. Com relação aos mesmos fônons, uma análise de seus comportamentos (com a temperatura) para cristais com diferentes concentrações (determinadas) de impurezas, ou defeitos conhecidos, para estabelecer uma relação entre essas concentrações, e a temperatura em que ocorre a transição / antidistorciva é requerida.

Referências

- 1) P.A. Fleury, J.F. Scott e J.M. Worlock, Phys. Rev. Lett. 21, 16 (1968).
- 2) J. Petzelt e V. Dvorak, J. Phys. C, 9, 1587 (1976).
- 3) R.A. Cowley, Phys. Rev. 134, nº 4A, 981 (1964).
- 4) W. Cochran, Adv. Phys. 9, 387 (1960).
- 5) J.M. Worlock e D.H. Olson, in "Proceedings da segunda Conferência Internacional sobre Espalhamento da Luz em Sólidos", editado por M. Balkanski, Flammarion, Paris, pg.410, (1971).
- 6) L.A. Firstein, G.A. Barbosa e S.P.S. Porto, in "Proceedings da Terceira Conferência Internacional sobre Espalhamento da Luz em Sólidos", editado por M. Balkanski, R.C.C. Leite e S.P.S. Porto, Flammarion, Paris, pg.866 (1975).
- 7) L. Rimai e J.L. Parsons, Solid State Comm. 5, 387 (1967).
- 8) C.H. Perry, J.H. Fertel e T.F. McNelly, J. Chem. Phys. 47, nº 5, 1619 (1967).
- 9) Y. Yamada e G. Shirane, J. Phys. Soc. Jap., 26, nº2, 396 (1969).
- 10) F.W. Lyttle, J. Appl. Phys. 35, nº 7, 2212, (1964).
- 11) F. Jona e R. Pepinsky, Phys. Rev., 103, 1126 (1956).
- 12) H. Oshima e E. Nakamura, J. Phys. Chem Solids, 27, 481 (1966).
- 13) V.A. Zemann e J. Zemann, Cryst. 10, 409 (1957).
- 14) V. Dvorak, Phys. Status Sol. (b), 52, 93 (1972).
- 15) B. Dorner, J.D. Axe e G. Shirane, Phys. Rev. B, 6(5), 1950 (1972).

APÊNDICE A

Regras de Seleção para o Espalhamento Raman de Primeira Ordem

De acordo com a teoria geral, o elemento de matriz $(f_\lambda)_{ik}$ de um certo operador f_λ difere de zero, apenas se o produto das representações $\Gamma^{i*} \times \Gamma^\lambda \times \Gamma^k$ contém uma representação unitária, isto é,

$$\Gamma^{i*} \times \Gamma^\lambda \times \Gamma^k \supset A, \quad (A-1)$$

onde Γ^i é a representação do grupo de simetria do sistema quântico, de acordo com o qual a função de onda do estado inicial é transformada, Γ^k é a representação de acordo com a qual a função de onda do estado final é transformada (considera-se os estados final e inicial diferentes), Γ^λ é a representação de acordo com a qual o f_λ é transformado, e A é uma representação unitária. No caso do espalhamento Raman, o operador f_λ é, na aproximação da teoria da polarizabilidade, um tensor simétrico de segunda ordem α_{ps} , cujas componentes se transformam de acordo com as representações irredutíveis $[V]^2$ do grupo de direção do cristal. Para o processo Raman de primeira ordem, a transição ocorre entre os níveis vibracionais de comprimentos de onda grandes, que são classificados, aproximadamente, de acordo com as representações irredutíveis do grupo puntual F do cristal. Então, para derivar as regras de seleção dos espectros Raman de primeira ordem, é suficiente conhecer as representações irredutíveis do grupo F .

Consideremos o espalhamento Stokes (a análise para o caso anti-stokes é semelhante). O estado inicial é o estado fundamental e corresponde à representação unitária. Então, (A-1) toma

a forma:

$$[V]^2 \times \Gamma^K \supset A \quad (A-2)$$

De acordo com a teoria geral das representações, isso é equivalente a

$$[V]^2 \supset \Gamma^K \quad (A-3)$$

isto é, o espalhamento Raman será permitido para a transição $A \rightarrow \Gamma^K$, se a representação $[V]^2$ contiver pelo menos uma representação irredutível Γ^K . A expansão da representação $[V]^2$ em componentes irredutíveis pode ser realizada usando a relação:

$$n_{\Gamma^K} = \frac{1}{f} \sum_h \chi^{[V]^2}(h) \chi^{\Gamma^K}(h) \quad (A-4)$$

onde $\chi^{[V]^2}(h) = 2 \cos \phi (\pm 1 \pm 2 \cos \phi)$; ϕ é o ângulo de rotação; o sinal depende da rotação ser própria ou imprópria, e $\chi^{\Gamma^K}(h)$ são os caracteres das representações irredutíveis do grupo F.

Se $M_{\Gamma^K} \neq 0$, então as componentes do tensor de polarizabilidade, que se transformam de acordo com essa representação, são também diferentes de zero. Usando (A-4) é fácil verificar quais componentes do tensor Raman são diferentes de zero para um dado cristal. Os resultados para as classes cristalinas mais importantes são apresentados na tabela de Loudon⁽¹⁾, onde as representações irredutíveis que são ativas no espectro Raman de primeira ordem, estão relacionadas. Quando aparece um x, y ou z entre parênteses, depois de uma representação irredutível, significa que a vibração é também ativa no infravermelho

e essa é a direção da polarização

Tabela A-1

sistema	grupo puntual	Tensores de Espalhamento e Representações irreduzíveis dos modos ativos em Raman				
Monoclinico		$\begin{bmatrix} a & 0 & d \\ 0 & b & 0 \\ d & 0 & e \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & e & 0 \\ e & 0 & f \\ 0 & f & 0 \end{bmatrix}$			
	$2(C_2)$	$A(y)$	$B(x, z)$			
	$m(C_2)$	$A(x, z)$	$A''(y)$			
	$2/m(C_{2h})$	A_g	B_g			
Ortorombico		$\begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & e \\ 0 & 0 & 0 \\ e & 0 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & f \\ 0 & f & 0 \end{bmatrix}$	
	$222(D_2)$	A	$B_1(2)$	$B_2(y)$	$B_3(x)$	
	$mm2(C_{2v})$	$A_1(z)$	A_2	$B_1(x)$	$B_2(y)$	
	$mmm(D_{2h})$	A_g	B_{1g}	B_{2g}	B_{3g}	
Trigonal		$\begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} c & d & e \\ d & -c & f \\ e & f & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} d & -e & -f \\ -e & -d & e \\ -f & e & 0 \end{bmatrix}$		
	$3(C_3)$	$A(z)$	$E(x)$	$E(y)$		
	$3(C_6)$	A_g	E_g	E_g		
Trigonal		$\begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & -e & d \\ 0 & d & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & -e & -d \\ -e & 0 & 0 \\ -d & 0 & 0 \end{bmatrix}$		
	$32(D_3)$	A_1	$E(x)$	$E(y)$		
	$3m(C_{3v})$	$A_1(z)$	$E(y)$	$E(-x)$		
	$3m(D_{3d})$	A_{1g}	E_g	E_g		

Tabela A-1 - Continuação

sistema	grupo puntual	Tensores de Espalhamento e Representações irreduzíveis dos modos ativos em Raman					
Tetragonal		$\begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} c & d & 0 \\ d & -e & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & e \\ 0 & 0 & f \\ e & f & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & -f \\ 0 & 0 & e \\ -f & e & 0 \end{bmatrix}$		
	$4(C_4)$	$A(z)$	B	$E(x)$	$E(y)$		
	$4(S_4)$	A	$B(z)$	$E(x)$	$E(-y)$		
	$4/m(C_{4h})$	A_g	B_g	E_g	E_g		
		$\begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & -e & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & e \\ 0 & 0 & 0 \\ e & 0 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e \\ 0 & e & 0 \end{bmatrix}$	
	$4mm(C_{4v})$	$A_1(z)$	B_1	B_2	$E(x)$	$E(y)$	
	$422(D_4)$	A_1	B_1	B_2	$E(-y)$	$E(x)$	
	$42m(D_{2d})$	A_1	B_1	$B_2(z)$	$E(y)$	$E(x)$	
	$4/mmm(D_{4h})$	A_{1g}	B_{1g}	B_{2g}	E_g	E_g	
Hexagonal		$\begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & c \\ 0 & 0 & d \\ c & d & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & -d \\ 0 & 0 & c \\ -d & c & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} e & f & 0 \\ f & -e & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} f & -e & 0 \\ -e & -f & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$	
	$6(C_6)$	$A(z)$	$E_1(x)$	$E_1(y)$	E_2	E_2	
	$6(C_{3h})$	A'	A''	E''	$E'(x)$	$E'(y)$	
	$6/m(C_{6h})$	A_g	E_{1g}	E_{1g}	E_{2g}	E_{2g}	
		$\begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & c \\ 0 & c & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & -c \\ 0 & 0 & 0 \\ -c & 0 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} d & 0 & 0 \\ 0 & -d & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$	

Tabela A-1 - Continuação

sistema	grupo Pontual	Tensores de Espalhamento e Representações irreduzíveis dos modos ativos em Raman					
Cúbico	622(D_6)	A_1	$E_1(x)$	$E_1(y)$	E_2	E_2	
	6mm(C_{6y})	$A_1(z)$	$E_1(y)$	$E_1(-x)$	E_2	E_2	
	6m2(D_{3h})	A_1'	E''	E''	$E'(x)$	$E'(y)$	
	6/mmm(D_{6h})	A_{1g}	E_{1g}	E_{1g}	E_{2g}	E_{2g}	
		$\begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & a \end{bmatrix} \begin{bmatrix} b & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & -2b \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -b\sqrt{3} & 0 & 0 \\ 0 & b\sqrt{3} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d \\ 0 & d & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 0 & d \\ 0 & 0 & 0 \\ d & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$					
	23(T)	A	E	E	$F(x)$	$F(y)$	$F(z)$
	$m^3(T_h)$	A_g	E_g	E_g	F_g	F_g	F_g
	432(O)	A_1	E	E	F_2	F_2	F
	43m(T_d)	A_1	E	E	$F_2(x)$	$F_2(y)$	$F_2(z)$
	$m3m(O_h)$	A_{1g}	E_g	E_g	F_{2g}	F_{2g}	F_{2g}

REFERÊNCIA.

01- R. Loudon- Adv. Phys. 13, 423 (1964)

APÊNDICE B

Modos de Vibração da Célula Unitária

Geralmente, se uma rede contém N células primitivas, com n partículas por células os $3nN$ graus de liberdade vibracionais são distribuídos em $3n$ ramos: 3 acústicos e $(3n-3)$ óticos.

A conservação de K requer que transições óticas fundamentais ocorram em $K = 0$. Então, um máximo de $(3n-3)$ fundamentais devem ser observados nos espectros vibracionais, já que os três ramos acústicos têm frequências que vão para zero no centro da zona. Esses $(3n-3)$ fundamentais correspondem a movimentos em fase, de átomos equivalentes em cada célula primitiva. Podemos, então, predizer a simetria e atividade ótica dessas vibrações, apenas a partir de uma consideração da célula primitiva. Também, é fácil ver que num cristal molecular contendo n moléculas (não lineares) por célula e Z átomos por molécula, os $3nZ$ graus de liberdade de movimentos, serão distribuídos em n $(3Z-6)$ vibrações internas, 3 $(n-1)$ modos translacionais da rede, $3n$ modos de libração da rede, e 3 modos acústicos. Em outras palavras, cada uma das vibrações internas da molécula pode dar nascimento a um máximo de n componentes no espectro do cristal. Se uma vibração for degenerada na molécula livre, essa degenerescência pode ser levantada no sólido, que trará mais componentes. Os graus de liberdade externos, correspondentes aos movimentos obstruídos de moléculas essencialmente rígidas, aparecerão como vibrações de baixas frequências, que podem ser subdivididas em liberações e translações.

Modos da Célula Unitária:

Qualquer estrutura cristalina pode ser descrita - por um dos 230 grupos espaciais. Mostra-se que um grupo espacial é o produto de um grupo de translação e o grupo fator (ou grupo da célula unitária), geralmente isoformo com um dos 32 grupos puntuais (que definem as várias classes cristalinas). Então, a tabelá de caracteres de qualquer grupo fator é idêntica à do grupo puntual correspondente, embora o puntual possa conter operações de simetria que não são puramente operações de ponto (como aquelas induzidas por planos de deslizamento e eixos de parafuso).

Na presente discussão, a célula unitária é tomada como o menor volume de um cristal que irá gerar a rede toda - (através de translações ao longo de eixos convenientemente esco - lhidos). A célula unitária pode não ser primitiva. O número de células primitivas por célula unitária pode ser determinado facilmente para qualquer grupo espacial, a partir de uma consideração - da simetria da rede, ou a partir do número de coordenadas de posições equivalentes numa célula.

Como os únicos modos que podem ocorrer como fundamentais nos espectros vibracionais dos cristais são aqueles para os quais $K = 0$, então precisamos considerar apenas as transições que correspondem a movimentos em fase de átomos e grupos estruturais equivalentes. A célula unitária pode, então, ser tratada como uma grande molécula, e podemos aplicar os procedimentos usuais de Teoria de Grupos para classificar as simetrias e atividade ōtica dos modos fundamentais (1).

O procedimento consiste em obter, para todas as operações de simetria (R) do grupo puntual (isomorfo com o grupo

fator), o carater $\chi(R)$ das representações irreduzíveis correspondentes aos vários graus de liberdade dos átomos ou unidades estruturais na célula primitiva. O número de vezes (n) que cada representação irreduzível (Γ_K) está contida numa redutível é:

$$n(\Gamma_K) = \frac{1}{h} \sum_R \chi(R) \chi_K(R) \quad (B-1)$$

onde

h = nº total de operações de simetria do grupo puntual

$\chi(R)$ = carater da representação redutível para a operação R

$\chi_K(R)$ = carater da representação irreduzível para a operação R

Os caracteres de uma representação redutível $\chi(R)$ podem ser dados como

$$\chi(R) = N(R) C(R) \quad (B-2)$$

onde $N(R)$ é o número de unidades (átomos, moléculas ou ions) que permanecem invariantes, quando operados por R , e $C(R)$ é a contribuição dessa unidade, ao carater. Quando consideramos os três graus de liberdade de uma unidade, essas contribuições são:

$$C(R) = \pm 1 + 2 \cos\left(\frac{2\pi K}{n}\right) \quad (B-3)$$

onde o sinal (+) é usado para rotações próprias (C_n^K), e (-) para rotações impróprias (S_n^K).

Quando lidamos com a representação para os modos vibracionais do cristal, a contribuição por unidade invariante - (poliatômica) pode ser obtida da matriz de transformação do vetor movimento angular. Para unidades não lineares:

$$C_L(R) = 1 \pm 2 \cos\left(\frac{2\pi K}{n}\right) \quad (B-4)$$

onde (+) e (-) significam o mesmo que em (B-3); no caso de unidades lineares,

$$C_L(R) = \pm 2 \cos \left(\frac{2\pi\kappa}{n} \right) \quad (B-5)$$

exceto para rotações C_2 perpendiculares ao eixo molecular C_∞ e reflexões em planos que contem esse eixo, para os quais $C_L(R) = 0$

A fim de obter a representação total da célula unitária como um todo, cada átomo é tomado como uma unidade. A dimensão da representação redutível então obtida, é três vezes o número de átomos por célula, como é visto do produto $N(R) C(R)$ para a operação identidade E. O número de vezes (n_i) , que cada representação irreduzível do grupo puntual está contida na representação total, é facilmente obtido das equações (B-1), (B-2) e (B-3).

Para obter as operações de translação (incluindo os modos acústicos), procedemos da mesma forma só que cada grupo-estrutural é tomado como uma unidade. Em cristais moleculares, essa unidade será uma molécula, mas o procedimento pode ser aplicado a ions em cristais iônicos. Os modos acústicos podem ser caracterizados diretamente das equações acima, tomando a célula primitiva toda como uma unidade; então, $\chi(R) = C(R)$.

Para os modos libracionais (rotacionais), os caracteres das representações irreduzíveis são obtidos da equação (B-2), fazendo $N(R)$ igual ao nº de moléculas invariantes sob operações R (ou ions poliatômicos, invariantes em cristais iônicos). As contribuições por unidades invariantes, são obtidas de (B-4) e (B-5).

Portanto, chamando:

$N_a(R)$: nº de átomos que permanecem invariantes sob R.

$N_s(R)$: nº de grupos estruturais (moléculas/ions) invariantes sob R.

$N_p(R)$: nº de grupos poliatômicos (moléculas/ions) invariantes -
sob R (em sólidos moleculares, $N_s(R) = N_p(R)$).

$C(R)$ e $C_L(R)$: Contribuição ao caráter por unidade invariante
então, os caracteres das várias representações serão:

para todos os modos da célula unitária: $\chi(R) = N_a(R) C(R)$

para modos de translação (incluindo acústicos) $\chi(R) = N_s(R) C(R)$

modos acústicos : $\chi(R) = C(R)$

modos puramente translacionais : $\chi(R) = [N_s(R) - 1] C(R)$

modos libracionais : $\chi(R) = N_p(R) C_L(R)$

Podemos obter facilmente os números de modos to
tais (n), modos translacionais (T : acústicos e T , óticos), e mo
dos libracionais, a partir dos caracteres das várias representações,
e da tabela de caracteres do grupo puntual apropriado, usando a
equação (B-1).

Para se obter o número de modos internos (n') de
cada espécie, subtrai-se o número de modos translacionais e o nu
mero de modos libracionais, de n (totais).

Vetores da Base

São obtidos de⁽²⁾ :

$$\rho_{\lambda\mu} \{ |\kappa\rangle_{i_\beta} \} = \sum_{\gamma} |\gamma\rangle \langle \gamma|_{i_\beta} M_{\lambda\mu}^{S*}(\gamma) \quad (B-6)$$

onde:

os índices $\lambda\mu$ são usados para designar cada elemento de
matriz das vibrações degeneradas,

κ designa os átomos da célula unitária,

$i_\beta \rightarrow x, y, z$,

γ varia sobre as operações do grupo puntual,

$|\gamma\rangle$ representa as permutações dos átomos da célula unitária,

$M_{\lambda\mu}^{S*}(\gamma)$ são os elementos de matriz da representação
 $(S \equiv A_{1g}, A_{2g} \dots)$

REFERÊNCIAS

- 1) S. Bhagawantam e T. Venkatarayudu - "Theory of Groups and its Applications to Physical Problems", Academic Press, New York London (1969).
- 2) R.S. Katiyar, J. Phys. C. Solid State Phys. 3, 1087 (1970).

APÊNDICE C

As Soluções Longitudinais e Transversais da Função Dielétrica;
A Relação de Lyddanne - Sachs-Teller

Vamos resolver a equação (III-5) :

$$\epsilon = \epsilon_{\infty} + \sum_{j=1}^n \frac{S_j \Omega_j^2}{\Omega_j^2 - \omega^2 + i\omega\alpha_j} \quad (C-1)$$

para vibrações livres, o que significa considerar todas as equações de movimento (inclusive as equações de Maxwell), na ausência de cargas livres e correntes.

As equações de Maxwell, neste caso, ficam:

$$\begin{aligned} \vec{\nabla} \cdot \vec{D} &= \vec{\nabla} \cdot \vec{E} \\ \vec{\nabla} \times \vec{E} &= -\mu_0 \vec{\nabla} \times \vec{H} \\ \vec{\nabla} \times \vec{H} &= \vec{\nabla} \times \vec{D} \\ \vec{D} &= \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \epsilon \epsilon_0 \vec{E} \end{aligned} \quad (C-2)$$

A primeira equação tem dois conjuntos de raízes, dependendo se $\epsilon = 0$ ou $\text{div } E = 0$. Vamos estudar primeiro as raízes de $\epsilon = 0$ (ou os polos de $1/\epsilon$). Multiplicando (C-1) por todos os denominadores ressonantes, consideramos as raízes na forma:

$$\begin{aligned} \prod_{j=1}^n (\Omega_j^2 - \omega^2 + i\omega\alpha_j) &= \Omega_1^2 \Omega_2^2 \dots \Omega_n^2 \{S_1 + S_2 + \dots S_n + \epsilon_{\infty}\} + \\ &+ i\omega(\dots) - \omega^2(\dots) - \dots + (-1)^n \omega^{2n} \epsilon_{\infty}. \end{aligned} \quad (C-3)$$

Então, $\epsilon = 0$ tem $2n$ raízes $\omega_{L1}, \omega_{L2}, \dots, \omega_{L2n}$, que como vemos, ocorrem em pares, (ω_L com seu complexo conjugado negativo $-\omega_L^*$). Escrevendo o lado direito de (C-3) na forma fatorada, e fazendo uso do fato de que as raízes ocorrem em pares, temos:

$$\begin{aligned}
&= \prod_{j=1}^n (\Omega_j^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_j) \\
&= (-1)^n \epsilon_\infty (\omega - \omega_{L1}) (\omega - \omega_{L2}) \dots (\omega - \omega_{L2n}) \quad (C-4) \\
&= (-1)^n \epsilon_\infty \{\omega^2 - |\omega_{L1}|^2 - 2i\omega \text{Im}(\omega_{L1})\} \dots \{\omega^2 - |\omega_{Ln}|^2 - 2i\omega \text{Im}(\omega_{Ln})\}
\end{aligned}$$

onde Im se refere à parte imaginária das raízes (que são, em geral, complexas). Uma variedade de regras de soma pode agora ser obtida, igualando-se os coeficientes de termos equivalentes em (C-3) e (C-4). A mais importante delas⁽¹⁾ é obtida igualando-se os termos independentes da frequência,

$$\frac{|\omega_{L1}|^2 |\omega_{L2}|^2 \dots |\omega_{Ln}|^2}{\Omega_1^2 \Omega_2^2 \dots \Omega_n^2} = \frac{\epsilon_\infty + \sum_j S_j}{\epsilon_\infty} = \frac{\epsilon(0)}{\epsilon_\infty} \quad (C-5)$$

onde $\epsilon(0) = \epsilon_\infty + \sum_j S_j$ é a constante dielétrica para frequências, da equação (C-1). (Na fase paraelétrica, é ela que deve obedecer a lei de Curie, $\epsilon(0) \approx C/(T - T_c)$).

A equação (C-5) é a relação de Lyddane - Sachs - Teller, que conecta o valor absoluto de ω_{Lj} (que veremos abaixo que são as frequências dos modos longitudinais), com os parâmetros constantes de força Ω_j . Na ausência de amortecimento, os Ω_j seriam reais. Uma discussão das outras regras de soma é dada por Barker⁽²⁾. Para deduzir a natureza das soluções, reescrevemos as equações de Maxwell (C-2), considerando soluções de ondas planas $\sim \exp \{i(\vec{q} \cdot \vec{x} - \omega t)\}$. Como $\vec{\nabla} = i \vec{q}$ para este caso, as equações ficam:

$$\begin{aligned}
\vec{q} \cdot \vec{D} &= \vec{q} \cdot \vec{H} = 0 \\
\vec{q} \times \vec{E} &= \omega \mu_0 \vec{H} \\
\vec{q} \times \vec{H} &= -\omega \vec{D} \\
\vec{D} &= \epsilon \epsilon_0 \vec{E}
\end{aligned}
\tag{C-6}$$

Então, $c = 0$ implica que $\vec{D} = 0$, $\vec{H} = 0$, e $\vec{q} \times \vec{E} = 0$. Segue que $\vec{E}$ e $\vec{q}$ são paralelos entre si, e com $\vec{P}$. As soluções são, portanto, modos longitudinais com frequência independentes do vetor de onda (curvas de dispersão planas).

O outro conjunto possível de soluções para as equações de movimento tem $\text{Div } \vec{E} = 0$. Para soluções de ondas planas isso implica de (C-6), que $\vec{q}$, $\vec{E}$ e $\vec{H}$ formam sistema de vetores ortogonais, na ordem dada. A equação de onda para esses modos transversais segue da solução simultânea de $(\vec{q} \times \vec{E} = \omega \mu_0 \vec{H})$ e $(\vec{q} \times \vec{H} = -\omega \vec{D})$, ou seja, de

$$\nabla^2 \vec{E} = \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon \vec{E}
\tag{C-7}$$

Essa equação descreve um movimento ondulatório com dispersão $\vec{q}^2 c^2 = \epsilon \frac{\omega^2}{\omega_0^2}$ onde ϵ é dada por (C-1), e onde C é a velocidade da luz no vácuo. Esses são modos misturados fonon-foton aos quais costuma-se referir como polaritons. O caráter geral da dispersão é mais facilmente visualizado para o caso do amortecimento desprezível, esboçado na figura abaixo, para o caso de três fonons sem amortecimento.

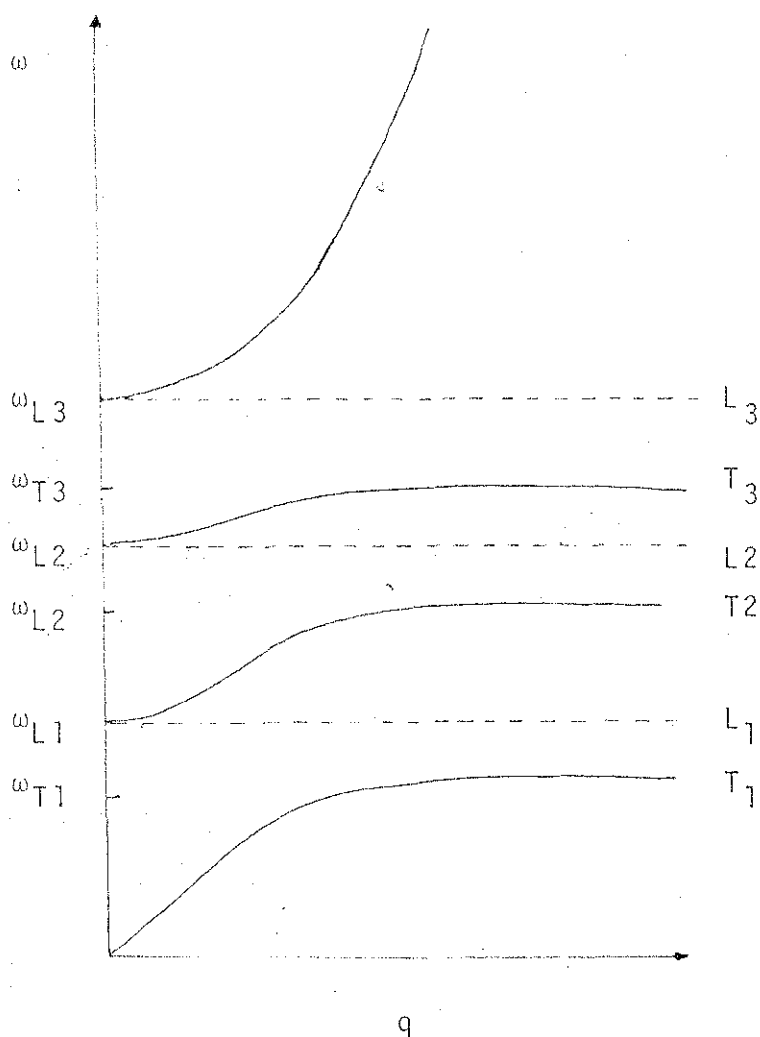


Figura C-1 : Dispersão (qualitativa) para polariton longitudinal (L_i) e transversal (T_i), para o caso de três modos não amortecidos.

As curvas mostram regiões de comportamento do tipo de fôtons, a frequências muito altas e muito baixas (com curvaturas determinadas por constantes dielétricas limites de altas e baixas frequências, respectivamente), mas juntam-se continuamente a curvas do tipo de fonon em frequências intermediárias. Notamos,

também, que existem intervalos, onde as vibrações são completamente amortecidas, entre pares de frequências de fonons transversais e longitudinais. Born e Huang⁽³⁾ mostraram que, próximo das frequências transversais, a energia é carregada principalmente pela parte elétrica do campo, enquanto à frequências muito altas, logicamente, os ions não podem tomar parte nas vibrações de forma apreciável, devido à sua grande inércia, e as soluções são essencialmente radiativas. As curvas correspondentes para a função dielétrica são mostradas na figura abaixo.

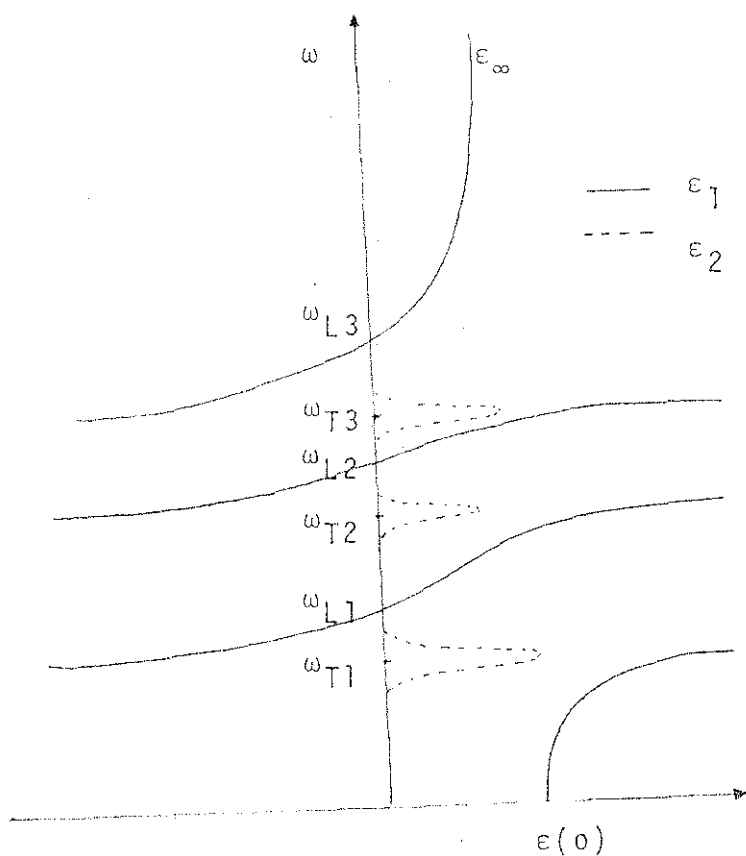


Figura C-2 : Parte real e parte imaginária da função dielétrica para a situação de três modos. Permitiu-se algum amortecimento, para evitar que ϵ_2 se tornasse uma função delta.

Um espectro mais realístico é mostrado na figura (C-3), onde esquematizamos as soluções transversais para os três modos clássicos que "ajustam" o comportamento dielétrico do SrTiO_3 .

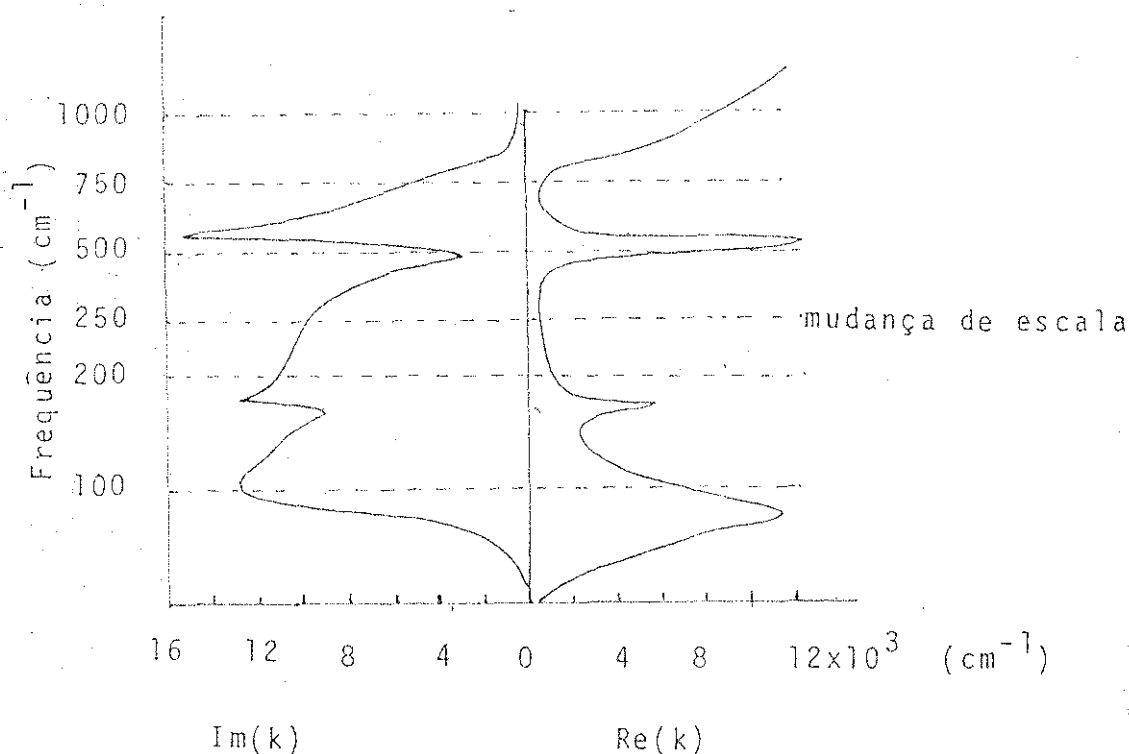


Figura C-3 : Curvas de dispersão para os modos polaritons transversos no SrTiO_3

O gráfico foi feito para frequências reais e novamente mostra o comportamento de foton para altas e baixas frequências, mas agora não existem intervalos completamente não propagantes, e existem modos transversais em todas as frequências, embora ainda existam regiões onde os modos são altamente amortecidos.

Definimos as frequências dos fonons transversais

ω_{T_j} como os polos da constante dielétrica. Então, da equação (C-1), segue que:

$$\omega_{T_j} = \pm \left(\Omega_j^2 - \frac{1}{4} \gamma_j^2 \right)^{1/2} + \frac{1}{2} i \gamma_j \quad (C-8)$$

É importante notar que os modos para os quais os efeitos de acoplamento foton-fonon são significativos (isto é, modos polaritons), cobrem apenas uma pequena região da zona de Brillouin, próximo do centro da zona. Realmente, a figura inclui uma região que se estende apenas até 10^{-4} , na direção do limite/da zona.

Vemos das equações (C-5) e (C-8), que na presença de amortecimento não são as frequências que representam os polos das respostas (isto é, as frequências dos fonons transversais), que entram na relação de Lyddane-Sachs-Teller, e, então, o reconhecimento de efeitos de amortecimento e polaritons são muito importantes se queremos obter resultados corretos neste contexto. / Para a interpretação da absorção no infravermelho e experimentos de reflexão, uma apreciação de efeitos de polaritons é, portanto, essencial. Ainda, se os modos ativos no infravermelho são também ativos em Raman, a curvatura da curva de dispersão próximo de $q=0$ (figura C-1), é, também, diretamente detectável por espalhamento Raman na direção "em frente".

Talvez, a mais séria simplificação que incluímos, e que certamente requer um exame mais aprofundado, quando são feitas tentativas para interpretar os espectros reais, é aquela de um parâmetro de amortecimento independente da frequência.

REFERÊNCIAS

- 1) W.Cochran e R.A. Cowley, J. Phys. Chem. Solids, 23, 447 (1962).
- 2) A.S. Barker, Phys. Rev. A 136, 1290 (1964).
- 3) M.Born e K. Huang, "The Dynamical Theory of Crystal Lattices", Clarendon Press, Oxford (1954).

APÊNDICE D

Acoplamento Entre Modos

Para cada modo de frequência Ω_j , desacoplado, podemos escrever a função dielétrica (equação III-5):

$$\epsilon_j = \epsilon_\infty + \frac{S_j \Omega_j^2}{\Omega_j^2 - \omega^2 + i\gamma_j} \quad (D-1)$$

e daí,

$$\epsilon_{2j} = \frac{S_j \Omega_j^2 \gamma_j \omega}{(\Omega_j^2 - \omega^2)^2 + \gamma_j^2 \omega^2} \quad (D-2)$$

A generalização do formalismo para dois modos acoplados é obtida somando-se as funções dielétricas individuais e permitindo-se acoplamento entre os modos.

Especificamente, define-se uma função resposta G , tal que (1)

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + Q^+ G Q \quad (D-3)$$

onde,

$$Q_j = \sqrt{S_j} \Omega_j \gamma_j \quad (D-4)$$

e, para dois modos, de frequências Ω_1 e Ω_2 (não perturbados):

$$G^{-1} = \begin{bmatrix} \Omega_1^2 + i\Gamma_1\omega - \omega^2 & K_{12}^2 + i\Gamma_{12}\omega \\ K_{12}^2 + i\Gamma_{12}\omega & \Omega_2^2 + i\Gamma_2\omega - \omega^2 \end{bmatrix} \quad (D-5)$$

K_{12} é a constante de uma "mola" que conecta os osciladores;

Γ_{12} é a constante de amortecimento ligando os dois modos;

neste caso,

$$\epsilon_2(\omega) = \text{Im} \sum_{i,j} \frac{Q_i G_{ij} Q_j}{i} \quad (D-6)$$

As frequências dos modos normais perturbados são obtidas fazendo-se a diagonalização da matriz (D-5). Fisicamente, o efeito, tanto de K_{12} como de Γ_{12} , é de produzir assimetrias nas linhas, que de outra forma, seriam Lorentzianas. De fato, qualquer espectro dado pode ser reproduzido, ou com K_{12} diferente de zero (acoplamento real), ou Γ_{12} diferente de zero (acoplamento imaginário); como as partes real e imaginária da matriz na equação (D-5) podem ser diagonalizadas independentemente, não é algebricamente necessário incluir K_{12} e Γ_{12} ao mesmo tempo.

REFERÊNCIA

- 1) R.S. Katiyar, J.F. Ryan, e J.F. Scott, Phys. Rev. 3, 4, 2635 (1971).