

APLICAÇÕES DO ESPALHAMENTO RAMAN NO ESTUDO DE
TRANSIÇÕES FERROELÉTRICAS EM CRISTAIS COM
ESTRUTURA DO TIPO DO KDP

Marco Antonio Fiori Scarparo
Orientador: Prof. Dr. Ram Sharan Katiyar

Tese apresentada ao Instituto de Física
"Gleb Wataghin" da Universidade Estadual
de Campinas, como parte dos requisitos pa-
ra a obtenção do título de Doutor em Fí-
sica.

Abril - 1976

Esforçar-me-ei por viver com amor e solicitude, com
o prumo, sobre o nível, por meio do esquadro ...

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Dr. Ram Sharan Katiyar, orientador da presente tese, pela pacienciosa, decisiva e eficiente orientação na realização e conclusão da mesma.

Ao Prof. Dr. Sergio P.S. Porto pelas inúmeras sugestões e seguras discussões prestadas no decorrer da tese e principalmente pelo amparo moral com que me presenteou.

Ao Prof. Dr. Rogerio C.C. Leite pelo impulso inicial que me forneceu como também pela confiança que em mim depositou, que serviram, sem dúvida nenhuma, como um forte alicerce que me permitirá sustentar a dura jornada científica.

Ao Prof. Dr. Ramakant Srivastava, meu colega e leal amigo, pelas longas horas que ficou ao meu lado na realização desta tese, sempre com palavras de incentivo.

Ao Prof. Dr. Stephenson Katica Ellis e ao seu grupo, pela solidariedade que lhes são peculiar por dividirem comigo os seus tempos de utilização dos equipamentos dos seus laboratórios.

A um amigo da AMORC por saber compreender minhas faltas para com ele, durante a realização deste trabalho.

Às secretárias Neuza D. Oliveira e Valéria Duarte Souza pela eficiência, compreensão e paciência demonstradas na execução do importante trabalho datilográfico de minha tese.

Agradeço ao José Feliciano Domingues, à Lúcia Costa Cardoso e ao Orlando Gilberto Feriani pelas execuções das figuras e tabelas deste trabalho como também pela grande boa vontade demonstrada nas horas de correria.

Ao Geraldo F. Mendes, Danilo Cesar Dini e Flávio Barin pela grande ajuda na implantação e manutenção do nosso laboratório.

Aos grandes "caras" da computação, Antonio Assis L. Filho, Rubens Antonio Jorge, Wagner Villela e Luiz Miranda Lopes pela eficiência, e, principalmente pela ajuda que me prestaram.

Às bibliotecárias Vania Lando de Carvalho e Gisela Vicente de Azevedo pelas seguras informações e ótimo atendimento; agradeço também à atendente Ivone B. Freitas pela gentileza nos seus atendimentos.

Ao José Cícero M. Brandão e José Carlos Finezi pela grande disposição em me servir nos momentos de necessidade como também pela acolhida bastante amiga no laboratório de vidros.

Ao Juvenal Xavier de Oliveira, Antonio João Polaquini, Vanderlei N. Martinez, José P. Molina, Luiz N.S.R. Bufarah e a todo pessoal da mecânica pela grande capacidade e eficiência de monstradas na execução dos meus projetos durante a implantação do laboratório.

À Sandra Ferreira pela paciência e boa vontade demonstradas e auxílio prestado no decorrer desta tese.

Aos colegas José Cláudio Galzerani e João de Deus Freire pelas frutíferas conversas sobre vários problemas relacionados com a presente tese.

Finalmente, um agradecimento especial à minha esposa, por saber tão inteligentemente suportar minhas "intempéries" durante todos estes anos que trabalhei nesta tese.

À Rosa,

ao Cleber e

à Carin.

ÍNDICE

	PAG.
Resumo	xi
Abstract	xii
Relação das Figuras	vii
Relação das Tabelas	x
Capítulo I: INTRODUÇÃO	1
I.1: Considerações gerais sobre a ferroeletricidade..	1
I.2: Estrutura dos cristais do tipo do KH_2PO_4	8
I.3: Propriedades físicas dos cristais do tipo KH_2PO_4	11
I.3.1: Propriedades dielétricas e suas não li- nearidades	11
I.3.2: Polarização espontânea	13
I.3.3: Outras propriedades	15
I.4: Espectroscopia Raman e fonons nos cristais do KH_2PO_4 e isomorfos	16
I.5: Trabalhos anteriores sobre cristais do tipo do KH_2PO_4	23
I.6: Referências bibliográficas	30
Capítulo II: ESTUDOS TEÓRICOS EM FERROELÉTRICOS	32
II.1: Teoria de Cochran sobre o "soft mode"	32
II.2: Teoria de Kobayashi sobre spin e modo ótico acoplado	38
II.3: Teoria de Silverman sobre o sistema de pro- tons e fonons acoplados	43
II.4: Teoria de Mason sobre transição ferroelétrica.	46
II.5: Referências bibliográficas	55
Capítulo III: ESPALHAMENTO RAMAN E DISCUSSÕES DOS FO- NONS EM CRISTAIS DA ESTRUTURA DO KH_2PO_4 ..	57
III.1: Medidas experimentais	57
III.1.1: Montagem experimental	57
III.1.2: Preparação das amostras	59
III.1.3: Preparação criogênica	59
III.1.4: Medidas experimentais	59

	PAG.
III.2: Resultados experimentais e discussões	62
III.3: Referências bibliográficas	85
Capítulo IV: FORMALISMOS	86
IV.1: Formalismo da função de Green como função res posta do oscilador harmônico amortecido (DHO).	86
IV.2: Substituição do oscilador harmônico amorteci do (DHO) pelo oscilador da rede (LO)	91
IV.3: Referências Bibliográfica	98
Capítulo V: DISCUSSÃO DOS MODOS B_2 EM RELAÇÃO À FERRO ELETRICIDADE	99
V.1: Formalismo dos modos acoplados	99
V.2: Aplicações da teoria de Kobayashi com as mo dificações realizadas por Silverman	116
V.3: Referências bibliográficas	124
Capítulo VI: CONCLUSÕES	125
Sugestões para trabalhos futuros.....	129
Referências bibliográficas.....	131

Relação das Figuras

<u>Figuras</u>	<u>Página</u>
I.1: Estrutura cristalina do KH_2PO_4	10
I.2: Variação da constante dielétrica com a temperatura	14
II.1: Força de restauração e força coulombiana em função do deslocamento $\vec{U}$ para temperatura acima da temperatura de transição	36
II.2: Força de restauração e força coulombiana em função do deslocamento $\vec{U}$ na temperatura de transição	36
II.3: Duplo poço de potencial para uma partícula no caso de um cristal tipo ordem-desordem	47
III.1: Diagrama representativo do equipamento utilizado	58
III.2: Sistema para baixas temperaturas	60
III.3: Espalhamento Raman para os cristais de KDP, RDP, D-RDA e RDA na polarização $z(xz)y$ à temperatura ambiente	63
III.4: Espalhamento Raman para os cristais de D-RDA, RDA, KDP e RDP na polarização $y(xz)\bar{y}$ à temperatura ambiente	64
III.5: Espalhamento Raman para os cristais de RDP e RDA na polarização $x(zx)z$ (TO) à temperatura ambiente	65
III.6: Espalhamento Raman para os cristais de KDP, RDP, D-RDA e RDA na polarização $y(zz)x$ à temperatura ambiente	68
III.7: Espalhamento Raman para os cristais de RDA, D-RDA, KDP e RDP na polarização $z(xx)y$ à temperatura ambiente	69
III.8: Espalhamento Raman para os cristais de KDP e RDP na polarização $z(xx)\bar{z}$ à temperatura ambiente ..	71
III.9: Espalhamento Raman para os cristais de KDP, RDP, na polarização $y(xy)x$ à temperatura ambiente ..	73

III.10:	Espalhamento Raman para os cristais de D-RDA, RDP e RDA na polarização $z(xy)z$ à temperatura ambiente	75
III.11:	Espalhamento Raman para o cristal de RDP nas polarizações $y(zy)x$ ou $x(zx)y$ (B_1, B_2), $y(xy)x$ (A_1, A_2) e $x(zz)y$ (A_1) para a temperatura de 90°K	76
III.12:	Espalhamento Raman para o cristal de RDA nas polarizações $x(zz)y$ (A_1), $y(zy)x$ ou $x(zx)y$ (B_1, B_2) e $y(xy)x$ (A_2, A_1) à temperatura de 90°K	78
III.13:	Espalhamento Raman para o cristal de D-RDA nas polarizações $x(zz)y$ (A_1) à temperatura de 105°K , $y(xy)x$ (A_2, A_1) à temperatura de 140°K e $y(zy)x$ ou $x(zx)y$ (B_1, B_2) à temperatura de 105°K	79
III.14:	Espalhamento Raman para o cristal de RDP na polarização $y(xy)x$ à várias temperaturas	81
III.15:	Espalhamento Raman para o cristal de KDP na polarização $y(xy)x$ à várias temperaturas	82
III.16:	Espalhamento Raman para o cristal de RDA na polarização $y(xy)x$ à várias temperaturas	83
V.1:	$T/\tau_1 v s T$ para o modo 1, para o cristal de KDP, usando o oscilador harmônico amortecido com acoplamento real (R) e imaginário (I)	103
V.2:	$T/\tau_1 v s T$ para o modo 1, para o cristal de RDP, usando o oscilador harmônico amortecido com acoplamento real (R) e imaginário (I)	104
V.3:	$T/\tau_1 v s T$ para o modo 1, para o cristal de RDA usando o oscilador harmônico amortecido com acoplamento real (R) e imaginário (I)	105
V.4:	$\omega_2^2 v s T$ para o modo 2 para os cristais de KDP, RDP e RDA, usando o oscilador harmônico amortecido com acoplamento real (R)	107
V.5:	$\omega_2^2 v s T$ para o modo 2, para os cristais de KDP, RDP e RDA usando o oscilador harmônico amortecido com acoplamento imaginário (I)	108

V.6:	Variação com a temperatura do acoplamento real (Δ_{12}) entre os modos 1 e 2 usando o oscilador harmônico amortecido ($\Gamma_{12}=0$)	109
V.7:	Variação com a temperatura do acoplamento imaginário (Γ_{12}) entre os modos 1 e 2 usando o oscilador harmônico amortecido ($\Delta_{12}=0$)	110
V.8:	Espectro calculado dos modos 1 e 2 desacoplados usando o oscilador harmônico amortecido para o cristal de RDA à temperatura ambiente	111
V.9:	$T/\tau_1 v_{ST}$ para o modo 1, para o cristal de RDA, usando o oscilador da rede com acoplamentos real (R) e imaginário (I)	113
V.10:	$\omega_2^2 v_{ST}$ para o modo 1, para os cristais de RDA, KDP e RDP, usando o oscilador da rede com acoplamento real (R)	114
V.11:	$\omega_2^2 v_{ST}$ para o modo 2, para os cristais de KDP, RDP e RDA usando o oscilador da rede com acoplamento real (R)	115
V.12:	$\omega_i^2 v_{ST}$ e $\gamma_i v_{ST}$ para os modos 1 e 2 para o cristal de RDA usando o oscilador da rede, com acoplamento imaginário (I)	117
V.13:	Espectros calculados dos modos 1 e 2 desacoplados usando o oscilador da rede para o cristal de RDA à temperatura ambiente	118
V.14:	$\gamma_i v_{ST}$ e $\Delta_i v_{sw}$ para os modos 1 e 2 para o cristal de RDA usando o oscilador da rede com acoplamento real (R)	119
V.15:	Valores computados da temperatura de transição $T_C v_{ST}$ para os cristais de RDP e RDA. Valores experimentais das temperaturas de transição para os cristais de RDP e RDA	122
VI.1:	Dependência da constante dielétrica (parte real) com a frequência para várias temperaturas no KDP.	128

Relação das Tabelas

<u>Tabelas</u>	<u>Página</u>
I.1: Informação estrutural sobre o KDP	12
III.1: Freqüências em cm^{-1} observadas para os modos da configuração geométrica (xz) para os cristais de KDP, RDP, RDA e D-RDA na temperatura ambiente ...	67
III.2: Freqüências em cm^{-1} observadas para os modos das configurações geométricas $z(xx)y$, $z(xx)\bar{z}$ e $y(zz)x$ para os cristais de KDP, RDP, RDA e D-RDA na temperatura ambiente	72
III.3: Freqüências em cm^{-1} observadas para os modos das configurações $x(zz)y$, $y(xy)x$, $z(zy)x$ ou $x(zx)y$ para os cristais de RDP, RDA, D-RDA na fase ferroelétrica	80

R E S U M O

O espalhamento Raman à baixas frequências no KDP, RDP e RDA, na configuração geométrica $y(xy)x$ foi investigado como função da temperatura com uma ênfase especial próximo à temperatura de transição T_c . Para o espectro, na região do modo superamortecido e da vibração ("stretching") dos modos $A-BO_4$, foi feito o "fitting" para a função resposta de dois osciladores harmônicos amortecidos e também pelo oscilador da rede devido a Silberman. Em ambos os formalismos, considerando o acoplamento puramente real ou puramente imaginário, o modo superamortecido amolece com a temperatura, bem acima de T_c , mas se atém a uma frequência de "hard core" próximo à transição de fase. Estes resultados não indicam a existência de um modo se aproximando da frequência zero em contraste aos trabalhos anteriores realizados por vários autores.

A B S T R A C T

The low frequency Raman scattering in KDP, RDP and RDA in $y(xy)x$ configuration has been investigated as a function of temperature with particular emphasis near the transition temperature T_c . The spectra in the region of the overdamped and $A-BO_4$ stretching modes have been fitted to the response function of two coupled damped hamonic oscillators and that of lattice oscillators due to Silverman. In both the formalisms, assuming purely real or purely imaginary coupling the overdamped mode softens with temperature well above T_c but attains a "hard core" frequency near the phase transition. These results do not indicate existence of a mode approaching zero frequency in contrast to the earlier work by various authors.

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

I.1: Considerações gerais sobre a ferroeletricidade.

Nos últimos anos, tem havido um grande interesse no estudo de materiais ferroelétricos, devido a sua grande área de aplicação. Entretanto, o mecanismo da transição de fase paraelétrica-ferroelétrica, na maioria dos cristais não está ainda claramente entendido.

O descobrimento do fenômeno mais tarde conhecido como-ferroeletricidade foi feito em 1921 por Vasalek (1), investigando o cristal de sal de Rochelle (tartarato de sódio e potássio-tetra-hidratado).

Os cristais que apresentam o fenômeno da ferroeletricidade são chamados, por razões históricas, de ferroelétricos. Além da razão histórica, existe uma similaridade do fenômeno ferroelétrico como fenomeno ferromagnético, embora a similaridade seja simplesmente fenomenológica. Os cristais ferromagnéticos possuem u'a magnetização espontânea e também efeito histerese como uma relação entre a magnetização e o campo magnético aplicado. Os cristais ferroelétricos também possuem o efeito da histerese como uma relação entre o deslocamento elétrico e o campo aplicado, e este fato implica numa polarização espontânea, mesmo na ausência do campo. Uma das principais características dos cristais ferroelétricos é a da existência de domínios. Os domínios ferroelétricos são regiões macroscópicas nos quais a direção da polarização espontânea numa região, difere da região adjacente. Estas regiões, sob o efeito de um campo elétrico aplicado, podem inverter suas orientações. Esta ocorrência é fundamental nos cristais ferroelétricos, pois não é o fato destes tipos de cristais possuírem polarização espontânea que os caracterizam, mas sim o fato desta polarização espontânea poder ser reversível através da aplicação de um campo elétrico. Landauer e colaboradores (2)-calcularam o valor aproximado do campo necessário para estabelecer a polarização reversível para o cristal de titanato de bário e encontraram-no como sendo da ordem de 200 KV/cm, entretanto a reversibilidade pode também ocorrer com campos da ordem de 1 KV/cm devido aos domínios pequenos que estão presentes no cristal.

A polarização espontânea corresponde a magnetização intrínseca nos materiais ferromagnéticos, entretanto, existe -

uma diferença entre estes dois fenômenos. O momento magnético - de um material ferromagnético - pode ser detectado e medido pela aplicação de um campo externo, enquanto que a polarização elétrica pode ser semelhantemente detectada se o material reter cargas elétricas em sua superfície. De um modo geral, definimos a polarização como o momento de dipolo por unidade de volume. Na consideração de um material ferroelétrico, por exemplo esta polarização pode ser alterada por mudanças das condições - externas atuantes no material. Assim, os termos, dielétrico, piezoelétrico e piroelétrico referem-se a mudanças da polarização - como resultado de variações de condições externas, como o campo aplicado, a compressão e a temperatura, respectivamente. Estas mudanças podem ser detectadas como correntes em circuitos apropriados conectados ao material.

Assim, um campo elétrico aplicado $\vec{E}$, produz correntes dielétricas. O deslocamento elétrico $\vec{D}$ é dado por:

$$\vec{D} = \vec{E} + 4\pi\vec{P}, \quad (1.1)$$

onde $\vec{P}$ é a polarização.

Desta equação podemos definir a constante dielétrica - como sendo a derivada do deslocamento dielétrico com respeito - ao campo elétrico $\vec{E}$; semelhantemente, a derivada da polarização - $\vec{P}$ com respeito ao campo elétrico $\vec{E}$ aplicado é usualmente definida como a suscetibilidade dielétrica, então,

$$\frac{d\vec{D}}{d\vec{E}} = \epsilon \quad (\text{constante dielétrica}) \quad (1.2)$$

$$\frac{d\vec{P}}{d\vec{E}} = \chi \quad (\text{suscetibilidade dielétrica})$$

Os materiais piroelétricos possuem finita polarização, - mesmo na ausência de campo ou pressão externos; esta polarização - é a que comumente se chama de polarização espontânea. Considera - se então que se a polarização espontânea existe, o material é piroelétrico, isto é a polarização espontânea deverá variar com a temperatura. Os materiais piezoelétricos que não são também piroelétricos devem possuir polarização zero quando não houver campo ou pressão externos aplicados. De um modo geral podemos dizer que não há ferroelétricos que não sejam piroelétricos, como tam -

bém, não há piroelétricos que não sejam piezoelétricos.

Na maioria dos cristais ferroelétricos, uma temperatura característica, a temperatura de Curie, é observada, acima da qual a polarização espontânea desaparece, e o cristal é usualmente chamado de paraelétrico; o movimento térmico tende a destruir a ordem ferroelétrica. Alguns cristais ferroelétricos não tem ponto de Curie porque se fundem antes de deixarem a fase ferroelétrica. Existem casos especiais como o sal de Rochelle em que o aumento de temperatura acima de 0°C implica na mudança na forma da curva de histerese; sua altura diminui vagarosamente e sua largura decresce bastante até aproximadamente 24°C onde os lados da curva emergem em uma linha, como mostrado por Sawyer e colaboradores (3). Este cristal é dito então ter um ponto de Curie ferroelétrico a 24°C . Abaixo de 0°C a curva de histerese se fecha quando a temperatura decresce e próximo a -20°C a polarização espontânea também desaparece e não volta a nenhuma temperatura.

Esta temperatura de -20°C é conhecida como o ponto mais baixo da temperatura de Curie. Entretanto, vários trabalhos subsequentes a esta observação, mostraram que este efeito não é usual na maioria dos ferroelétricos, pois a maior parte destes conserva sua polarização espontânea até a mais baixa temperatura investigada. Como dissemos, nos cristais ferroelétricos, quando a temperatura está acima do ponto de Curie, o cristal não possui polarização espontânea, entretanto quando a temperatura decresce, no ponto de Curie, o cristal muda de classe, passando para uma classe de menor simetria, na qual a polarização não é zero. Esta transição também é conhecida como transição ferroelétrica ou usualmente de transição de fase.

A maioria dos ferroelétricos tem um comportamento anômalo próximo à temperatura de transição de fase, e este comportamento possivelmente é conseqüente da polarização reversível. Estes materiais apresentam em geral uma anomalia da constante dielétrica em certas direções quando mudam de fase. No titanato de bário, fosfato di-hidrogenado de potássio e sal de Rochelle, por exemplo, a constante dielétrica cresce rapidamente tendendo a um valor de pico quando a temperatura está próxima da temperatura de transição.

Em alguns ferroelétricos a dependência da constante dielétrica com a temperatura, acima da temperatura de transição

pode ser descrita pela lei de Curie-Weiss:

$$\epsilon(0) = \epsilon(\infty) + \frac{C}{T - T_0} \quad (1.3)$$

onde, $\epsilon(0)$ é a constante dielétrica estática, $\epsilon(\infty)$ é a constante dielétrica eletrônica, C a constante de Curie-Weiss e T_0 é a temperatura de Curie-Weiss.

A constante dielétrica $\epsilon(\infty)$ é a parte independente da temperatura e as vezes pode ser desprezada. Em geral o valor da temperatura de transição, comumente chamada T_c , coincide com a temperatura T_0 . Nas vizinhanças da temperatura T_0 , a constante dielétrica torna-se bastante grande e a relação entre a constante dielétrica e a suscetibilidade pode ser dada aproximadamente por:

$$\frac{\epsilon(0)}{4\pi} \approx \chi(0) \quad (1.4)$$

Em certos ferroelétricos, a temperatura T_0 , praticamente coincide com a temperatura T_c (transição de segunda ordem) mas em outros este fato não ocorre (transição de primeira ordem). Devemos enfatizar que a dependência da constante dielétrica com a temperatura, como na lei de Curie-Weiss, não é uma condição necessária para uma transição ferroelétrica ou uma demonstração conclusiva de que um particular material é ferroelétrico, embora a não linearidade da constante dielétrica seja uma significativa característica dos materiais ferroelétricos. O fato de em alguns materiais ferroelétricos a anomalia da constante dielétrica ser grande e dela seguir a lei de Curie-Weiss, pode simplesmente significar que o fenômeno cooperativo que leva à ferroeletricidade tem uma origem dielétrica.

Como citado anteriormente, num cristal ferroelétrico, quando a temperatura decresce, na temperatura de transição o cristal muda de classe, e esta mudança é a transição entre dois estados sólidos, ou seja, da forma de um cristal para a outra. Este fato acontece reversivelmente, sem quebra da estrutura do cristal como um todo. Do ponto de vista termodinâmico, costuma-se chamar de transição de primeira ordem aquela em que há uma descontínua variação do volume e da energia do cristal, e de transição de segunda ordem aquela em que esta descontinuidade não ocorre. Pode-se também dizer que a transição de fase de primeira ordem mos -

tra uma descontinuidade na polarização, ao passo que a transição de fase de segunda ordem não mostra esta descontinuidade.

Outras características dos materiais ferroelétricos, que possuem anomalias, serão discutidas, para os casos específicos dos cristais estudados.

Algumas propriedades dos cristais ferroelétricos podem ser resumidas e consideradas como fundamentais, tais como:

- 1) Estes materiais possuem uma curva dielétrica de histerese, indicando uma polarização espontânea reversível
- 2) Eles mostram o desaparecimento da histerese a uma certa temperatura, o ponto de Curie
- 3) Eles possuem estrutura de domínios
- 4) Eles possuem uma constante dielétrica alta, com o máximo valor no ponto de Curie
- 5) A variação da constante dielétrica acima do ponto de Curie, segue a lei de Curie-Weiss
- 6) Suas simetrias os colocam na classe polar
- 7) Eles tem uma transição de fase, no ponto Curie para a forma de mais alta simetria
- 8) O ponto de Curie é aumentado (ou o ponto de Curie - mais baixo é abaixado) pela aplicação de um campo elétrico
- 9) Há aparecimento de cargas superficiais na transição

Embora estas propriedades sejam consideradas fundamentais, somente a primeira poderia ser utilizada como critério para definirmos um material ferroelétrico.

Outro aspecto que devemos mencionar neste trabalho e que será objeto de nosso estudo e discussão é aquele relacionado com os conceitos do chamado "soft mode" e dinâmica de rede cristalina que serão comentados com mais detalhes no Capítulo II.

Raman e Nedungadi, em 1940 (4) parecem ter sido os primeiros a observar o "soft mode", na transição de fase estrutural utilizando a técnica do espalhamento Raman. Observaram que a transição no quartzo é acompanhada por um decréscimo da frequência na totalidade dos fonons óticos quando a temperatura se aproxima da temperatura de Curie ou crítica.

Alguns anos mais tarde, em 1959, Cochran (5) sugeriu que a transição de fase em alguns ferroelétricos deveria ser resultante de alguma instabilidade de um dos modos normais de vibração

da rede. Nesta teoria, a frequência do principal "soft" fonon - decresce ao se aproximar da temperatura crítica, e a força de restauração para o deslocamento do modo tende a zero. O deslocamento atômico estático, quando se vai da fase paraelétrica para a fase ferroelétrica, representa então o congelamento no deslocamento do modo do fonon instável. Como o estado ferroelétrico é caracterizado por uma polarização espontânea macroscópica - o "soft" fonon deve ser polar (ativo ou infravermelho). Especificamente poderíamos dizer que o ordenamento ferroelétrico envolve a instabilidade do fonon, no centro da zona de Brillouin, a $\vec{k} = 0$.

Pode-se verificar (6) também que a relação de dispersão - de Kramers-Kronig, pode ser utilizada para estabelecer a conexão entre as respostas estáticas e dinâmicas de um sistema dielétrico, assim,

$$\epsilon'(0,0,T) - \epsilon(\infty) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\epsilon''(\omega',0,T)}{\omega'} d\omega' \quad (1.5)$$

onde: $\epsilon'(\omega, \vec{q}, T)$ é a parte real e $\epsilon''(\omega, \vec{q}, T)$ a parte imaginária da dependência da constante dielétrica com o vetor da onda, $\epsilon(\infty)$ é o valor limite da constante dielétrica para frequências que - são muito maiores que a frequência de dispersão ferroelétrica. A expressão (1.5) mostra que a grande dependência da constante dielétrica $\epsilon(0,0,T)$ com a temperatura, como é encontrada nos ferroelétricos, só pode ocorrer se o espectro de perda $\epsilon''(\omega)$ contiver uma forte contribuição do "soft mode" com a temperatura, o qual pode ter um caráter ressonante ou de relaxação e não ser necessariamente fonon. Os modos normais do sistema são definidos como polos da $\epsilon(\omega, \vec{q}, T)$ e são geralmente encontrados como soluções complexas de $1/\epsilon(\tilde{\omega}) = 0$. O polo $\tilde{\omega}_1$ que é criticamente dependente da temperatura representa o "soft mode". No caso dos dielétricos, a constante dielétrica estática $\epsilon(0,0,T)$ segue a lei de Curie-Weiss:

$$\epsilon(0,0,T) = \frac{C}{T - T_0} \quad (1.6)$$

assim, $\frac{1}{\epsilon(0)} = 0$ para $T = T_0$

Pode-se verificar então, que a frequência complexa do "soft mode" dada por $\tilde{\omega} = \tilde{\omega}_1 = \omega_1' + i\omega_1'' = 0$ para $T = T_0$, é válida no

limite de estabilidade. Entretanto, se $T \neq T_0$, implica que $\tilde{\omega}_i \neq 0$. Segundo esta teoria, a existência da lei de Curie-Weiss para a constante dielétrica implica na existência do "soft mode" de frequência complexa que vai para zero para $T = T_0$.

Este fato será amplamente discutido e colocado em evidência em nosso trabalho, quando apresentarmos os nossos resultados.

No caso do "soft mode" de natureza ressonante teremos $|\omega'| \gg |\omega''|$ e para $|\omega'| \ll |\omega''|$, a natureza do "soft mode" é de relaxação, do tipo de Debye. Para o caso dos ferroelétricos com um modo ativo no infravermelho, sem amortecimento, $\omega' \neq 0$ e $\omega'' = 0$ obtém-se da expressão (1.5) a relação de Lyddane-Sacks-Teller (L.S.T.), como:

$$\frac{\epsilon(0)}{\epsilon(\infty)} = \frac{\omega_L'^2}{\omega_T'^2} \quad (1.7)$$

onde ω_L' é o zero e ω_T' o polo da função dielétrica $\epsilon(\omega)$. Para um cristal cúbico e diatômico, ω_L' é a frequência do fonon ótico longitudinal e ω_T' a frequência do fonon ótico transversal, ambas no centro da zona de Brillouin. Entretanto, se como verificado experimentalmente, ω_L' independe da temperatura, então a relação L.S.T., juntamente com a lei de Curie-Weiss para a constante dielétrica estática, predizem também um comportamento do "soft mode" como um fonon transversal ótico, ativo no infravermelho, então,

$$\omega_T'^2 = A(T - T_0), \quad (1.8)$$

onde A é constante.

Para o caso do modo de Debye, (relaxação pura) $\omega' = 0$, $\omega'' \neq 0$ então,

$$\epsilon(\omega) = \epsilon(\infty) + \frac{\epsilon(0) - \epsilon(\infty)}{1 + i\omega\tau} \quad (1.9)$$

onde $\tau = \frac{1}{\omega_p''}$; há somente um polo ω_p'' e um zero ω_L'' da função dielétrica $\epsilon(\omega)$ e ambos são imaginários. A relação L.S.T. fica:

$$\frac{\epsilon(0)}{\epsilon(\infty)} = \frac{\omega_p''}{\omega_L''} \quad (1.10)$$

agora linear ao invés de quadrática em frequências.

A lei de Curie-Weiss para $\epsilon(0)$ e a independência de ω_L'' com a temperatura levam a um abaixamento crítico do tempo de relaxação de Debye;

$$\tau = \frac{1}{\omega_p''} \propto \frac{1}{T - T_0} \quad (1.11)$$

A principal diferença entre o "soft mode" de natureza puramente ressonante e de relaxação, é na formação do abaixamento crítico quando $T = T_0$. Num sistema "displacivo", as partes reais e imaginárias da frequência complexa do "soft mode", geralmente são diferentes de zero, e, $\omega' \neq 0$, $\omega'' \neq 0$, se $T \neq T_0$. Este "soft mode" será de natureza ressonante, embora possa ser fortemente amortecido. No sistema tipo ordem-desordem a parte imaginária da frequência do "soft mode" poderá ser também diferente de zero, $\omega'' \neq 0$ se $T = T_0$, mas a parte real da frequência do "soft mode" será realmente diferente de zero, $\omega' \neq 0$, como no sistema em estudo (KDP) onde o tunelamento é importante.

O propósito destas observações feitas é o de mostrarmos que para cristais do tipo KDP, não centrosimétricos na fase paraelétrica, ω_T' descrito na equação (1.8) apresenta certas vantagens ao ser estudado pela técnica do espalhamento Raman, utilizado por nós neste trabalho, com relação às técnicas experimentais usuais. No espalhamento de neutrons por exemplo, o fluxo de neutrons, na maioria dos reatores é da ordem de 10^9 a 10^{12} neutrons $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$, no centro do reator, portanto muito menos na amostra e não possibilita um estudo sistemático de transição de fase. Na técnica do infravermelho, há possibilidade de se estudar fonons até aproximadamente à frequência de 20 cm^{-1} , pois abaixo dela há enfraquecimento da energia da fonte tornando a detecção mais difícil. No espalhamento Raman, além da melhor resolução, pode-se estudar fonons de energia bastante baixa, até $\sim 5 \text{ cm}^{-1}$ da linha do Laser, com a vantagem de se poder realizá-lo com baixo custo em relação às demais técnicas.

I.2: Estrutura dos cristais do tipo KH_2PO_4

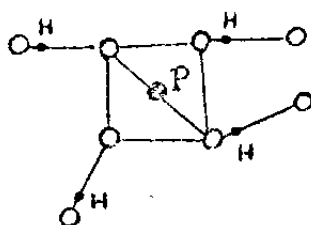
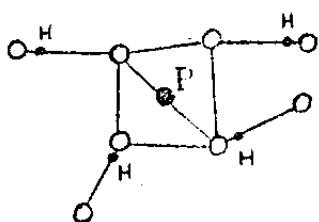
O cristal, fosfato di-hidrogenado de potássio KH_2PO_4 , geralmente chamado pela sua fórmula abreviada de KDP, se cristaliza no sistema tetragonal à temperatura ambiente. A esta tempe

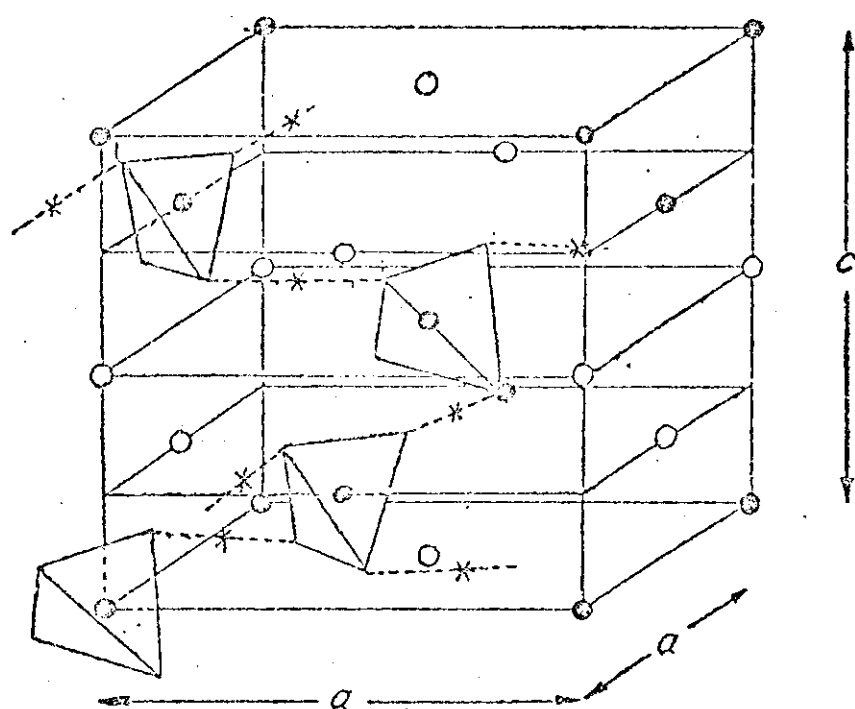
ratura, sua estrutura cristalina foi determinada por West (7) - em 1930 e foi confirmada por Frazer e Pepinsky (8) em 1953 utilizando a técnica do Raio X; e suas propriedades ferroelétricas - em 1935 por Busch e Scherrer (9). Na fase paraelétrica o cristal pertence ao grupo espacial D_{2d}^{12} ($I\bar{4}2d$), e na fase ferroelétrica o cristal é ortorrômbico e o grupo espacial é C_{2v}^{19} ($Fdd2$), com temperatura de transição de 123°K .

A estrutura do cristal é mostrada esquematicamente - pela célula unitária, na figura I.1. A célula unitária contém - quatro moléculas de KDP e suas constantes de rede são: $a=7.434 \text{ \AA}^{\circ}$ e $c=6.945 \text{ \AA}^{\circ}$. Cada átomo de fósforo é cercado por quatro oxigênios nos vértices de um tetraedro quase regular, formando os grupos PO_4 . Estes grupos, juntamente com os átomos de potássio (K) - formam uma estrutura de tal modo que os átomos de potássio e fósforo estão alternadamente colocados à distância $C/2$, na direção do eixo C. Cada grupo PO_4 está ligado a quatro outros grupos idênticos, espaçados de $c/4$ ao longo do eixo c.

Esta ligação é de tal maneira que existe uma ligação - de hidrogênio entre um oxigênio "mais alto" de um grupo PO_4 e um oxigênio "mais baixo" do grupo PO_4 vizinho, e cada ligação hidrogênica se situa quase que perpendicularmente ao eixo C.

Estudos de difração de neutrons realizados por Bacon - e Pease (10), revelaram que somente dois hidrogênios estão localizados mais próximos de um grupo qualquer PO_4 , e como um grupo, eles formam os ions H_2PO_4^- . Assim, há seis maneiras pelas quais os hidrogênios possam se localizar do modo citado acima, dando - origem a seis diferentes configurações do grupo H_2PO_4 : duas quando os hidrogênios estão mais próximos de ambos, tanto do oxigênio "mais alto" como do oxigênio "mais baixo" e quatro quando os hidrogênios estão mais próximos do oxigênio "mais alto" e de um oxigênio "mais baixo". Ambos os casos estão ilustrados nas - figuras abaixo:





-  ou  tetraedro de oxigênio
 * hidrogênio (H)
 fósforo (P)
 potássio (K)

Fig.I.I-Estrutura Cristalina do KH_2PO_4

O tetraedro PO_4 está também ligado ao átomo de potássio e cada átomo de potássio é cercado por oito oxigênios e estando mais próximo de quatro deles do que dos outros quatro. Os átomos de potássio e fósforo se encontram situados verticalmente um, acima do outro.

Informações a respeito da localização dos hidrogênios na estrutura à temperatura ambiente, foi dada pela projeção Fourier no plano (001), também realizada por Bacon e Pease, mostrando a posição do núcleo do hidrogênio não muito bem definida mas manchada entre duas posições, separadas de aproximadamente $0.35 \text{ \AA}$. A 77°K uma projeção Fourier semelhante, mostraram as posições mais bem definidas.

Finalmente na tabela I.1 as posições atômicas para a célula primitiva do KDP.

De um modo geral, toda a consideração feita até agora para o KDP, vale a princípio para todos os seus isomorfos. Estes cristais podem ser considerados como compostos de ions A^+ e B^- , com $\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ e $\text{B} = \text{H}_2\text{PO}_4$ ou H_2AsO_4 . Destes compostos, serão objetos de nosso estudo, além do KDP, considerado como cristal "base", o RbH_2PO_4 (RDP) e RbH_2AsO_4 (RDA) e RbD_2AsO_4 (D-RDA) que serão comparados em relação aos nossos resultados.

I.3: Propriedades físicas dos cristais do tipo do KDP

Mencionaremos neste tópico algumas propriedades físicas dos cristais do tipo do KDP, levando em consideração o fato de que as ordens de grandezas mencionadas para o cristal "base" (KDP) podem ser diferentes em relação aos seus isomorfos, entretanto, as propriedades físicas podem ser consideradas como idênticas.

I.3.1: Propriedades dielétricas e suas não linearidades

A constante dielétrica do KDP tem sido estudada por muitos autores. Em 1938, Busch (11) mostrou o comportamento da constante em função da temperatura. Para o KDP as medidas das constantes dielétricas ao longo do eixo a (ϵ_a) e ao longo do eixo c (ϵ_c), respectivamente direções paralelas ao eixo x e z, mostram um valor da ordem de 50 à temperatura ambiente. À medida que se resfria o cristal, ϵ_c aumenta hiperbolicamente e atinge um valor bastante alto, da ordem de 10^5 , próximo à temperatura de transição. Abaixo desta temperatura, ϵ_c cai rapidamente, mas não

TABELA I.I
 INFORMAÇÃO ESTRUTURAL SOBRE O KDP

GRUPO ESPACIAL $I \bar{4} 2 d - D_{2d}^{12}$, $Z = 2$			
ÁTOMO	SIMETRIA LOCAL	POSICÕES ATÔMICAS NA CELULA PRIMITIVA	
P	$S_4 (\bar{4})$	$(0,0,0)$, $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$	
K	$S_4 (\bar{4})$	$(0,0,\frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}, 0, \frac{3}{4})$	
H	$C_2 (2)$	$(\frac{1}{4}, u, \frac{1}{8})$, $(u, \frac{3}{4}, \frac{7}{8})$ $(\frac{3}{4}, \bar{u}, \frac{1}{8})$, $(u, \frac{1}{4}, \frac{7}{8})$	
O	$C_1 (1)$	(x,y,z) , $(\bar{x}, \bar{y}, z)$, $(\bar{y}, x, \bar{z})$, $(y, \bar{x}, \bar{z})$. $(\frac{1}{2} - x, y, \frac{1}{4} - z)$, $(\frac{1}{2} + x, \bar{y}, \frac{1}{4} - \bar{z})$, $(\frac{1}{2} + y, x, \frac{1}{4} + z)$, $(\frac{1}{2} - y, x, \frac{1}{4} + z)$.	

descontinuamente. Esta queda pode ser explicada baseada no efeito de saturação dielétrica, observada antes do ponto de Curie, desde que a constante dielétrica decresça quando o cristal é polarizado por um campo externo. Na região ferroelétrica a polarização é espontânea e causa um decréscimo de ϵ_c com o aumento da polarização. A componente ϵ_a , semelhantemente a ϵ_c , mostra uma anomalia na temperatura de transição, entretanto muito menos pronunciada do que ϵ_c , pois seu valor é aproximadamente constante àquele da temperatura ambiente, caindo rapidamente abaixo da temperatura de transição. Acima da temperatura de transição (-50°) a constante dielétrica ϵ_c segue a lei de Curie-Weiss:

$$\epsilon_c \approx \frac{C}{T - T_0} \quad (3.1)$$

com $C = 3523^\circ\text{K}$, $T_0 = 123^\circ\text{K}$, de acordo com Baumgartner (12), então a temperatura de Curie-Weiss, T_0 , coincide com a temperatura de transição T_c .

Outros autores como Shil'nikov (13), Belyaev (14) e Barkla (15), mostraram a variação da constante dielétrica com a temperatura em relação à frequência; entretanto, estes resultados são incompletos, desde que os estudos foram feitos para frequências bastante baixas ou relativamente longe da região de transição de fase, não havendo informação suficiente na dispersão do mecanismo de polarização dos domínios.

Recentemente, em 1973, Pereverzeva e colaboradores (16) estudaram a constante dielétrica em função da temperatura num intervalo de -196°C a 180°C para frequências entre 10^3 a 4×10^{10} Hz utilizando a técnica de microonda, para o cristal de KDP.

Os resultados estão mostrados na figura I.2.

Pode-se verificar que próximo à transição de fase há uma queda forte no valor da constante dielétrica mostrando que o processo dos domínios é mais fraco. Esta queda é uma evidência a favor da sugestão de que a transição de fase no KDP, segundo o autor, é do tipo de transição de primeira ordem.

I.3.2.: Polarização espontânea

A polarização espontânea deste tipo de material foi estudada particularmente por Busch (11) e outros autores como Beck e Gränicher (17). Ela pode ser medida diretamente da altura da

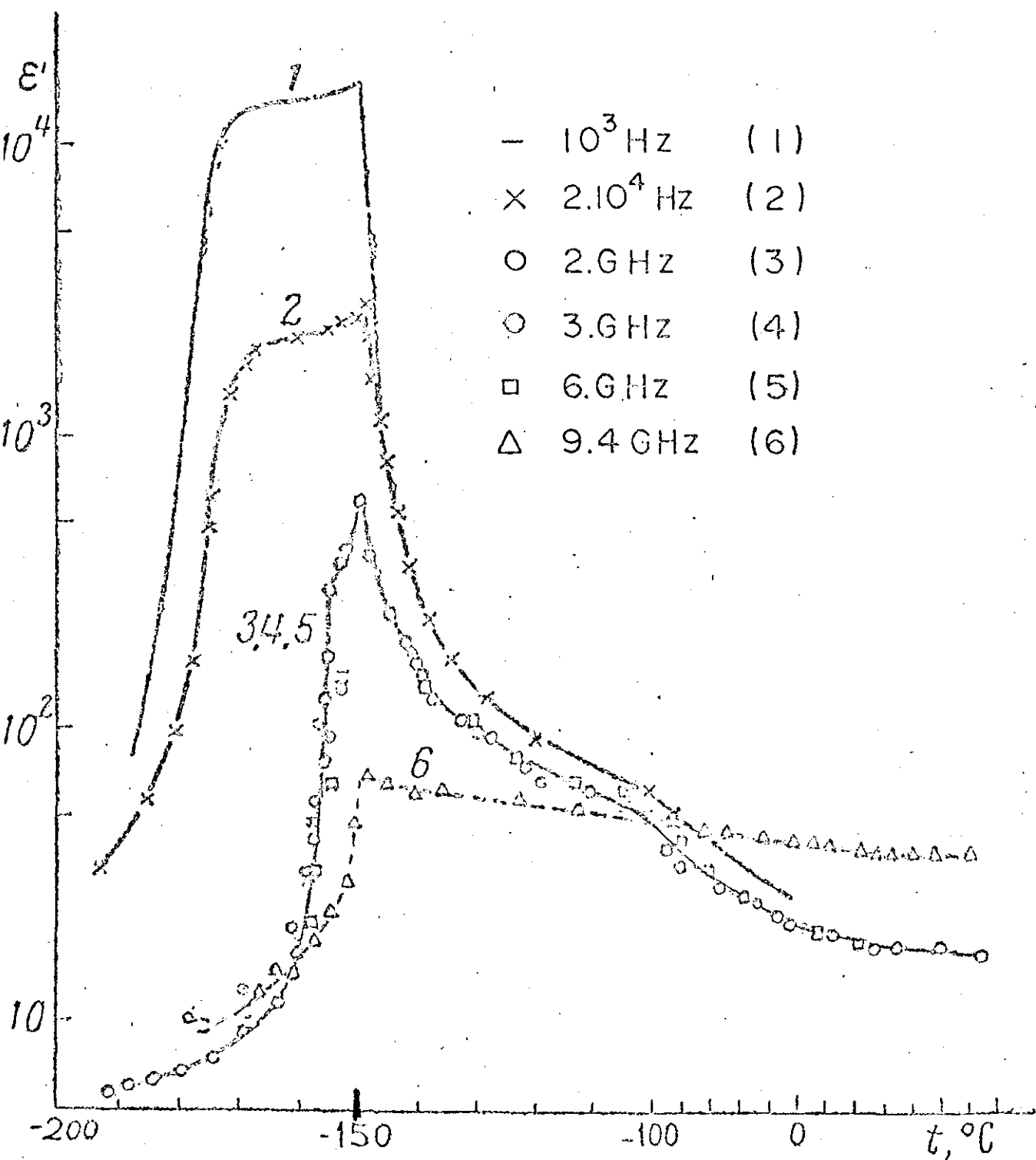


Fig: I.2 VARIAÇÃO DA CONSTATANTE DIELE-
TRICA COM A TEMPERATURA PARA O KDP

curva da histerese, quando o campo aplicado é suficiente para produzir a saturação. A polarização espontânea abaixo do ponto de Curie cresce abruptamente e atinge um valor quase constante o qual persiste à medida que se abaixa a temperatura (observações foram feitas um pouco abaixo de 20°K). No cristal de KDP a polarização espontânea ao longo do eixo c é reconhecida à princípio como devido a uma deformação do complexo K-PO_4 em relação à sua posição de simetria na fase paraelétrica. O valor da polarização iônica pode ser calculado (18), considerando que o potássio e o fósforo podem se mover ao longo do eixo c do cristal, mas em direções opostas em relação ao oxigênio de $0,04 \text{ \AA}^0$ e $0,08 \text{ \AA}^0$ respectivamente. O valor calculado da polarização espontânea é de $5,0 \times 10^{-6} \text{ C/cm}^2$ enquanto que o valor experimental (19) é da ordem de $4,7 \times 10^{-6} \text{ C/cm}^2$ a 100°K , portanto 23°K abaixo da temperatura de transição.

I.3.3.: Outras propriedades

O calor específico no KDP, seus isomorfos foi medido por um grande número de autores cujos resultados apresentam discordâncias. De um modo geral, à temperatura de Curie, a curva do calor específico em função da temperatura apresenta uma anomalia apresentando a forma típica λ . Em geral as diferenças encontradas pelos autores está na forma da curva, mas não na área sob ela. Devido a esta diferença Bantle(20) explicou que é possível que hajam variações na temperatura de transição nas diferentes partes do cristal causadas por compressões locais e campos locais. Para o KDP Bantle achou para o calor de transição, valor da ordem de 57 cal/mol .

Reese e May (21) e Reese (22) realizaram medidas de alta resolução da capacidade térmica no cristal do KDP, bem próximas à temperatura de transição de fase e encontraram também uma anomalia do tipo λ , interpretada como uma transição de segunda ordem.

As propriedades óticas de qualquer substância podem ser afetadas por compressões mecânicas externas; este efeito é comumente chamado de foto-elasticidade, o qual, em cristais é usualmente chamado de efeito elasto-ótico ou efeito piezo-ótico, e ocorre na maioria dos cristais. Nos cristais que pertencem ao grupo pontual não centrosimétrico, as propriedades óticas, como o índice de refração por exemplo, podem ser afetadas por campo

elétrico externos, ocorrendo o que se chama de efeito eletro-ótico.

Edward e Cummins (23) mostraram experimentalmente a forte dependência com a temperatura do coeficiente elasto-ótico $p_{66}^E = 0$ para o KDP. Foi observada uma anomalia neste coeficiente devido ao comportamento da constante dielétrica. Os resultados mostraram uma variação deste coeficiente de -0,0552 para a temperatura ambiente até 0,5 para a temperatura de 122°K, mostrando um valor quase finito para $p_{66}^{E=0}$ quando $T=T_c$.

O coeficiente eletro-ótico r'_{63} para o KDP foi estimado por Carpenter (24) como sendo da ordem de 8% menor que o coeficiente eletro-ótico $r_{63} = (26,4 \pm 0,7) \times 10^{-12}$ m/v à temperatura ambiente, do KD*P. O comportamento dos coeficientes eletro-óticos para o KDP e KD*P em função da temperatura pode ser verificado na realização experimental de Zwicker e Scherrer (25).

I.4: Espectroscopia Raman e fonons nos cristais de KDP e isomorfos.

O espalhamento Raman tem sua origem, conforme Sir C.V. Raman, nas primeiras observações do mesmo em 1922, em Calcutá - (Índia). Nestas observações descobriu o espalhamento inelástico da luz que hoje leva o seu nome. Após esta descoberta, um grande número de trabalhos foi publicado com grandes contribuições do efeito Raman no campo da Física. Em 1962 Porto e Wood (26) e em 1964, Leite e Porto (27) mostraram as vantagens da utilização do Laser na espectroscopia Raman, utilizando respectivamente Lasers de Rubi e Hélio-Neônio. Esta utilização do Laser como fonte de excitação para a espectroscopia Raman foi tão importante que atualmente, o estudo do espalhamento Raman implica quase que obrigatoriamente na utilização do Laser.

A medida do espectro Raman de cristais, é hoje um dos principais métodos para a obtenção de informações sobre as frequências de vibrações da rede cristalina. Várias excitações podem ser estudadas pelo efeito Raman (transições eletrônicas, ondas de spin, etc.), entretanto, a excitação associada à dinâmica de rede, que é a objetivada em nosso trabalho, é simplesmente conhecida com o nome de fonon.

Um feixe de luz, passando através de um cristal, interage com as excitações elementares do cristal; o espalhamento ine-

lástico da luz ~~em~~ fonons acústicos de longo comprimento de onda, dá então origem ao espectro Brillouin, enquanto que o espalhamento dos fonons óticos dá origem ao espalhamento Raman. Nestes dois casos, o problema experimental consiste nas medidas da frequência, intensidade e polarização da luz espalhada. No espalhamento Raman, os fonons óticos estão, na maioria dos cristais - num intervalo de número de onda de 10 a 3000 cm^{-1} , enquanto que no Brillouin, os fonons acústicos estão num intervalo de 1 a $5 \cdot 10^{-2} \text{cm}^{-1}$.

Um fonon ótico pode ser Raman ativo ou infravermelho - ativo, ou ambos simultaneamente, ou ainda pode não ser ativo em ambos os efeitos. A atividade do fonon depende se o mesmo, tem - associado, uma polarizabilidade diferente de zero (efeito Raman) e/ou um momento de dipolo elétrico permanente diferente de zero - (infravermelho).

Para o estudo do espalhamento Raman consideramos uma luz incidente (Laser) de frequência angular ω_L e momento $\hbar \vec{k}_L$ que pode interagir com o cristal para criar ou destruir uma ou mais quantas de vibração da rede (fonon); a energia total $\hbar \omega$ ganha - ou perdida pela rede, é compensada pelo decréscimo ou acréscimo - na frequência ω_s e no momento $\hbar \vec{k}$ da luz espalhada.

O efeito Raman pode ser dividido ordinariamente em - duas partes: efeito Raman de primeira ordem e efeito Raman de - segunda ordem; no primeiro caso um simples fonon é criado ou des - truído no processo do espalhamento, enquanto que no segundo, dois fonons estão envolvidos.

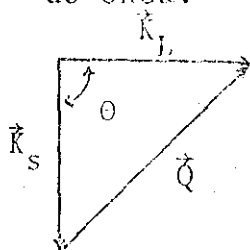
As condições requeridas para a conservação da energia e do momento para o efeito Raman de primeira ordem são dadas por:

$$\begin{aligned} \vec{k}_s &= \vec{k}_L \pm \vec{Q} \\ \omega_s &= \omega_L \pm \omega \end{aligned} \tag{4.1}$$

onde $\vec{k}$ e $\vec{Q}$ são vetores de onda, e Q e ω são relativos aos fonons. Os sinais menos e mais correspondem as linhas chamadas de Stokes e anti-Stokes no espectro da radiação espalhada, onde a parte da radiação espalhada que possui frequência menor que a luz incidente - é chamada de componente Stokes, enquanto que a parte que possui - frequência maior que a luz incidente é chamada de anti-Stokes.

Para o efeito Raman de primeira ordem podemos considerar

a seguinte ilustração esquemática para a conservação do vetor de onda.



onde $\vec{K}_L = \vec{K}_S + \vec{Q}$ e θ é o ângulo entre as radiações espalhadas e incidente: 90° .

Se considerarmos:

$$|\vec{K}_L| = \frac{1}{\lambda_L} \approx \frac{1}{5.10^3 \text{ \AA}^0} \approx 2 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$$

$$|\vec{K}_S| = \frac{1}{\lambda_S} \approx \frac{1}{5.10^3 \text{ \AA}^0} \approx 2 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$$

teremos então: $|\vec{K}_L| \approx |\vec{K}_S|$ e $|\vec{Q}| = |\vec{K}_L - \vec{K}_S|$

$|\vec{Q}| = 2|\vec{K}_L| \sin \theta/2$, com valor máximo para $\sin \theta/2 = 1$, então,

$$|\vec{Q}|_{\text{max.}} \approx 2 \times 2 \times 10^4 \text{ cm}^{-1},$$

portanto o máximo valor do vetor de onda do fonon é limitado por π/a , ou por outros limites finais da zona de Brillouin, dependendo da direção, onde a é a constante da rede. Como este valor típico é da ordem de $3 \times 10^8 \text{ cm}^{-1}$ pode-se concluir com aproximações que $\vec{Q} \approx 0$. A condição de conservação de $\vec{K}$ em Raman de primeira ordem nos restringe à observação dos fonons óticos de $\vec{Q}$, da ordem de 10^4 cm^{-1} com a luz incidente na região visível. Esta limitação não existe para efeito Raman de segunda ordem. Este valor mencionado é pequeno comparado com π/a , e os fonons no espalhamento Raman de primeira ordem possuem comprimentos de onda muito longos comparados com a constante da rede.

O efeito Raman pode ser originado pelas vibrações da rede cristalina em cristais que possuem um certo tipo de simetria; estas vibrações são comumente chamadas de Raman ativas. Um fonon pode ser simultaneamente Raman ativo e infravermelho ativo somente em cristais que possuem estrutura sem centro de inversão.

Como citamos anteriormente existem tres técnicas bá -

sicas, bem estabelecidas para a determinação dos fonons óticos de um cristal; são elas o espalhamento Raman, absorção e reflexão infravermelhos e o espalhamento de neutrons. Com o infravermelho e o Raman de primeira ordem pode-se determinar vibrações do cristal de longo comprimento de onda ($\vec{K} \approx 0$), isto é, pode-se determinar fonons correspondentes ao centro da zona de Brillouin, no ponto $\Gamma(0,0,0)$, no espaço $\vec{K}$. A utilização do Raman ou do infravermelho, ou ambos é determinada pela simetria das regras de seleção. No espalhamento de neutrons, os experimentos não são restritos a pequenos vetores de onda e podem ser utilizados para determinar a dispersão dos ramos dos fonons na zona de Brillouin. Comparando as técnicas, poderíamos dizer que o espalhamento de neutrons completa as outras duas, no que se refere a informações, mas não compete com ambas em termos de resolução para fonons da ordem de $\vec{K} \approx 0$.

Na fase paraelétrica a estrutura do KDP, como já vimos pertence ao grupo espacial D_{2d}^{12} ($I\bar{4}d2$) com duas unidades de fórmula na célula primitiva, e na fase ferroelétrica sua estrutura é ortorrômbica com o grupo espacial C_{2v}^{19} ($Fdd2$), também com duas unidades de fórmula. Se considerarmos que um átomo possui tres graus de liberdade, num cristal com N átomos na célula primitiva, haverá 3N graus de liberdade. Se supusermos que todos os N átomos se movem de uma mesma quantidade, na mesma direção, sem causar qualquer alteração nas dimensões internas da célula primitiva, podemos dizer que os 3N graus de liberdade da célula primitiva, três não são vibrações genuínas, mas translações. Assim dos 3N graus de liberdade, somente 3N-3 serão combinados para constituírem vibrações genuínas.

A análise da teoria de grupo realizada por Shur (28) mostra que há 45 modos óticos para o KDP e isomorfos. De um modo geral, pode-se aplicar uma simples regra de seleção para a determinação dos modos Raman ativos; seja,

$$\chi_{\text{Raman}}(R) = 4 \cos^2 \theta + 2 \cos \theta \quad (4.2)$$

o traço de u'a matriz redutível do grupo, onde θ é o ângulo de rotação para os elementos de simetria do grupo, e o sinal mais ou menos indica se a rotação é própria ou imprópria, e seja,

$$N_{\alpha} = \frac{1}{g} \sum_R \chi_{\alpha}^*(R) \cdot \chi_i(R), \quad (4.3)$$

onde N_{α} indica o número de vezes que a representação irreduzível α está contida na representação considerada, g indica a soma total do número de operações, $\chi_{\alpha}^*(R)$ é o complexo conjugado do caráter da representação α sob a operação R e $\chi_i(R)$ é o caráter redutível. Utilizando as equações (4.2) e (4.3), podemos calcular N_{α} e dizemos que $N_{\alpha} \neq 0$ o modo é Raman ativo, e, se $N_{\alpha} = 0$ o modo é Raman inativo.

Para classificarmos o número total de vibrações sob diferentes representações temos que aplicar as operações de simetria sobre os átomos na célula primitiva. O primeiro passo seria o de encontrarmos o caráter redutível de todos os modos normais de vibrações com a utilização da seguinte equação:

$$\chi_N(R) = (U_R - 1)(+1 + 2 \cos \theta) \quad (4.4)$$

onde U_R é o número total de átomos que permanecem invariantes sob a operação de simetria R . Depois, este caráter $\chi_N(R)$ pode ser reduzido com a utilização da equação (4.3).

Na fase paraelétrica os modos óticos podem ser classificados como: $4A_1 + 5A_2 + 6B_1 + 6B_2 + 12E$. Os tensores polarizabilidade para os modos Raman ativos são:

$$A_1: \begin{pmatrix} xx & 0 & 0 \\ 0 & yy & 0 \\ 0 & 0 & zz \end{pmatrix}; \quad B_1: \begin{pmatrix} xx & 0 & 0 \\ 0 & -yy & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}; \quad B_2(z): \begin{pmatrix} 0 & xy & 0 \\ yx & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$E(x) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & yz \\ 0 & zy & 0 \end{pmatrix} \quad E(y) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & xz \\ 0 & 0 & 0 \\ zx & 0 & 0 \end{pmatrix},$$

onde a polarização dos modos infravermelhos ativos está indicada pela coordenada entre parêntesis.

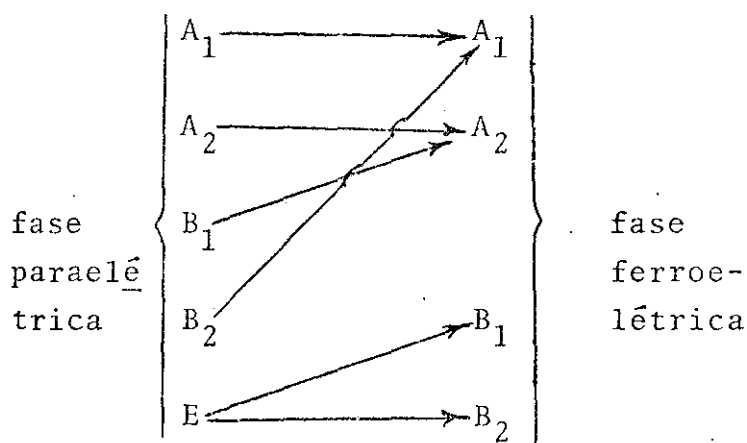
A inclusão dos átomos de hidrogênio na análise acima, não justifica, como estabelecido, que o átomo de hidrogênio se mova em um poço de potencial anarmônico, já que as considerações e análises feitas acima foram baseadas na aproximação harmônica.

Na fase ferroelétrica, todos os 45 modos óticos são Raman ativos e podem ser classificados como seguem: $10A_1 + 11A_2 + 12B_1 + 12B_2$. Os tensores polarizabilidade são:

$$A_1(z): \begin{pmatrix} xx & 0 & 0 \\ 0 & yy & 0 \\ 0 & 0 & zz \end{pmatrix}; \quad A_2: \begin{pmatrix} 0 & xy & 0 \\ yx & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$B_1(x): \begin{pmatrix} 0 & 0 & xz \\ 0 & 0 & 0 \\ zx & 0 & 0 \end{pmatrix}; \quad B_2(y): \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & yz \\ 0 & zy & 0 \end{pmatrix}$$

As simetrias acima e abaixo da transição de fase estão correlacionadas como seguem:



A análise dos modos normais de vibração do KDP e isomorfos pode ainda ser feita levando-se em consideração a separação entre os átomos pesados dos mais leves, para $\vec{K} = 0$. Assim na célula primitiva há doze átomos pesados de K - O - P, pois há duas unidades de fórmula por célula e portanto 36 modos normais.

Segundo Montgomery (29) podemos relacioná-los, para a fase paraelétrica como seguem:

$$\Gamma = 3A_1^* + 3A_2^* + 5B_1 + 5B_2 + 10E$$

onde os asteriscos em A_1 e A_2 , indicam que nestes tipos de vibrações, somente os átomos de oxigênio estão vibrando. Estes modos podem ser separados em modos óticos e acústicos como:

$$\Gamma (\text{ópticos}) = 3A_1 + 3A_2 + 5B_1 + 4B_2 + 3E$$

$$\Gamma (\text{acústicos}) = B_2 + E$$

Uma outra classificação dos modos óticos em vibrações - externas ($0 \sim 300 \text{ cm}^{-1}$) e internas ($> 300 \text{ cm}^{-1}$) da rede é possível, embora sem muito rigor, considerando que as forças entre os átomos P e O, no grupo PO_4 são muito mais fortes que as ligações deste grupo com o resto do cristal. As vibrações externas são então determinadas, considerando-se os grupos PO_4 como pontos em lugares ocupados pelo P e as vibrações internas do grupo PO_4 são consideradas separadamente. Assim, podemos relacionar as vibrações externas como dadas por Katiyar (30).

$$\Gamma (\text{Translação}) = 2B_2 + 2B_1 + 4E;$$

externas

separando os modos óticos dos acústicos:

$$\Gamma (\text{Translação-ópticos}) = 2B_1 + B_2 + 3E;$$

externas

estes modos foram analisados por Bhagawantan e colaboradores, - (31) em detalhes.

Ainda segundo Katiyar (30) as vibrações externas da rede do tipo de rotação podem ser relacionadas como:

$$\Gamma (\text{Rotação-ópticos}) = A_1 + A_2 + 2E$$

externas

Assim os modos óticos externos de vibração da rede do tipo de rotação e translação na fase paraelétrica podem ser relacionados como:

$$\Gamma (\text{ópticos}) = A_1 + A_2 + 2B_1 + B_2 + 5E$$

externos

As vibrações internas do grupo PO_4 podem ser obtidas, - subtraindo-se as vibrações externas da rede, do número total de vibrações, assim:

$$\Gamma (\text{óticos}) = 2A_1 + 2A_2 + 3B_1 + 3B_2 + 4E$$

internos

Kaminov e colaboradores (32) e Montgomery (29) analisaram as vibrações do hidrogênio através de considerações anarmônicas, e de acordo com eles, essas vibrações podem ser classificadas como seguem:

$$\Gamma (\text{hidrogênio}) = A_2 + B_2 + E$$

Na fase ferroelétrica, para a translação pode-se escrever:

$$\Gamma (\text{ translação-óticos}) = A_1 + 2A_2 + 3B_1 + 3B_2$$

O número total de vibrações externas é dado por:

$$\Gamma (\text{óticos}) = 2A_1 + 3A_2 + 5B_1 + 5B_2,$$

externas

não incluindo o hidrogênio.

I.5: Trabalhos anteriores em cristais do tipo do KDP

Nosso objetivo nestas considerações será o de apresentarmos um breve resumo dos principais trabalhos realizados sobre o KDP e seus isomorfos, e que se relacionam com este que realizamos.

Uma das primeiras medidas quantitativas para o modo de mais baixa frequência, como função da temperatura, realizadas para o KDP, foi aquela apresentada por Kaminov e Damen (33) utilizando a técnica do espalhamento Raman. O espectro Raman foi observado utilizando um Laser de argônio, com incidência na direção do eixo x do cristal e a luz espalhada observada na direção do eixo y. Os feixes incidentes e espalhados, foram polarizados nas direções y e x, respectivamente, assim, somente os modos que se transformam com polarizabilidade ótica do tipo α_{xy} e polarização da rede P_z são medidos, portanto uma geometria do tipo x(yx)y. O resultado revelou um modo ferroelétrico de baixa frequência, superamortecido, dependente da temperatura e com simetria B_2 , que aparece como uma cauda sobre a linha Rayleigh.

Este modo pode ser representado por uma simples função de um os
cilador harmônico amortecido.

Entretanto os resultados de Kaminov e Damen somente se estenderam num intervalo de frequência de -140 a 140 cm^{-1} para ambas as fases, paraelétrica e ferroelétrica do KDP.

No trabalho de Kaminov, e em outros posteriores, com experimentos semelhantes, o modo superamortecido de simetria B_2 era observado e o "fitting" dos dados experimentais eram feitos com a utilização da função resposta espectral ou a intensidade do espalhamento $S(\omega)$ dada na seguinte forma:

$$S(\omega) = R [n(\omega) + 1] \text{Im} [G(\omega)] \quad (5.1)$$

onde R é uma constante de normalização;

$$G(\omega) = (\omega_1^2 - \omega^2 + i \Gamma_1 \omega)^{-1} \quad (5.2)$$

é a função de Green para o modo considerado, sem acoplamento com outro modo;

$$n(\omega) = \exp \left(\frac{\hbar \omega}{KT} - 1 \right)^{-1} \quad (5.3)$$

é um fator térmico quântico (fator de Bose-Einstein); ω_1 e Γ_1 são respectivamente a frequência e o amortecimento do modo 1, - considerado.

Neste caso, quando o amortecimento era muito grande, a maioria da intensidade espalhada deste modo ocorria a baixa frequência ou seja $\omega < \omega_1$, assim, $G(\omega)$ pode ser escrita:

$$G(\omega) = \omega_1^{-2} (1 + i \tau_1 \omega)^{-1} \quad (5.4)$$

onde a quantidade $\tau_1 = \frac{\Gamma_1}{\omega_1^2}$ é o tempo de relaxação do tipo de-

Debye para o modo superamortecido. Este fato é equivalente a dizer que para grande amortecimento, a qualidade do "fitting" é insensível para valores absolutos de Γ_1 e ω_1 , e que estes dois parâmetros estão altamente correlacionados.

Os resultados dos "fittings" de Kaminov e Damen mostraram a variação do amortecimento e da frequência do modo superamortecido com a temperatura como dado abaixo:

$$\omega_1^2 \propto \frac{T - T_c}{T} \quad (5.5)$$

$$\text{com, } \Gamma_1 = \text{constante} \quad (5.6)$$

Embora a equação acima pareça ser diferente daquela do "soft mode", equação (1.8), elas são essencialmente a mesma, devido ao fato de Γ_1 e ω_1 estarem altamente correlacionadas e toda a dependência com a temperatura de Γ_1 foi incluída em ω_1 , e que Kaminov não considerou. Este trabalho de Kaminov é portanto incompleto pois ele não considerou o acoplamento entre o modo superamortecido e o modo ótico devido à vibração do K-PO_4 .

Katiyar e colaboradores (34) observaram estes modos superamortecidos em vários arsenetos, isomorfos com o KDP, e estudaram suas medidas experimentais até 250cm^{-1} , com o propósito de incluírem o modo ótico transversal (TO), de maior baixa frequência, também de simetria B_2 . Mostraram que a assimetria da forma de linha deste modo sugeria um forte acoplamento anarmônico entre este modo e o modo superamortecido. Desta forma, chamando os dois modos de 1 e 2, para o superamortecido e o transversal ótico, respectivamente, escreveram a equação do acoplamento entre ambos da seguinte maneira:

$$\begin{bmatrix} R_1(\omega) & \Delta^2 + i \Gamma_{12}\omega \\ \Delta^2 + i \Gamma_{12}\omega & R_2(\omega) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} G_{11} & G_{12} \\ G_{12} & G_{22} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

onde, $R_1(\omega)$ e $R_2(\omega)$ são as funções respostas dos modos 1 e 2 respectivamente. No formalismo do oscilador harmônico amortecido, estes modos podem ser escritos como:

$$\begin{aligned} R_1(\omega) &= \omega_1^2 - \omega^2 + i \Gamma_1 \omega \\ R_2(\omega) &= \omega_2^2 - \omega^2 + i \Gamma_2 \omega \end{aligned} \quad (5.8)$$

onde, ω_1 , ω_2 , Γ_1 , Γ_2 , são as frequências ressonantes e as meias larguras (largura total da meia altura) dos fonons 1 e 2, e, Δ^2 e Γ são os acoplamentos real e imaginário respectivamente.

O espectro Stokes e anti-Stokes é dado por:

$$S(\omega) = R \begin{bmatrix} n(\omega) + 1 \\ n(\omega) \end{bmatrix} I_m \sum_{i,j} P_i P_j G_{i,j}(\omega) \quad (5.9)$$

com $i, j = 1, 2$ e onde P_1 e P_2 são as forças dos dois osciladores ("oscillator strenghts").

A função resposta espectral é dada por:

$$\chi(\omega) = \sum_{i,j} P_i P_j G_{i,j}(\omega) \quad (5.10)$$

Este tipo de acoplamento não foi levado, como dissemos - em consideração por Kaminov e Damen que utilizaram um simples - oscilador harmônico para o "fitting" dos seus dados.

Neste novo modelo, os parâmetros que caracterizaram o modo ferroelétrico devem ser deduzidos da análise dos modos acoplados. Os resultados desta análise indicam a frequência do "soft mode" extrapolada para zero, à uma temperatura T_0 , que é - uma temperatura mais baixa que a temperatura de Curie.

Resultados semelhantes foram obtidos por She e colaboradores (35) para o cristal de KDP, onde o espectro, no intervalo de 140 a 250 cm^{-1} foi incluído na análise.

Outros autores com Peercy e Samara (36) estudaram as propriedades dielétricas do RDP e os fonons Raman ativos, através da dependência com a pressão e temperatura. A escolha do - RDP, ao invés do KDP, segundo os autores, foi devido à compressibilidade do RDP ser maior que a do KDP.

Um efeito primário da pressão é o de produzir um grande deslocamento na temperatura de transição do cristal, para valores mais baixos.

Para altas temperaturas, na fase paraelétrica a cons - tante dielétrica ϵ_c (ao longo do eixo c) obedece a lei de Curie - Weiss, para valores constantes de pressão; assim,

$$\epsilon_c = A + \frac{C}{T - T_0} \quad (5.11)$$

onde $T_0 \equiv T_c$.

Modificações na lei Curie-Weiss, ou seja, para $A = 0$ - foram observadas porque esta pequena constante torna-se relativamente significativa para altas temperaturas. O valor encontrado - para a constante de Curie a 1 bar foi de $(3430 \pm 15)^\circ\text{K}$, e de - cresce linearmente com o aumento da pressão. Foi também obser -

vado o comportamento isotérmico da constante dielétrica como função da pressão para $T = 140^{\circ}\text{K}$. O resultado mostrou que a transição ferroelétrica-paraelétrica pode ser induzida pela pressão e na fase paraelétrica $\epsilon_c(P)$ obedece a expressão:

$$\epsilon_c = \frac{C^*}{P - P_0} \quad (5.12)$$

onde C^* e P_0 são constantes para uma dada temperatura. Este efeito mostra um comportamento linear de ϵ_c vs P , para o RDP, a $T = 140^{\circ}\text{K}$, foram encontrados por Peercy e Samara, $C^* = (530 \pm 5) \text{Kbar}$ e $P_0 = 0,24 \text{ Kbar}$.

Para o estudo dos modos Raman ativos, quatro geometrias foram verificadas na fase tetragonal do RDP: $x(zz)y(A_1)$; $x(zy)y(E)$, $x(xy)x(B_2)$ e $z(xx)y(A_1 + B_1)$, numa região espectral de 0 a 1000 cm^{-1} e à temperatura ambiente. Nossa atenção se concentrará nos modos de simetria B_2 que são objetos fundamentais do nosso trabalho.

O estudo da dependência da pressão do espectro Raman a temperatura ambiente, mostrou para o cristal de RDP, novamente um modo superamortecido acoplado com um outro modo de mesma simetria. O tratamento realizado para a interpretação deste acoplamento seguiu novamente àquele realizado por Katiyar e colaboradores (34). Os parâmetros foram avaliados pelo método dos mínimos quadrados para o espectro todo, com exceção da região influenciada pela linha do Laser. O resultado mostrou novamente uma dependência do "soft mode" com a temperatura e também que o espectro de simetria $B_2[y(xy)x]$ pode ser interpretado em termos do sistema de modos acoplados, e que o modo relacionado com o movimento protônico é fortemente amortecido. Peercy e Samara mostraram que a análise do sistema acoplado do espectro de simetria B_2 , e o modelo de Kobayashi (mostraremos este modelo no Capítulo II) para a interação do proton com a rede, levam a expressões equivalentes para o "soft mode" do sistema; entretanto os valores quantitativos do modelo de Kobayashi demonstram uma inconsistência na descrição do sistema acoplado, para o RDP.

Os autores anteriormente citados, Katiyar (34) e She (35) também concluíram que o formalismo do pseudo-spin para o movimento do proton não descreve corretamente o "tunelamento" do modo no sistema acoplado.

Recentemente, Lowndes e colaboradores (37) realiza

- ram medidas de espalhamento de luz com dependência da temperatura para os modos de vibração Raman ativos em ambas as fases paraelétrica e ferroelétrica nos cristais de KH_2AsO_4 (KDA), RbH_2AsO_4 (RDA) e CsH_2AsO_4 (CsDA) e seus isomorfos deutérios correspondentes. Através dos espectros obtidos, identificaram os modos óticos transversais (TO) internos, como sendo vibrações do grupo AsO_4 , e as ligações O-H-O e O-D-O, como também determinaram suas simetrias e dependências com a temperatura. O espectro do modo de simetria B_2 , de baixa frequência, foi também analisado pelo método dos mínimos quadrados com a utilização do modelo dos dois osciladores acoplados anteriormente mencionados representando o modo ferroelétrico e o fonon de mesma simetria e de mais baixa frequência. O resultado para os materiais deutérios revelou o modo ferroelétrico acoplado pelo menos com dois fonons de baixa frequência, entretanto, o "fitting" foi realizado com limitações, com a utilização do modelo dos osciladores acoplados. Os gráficos de T/τ vs T , onde $\tau = \frac{\Gamma}{\omega^2}$ para o modo ferroelétrico, em todos os compostos, revelaram um decréscimo linear em T/τ com o decréscimo da temperatura T ; para o acoplamento real, T/τ mostrou um amortecimento do modo ferroelétrico com a frequência indo a zero, bem abaixo da temperatura de transição para cada composto, enquanto que para o acoplamento imaginário T/τ ia para zero a uma temperatura T_0 bem próxima à temperatura de transição.

Posteriormente, Lagakos e Cummins (38) realizaram o espalhamento Raman para o CsH_2AsO_4 (Cs D A) para os mesmos modos de simetria B_2 citados e mostraram que em contraste com os estudos anteriores, principalmente aos estudos de Lowndes (37) - para este mesmo composto, não conseguiram um bom "fitting" linear de T/τ vs T , mas sim com $1/\tau$ vs T .

Como podemos verificar, muitos autores mediram o espectro dos fonons de simetria B_2 , de baixa frequência, numa série de cristais do tipo do KDP e estudaram o acoplamento do modo superamortecido ("proton-Tunneling") com o fonon TO de mais baixa frequência, em função da temperatura, utilizando o modelo de dois osciladores harmônicos amortecidos acoplados, no formalismo da função de Green, de Katiyar e colaboradores (34)

Entretanto, os resultados revelam que não obtiveram sucesso ao extrair os valores das frequências ω_i ou das meias larguras Γ_i dos dois modos acoplados, devido à presença de uma

alta correlação existente entre estes dois parâmetros. As divergências entre estes autores ao colocarem em gráfico T/τ vs T ou $1/\tau$ vs T como resultados do "fitting" dos seus resultados experimentais, obtendo uma variação linear destes parâmetros com a temperatura, mostraram que a revelação do "soft mode" ainda não estava definitivamente solucionada para estes cristais. A extrapolação de T/τ vs T ou $1/\tau$ vs T revelou um valor de $\tau=\infty$, correspondendo ao modo de mais baixa frequência, para uma temperatura T_0 abaixo da temperatura de transição, para cada caso, a qual revelava valores discordantes de um autor para outro

Além disso, em todos os estudos realizados que citamos, os autores não tomaram cuidado necessário em seus experimentos no sentido de obterem informações mais precisas próximo à transição de fase de cada cristal estudado; nesta região o número de pontos experimentais obtidos foi insatisfatório, em todos os casos, além de não considerarem os desvios experimentais

Por outro lado, Silverman (39), em seu estudo teórico-propôs um novo formalismo para a descrição dos fonons superamortecidos, que será visto no Capítulo IV, e, de acordo com ele o oscilador harmônico amortecido não é uma boa aproximação para descrever estes tipos de fonons. Este formalismo não foi considerado anteriormente pelos autores citados.

Baseados nestes fatos, nós nos propusemos a retomar o problema, fazendo um estudo mais detalhado, com a utilização da técnica do espalhamento Raman, numa tentativa de esclarecermos melhor o comportamento físico do "soft mode" nos cristais de KDP, RDP, RDA e D-RDA.

1.6: Referências Bibliográficas

- 1) Vasalek, J., Phys. Rev. 17, 475 (1921)
- 2) Landayer, R., Young, D.R., and Drougard, M.E., Journal Appl. Phys. 27, 752 (1956)
- 3) Sawyer, C.B. and Tower, C.H., Phys. Rev. 35, 269 (1930)
- 4) Raman, C.V., and Nedungadi, T.M.K., Nature 145, 147 (1940)
- 5) Cochran, W., Phys. Rev. Lett., 3, 412 (1959)
- 6) Blinc, R., and Žekš, B., soft modes in ferroelectrics and antiferroelectrics, North Holland and American Elsevier Publishing Companies, INC, New York.
- 7) West, J., Z. Krist., 74, 306 (1930)
- 8) Frazer, B.C., and Pepinsky, R.C., Acta Cryst., 6, 273 (1953)
- 9) Busch, G., and Scherrer, P., Naturwiss 23, 737 (1935)
- 10) Bacon, G.E., and Pease, R.S., Proc. Roy. Soc. (London), A 230, 359 (1955)
- 11) Busch, G., Helv. Phys. Acta, 11, 269 (1938)
- 12) Baumgartner, H., Helv. Phys. Acta, 24, 326 (1951)
- 13) Shil'nikov, A.V., Popov, E.S., and Rapopov, S.L., Seventh Conference on Ferroelectricity, Voronezh University, Voronezh, 92 (1970)
- 14) Belyaev, L.M., Fiz. Tverd. Tela, 6, 2526 (1964)
(Sov. Phys. Solid State, 6, 2007 (1965))
- 15) Barkla, N.M., and Finlayson, D.M., Phil. Mag. 44, 349 (1953)
- 16) Pereverzeva, L.P., Poplavko, Yu. M., Petrov, V.M., Makavevskaya, E.V., and Rez, I.S., Sov Phys. Crystallogr., vol 18, 407 (1973)
- 17) Beck, M., and Granicher, H., Helv. Phys. Acta 23, 522 (1950)
- 18) Jona, F. and Shirane G., Ferroelectric crystals
(The Macmillan Company, New York), 1, 1962
- 19) De Quervain, M., Helv. Phys. Acta, 17, 509 (1944)
- 20) Bantle, W., Helv. Phys. Acta, 15, 373 (1942)
- 21) Reese, W., and May, L.F., Phys. Rev. 162, 510 (1967)
- 22) Reese, W., Solid Stat. Comm. 7, 969 (1969)

- 23) Edvard, M.B., and Cummins, H.Z., Phys. Rev., Lett., 23, 1039 (1969)
- 24) Carpenter, R.O'B., Journ. Opt. Soc. Am. 40, 225 (1950)
- 25) Zwicher, B. and Scherrer, P., Helv. Phys. Acta, 17 346 (1944)
- 26) Porto, S.P.S., and Wood D.L., Journ. of the Opt. Soc. of Am. 52, 251 (1962)
- 27) Leite, R.C.C., and Porto, S.P.S., Journ. of the Opt. Soc. of Am. 54, 981 (1964)
- 28) Shur, M.S., Sov. Phys. Cryst. 11, 394 (1966)
- 29) Montgomery, H. Proc. Roy. Soc. A 309, 521 (1969)
- 30) Katiyar, R.S., Comunicação Privada
- 31) Bhagawantan, S., Venkatarayadu, T., Group theory and its applications to Physical problems (Andhra Univ. Press., Waltair, 1962)
- 32) Kaminov, I.P., Phys. Rev. 138 A, 1539 (1965)
- 33) Kaminov, I.P., and Damen, T.C., Phys. Rev. Lett., 20, 1105 (1968)
- 34) Katiyar, R.S., Ryan, J.F., and Scott, J.F., Phys. Rev. B 4, 2635 (1971)
- 35) She, Y., Broberg, T.W., Wall, L.S., and Edwards, D.F., Phys. Rev. B 6, 1847 (1972)
- 36) Peercy, P.S., and Samara, G.A., Phys. Rev. B 8, 2033 (1973) f
- 37) Lowndes, R.P., Tornberg, N.E. and Leung, R.C., Phys. Rev. B 10, 911 (1974)
- 38) Lagakos, N., and Cummins, H.Z., Phys. Rev. Letters, 34, 883 (1974)
- 39) Silverman, B.D., Phys. Rev. B 9, 203 (1974).

II.1: Teoria de Cochran sobre " soft mode "

Raman e Nedungadi (1) em 1940, como citados anteriormente, parecem ter sido os primeiros a observar o " soft mode " numa transição de fase estrutural.

O motivo deste item, é o da apresentação do resumo da teoria de Cochran (2) sobre o " soft mode ", que está relacionada com o presente trabalho. Nela, Cochran sugeriu que a transição de fase em certos ferroelétricos é resultante da instabilidade de um dos modos normais de vibração da rede. O limite da estabilidade de um cristal, em termos de um particular modo de vibração da rede é atingido quando a frequência correspondente a este modo se aproxima de zero.

Em sua teoria, Cochran mostra que há uma razão para acreditar que a transição ferroelétrica, pelo menos em certos cristais, está associada com tal instabilidade ou quase instabilidade de um modo de vibração da rede; e que a transição ferroelétrica é um problema de dinâmica de rede. A ilustração destes fatos, é feita através de um exemplo, no qual é mostrado, que é possível para um cristal cúbico diatômico exibir propriedades que são muito semelhantes às do titanato de bário.

A teoria da dinâmica de rede de cristais iônicos que possuem a estrutura do cloreto de sódio foi desenvolvida por muitos autores, entretanto esta teoria foi recentemente completada por Woods e colaboradores (3), levando em consideração a polarizabilidade dos ions do cristal e também o fato de que o entrelaçamento das forças de curto alcance, entre os ions, depende dos seus estados de polarização.

O sucesso dessa teoria para o iodeto de sódio e germanio, não deixou dúvidas de que o momento de dipolo de um átomo no cristal não é inteiramente determinado pelo campo elétrico efetivo, mas também diretamente pelo deslocamento e momentos de dipolos dos átomos vizinhos. Os trabalhos anteriores na teoria da ferroeletricidade não levaram estes fatos em consideração.

Esta teoria de Woods foi desenvolvida, considerando cada ion como constituído de um caroço, acoplado através de uma força constante à concha que representa os eletrons exteriores ("shell model").

Neste modelo, para qualquer modo de vibração, todos os átomos do mesmo tipo se deslocam igualmente, e a única força - constante envolvida, para um cristal diatômico, é aquela entre - as duas fileiras de átomos tais como o Na^+ e o Cl^- , por exemplo.

Baseado neste modelo, Woods nos forneceu as seguintes expressões para as frequências dos modos óticos transversais (TO) e longitudinais (LO) para o vetor de onda $\vec{q} = 0$.

$$\mu \omega_T^2 = R'_0 - 4 \Pi (\epsilon + 2) (Z'e)^2 / 9 v \quad (1.1)$$

$$\mu \omega_L^2 = R'_0 + 8 \Pi (\epsilon + 2) (Z'e)^2 / 9 v \epsilon \quad (1.2)$$

onde: μ : é a massa reduzida dos ions = $\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$

ϵ : é a constante dielétrica para altas frequências

v : é o volume da célula unitária

Z'_e : é a carga iônica efetiva

$R'_0 \vec{U}$: é a força de restauração de curto alcance para qual quer átomo quando as duas redes possuem núcleos de tipos diferentes e deslocados de uma pequena distância $\vec{U}$.

As equações (1.1) e (1.2) foram obtidas por Woods e colaboradores, como caso especial da relação de dispersão (ω vs q) as quais se aplicam quando $\vec{q}$ está em uma direção de simetria, como - por exemplo (100); (110) ou (111).

A relação entre as frequências ω_L e ω_T e as constantes dielétricas ϵ_0 e ϵ foi derivada por Lyddane e colaboradores (4) em 1941 e é conhecida na forma abreviada por L.S.T., e é dada na seguinte forma

$$\frac{\omega_L^2}{\omega_T^2} = \frac{\epsilon_0}{\epsilon} \quad (1.3)$$

onde ϵ_0 é a constante dielétrica estática e ϵ a constante die -

létrica eletrônica.

Das equações (1.1) e (1.3) vemos que $\epsilon_0 = \infty$ se

$$R'_0 = 4 \pi (\epsilon + 2) (Z'e)^2 / 9v \quad (1.4)$$

As quantidades R'_0 e $Z'e$ dependem explicitamente dos parâmetros do modelo em estudo.

Em cristais do tipo do iodeto de sódio, as duas quantidades do lado direito da equação (1.1) são da mesma ordem de grandeza, mas o termo R'_0 proveniente da interação de curto alcance é duas vezes maior que a quantidade proveniente da interação Coulombiana.

Se considerarmos a situação em que a diferença entre estes dois termos da equação (1.1) se aproxima de zero, pode-se verificar que ω_T pode se aproximar de zero, sem que o cristal necessariamente se torne instável, em termos de outros modos de vibração.

As quantidades que aparecem do lado direito da equação (1.1) podem ser dependentes da temperatura se as vibrações da rede forem na prática não completamente harmônicas, assim, próximo a temperatura em que o cristal se torna instável, pode-se postular:

$$\frac{\mu \omega_T^2}{R'_0} = 1 - \frac{4 \pi (\epsilon + 2) (Z'e)^2}{9v R'_0} = J(T - T_c) \quad (1.5)$$

onde J é o coeficiente de temperatura e T_c a temperatura em que o cristal se torna instável. Por simplicidade foi suposto R'_0 como independente da temperatura, consequentemente o outro termo da equação (1.1) é responsável pela variação da temperatura.

Combinando-se as equações (1.1), (1.2) e (1.3) pode-se escrever:

$$\mu \omega_L^2 = \mu \omega_T^2 + \frac{8 \pi (\epsilon + 2) (Z'e)^2}{9v \epsilon} \left[1 + \frac{\epsilon}{2} \right] \quad (1.6)$$

$$\frac{\mu \omega_L^2}{\mu \omega_T^2} = \frac{\epsilon_0}{\epsilon} = 1 + \frac{8 \pi (\epsilon + 2) (Z'e)^2}{9v \epsilon \mu \omega_T^2} \left[\frac{2 + \epsilon}{2} \right] \quad (1.7)$$

Pela equação (1.5) $\omega_T^2 = R'_O (T - T_c) \gamma$,

$$\text{então } \frac{\epsilon_0 - 1}{4\pi} \approx \frac{\epsilon_0 - \epsilon}{4\pi} = \frac{(\epsilon + 2)^2 (Ze')^2}{9vR'_O \gamma (T - T_c)} \quad (1.8)$$

assim a lei de Curie Weiss é válida, com a constante de Curie - dada por:

$$C = \frac{(\epsilon + 2)^2 (Ze')^2}{9vR'_O \gamma} \approx \frac{\epsilon + 2}{4\pi \gamma} \quad (1.9)$$

para $T = T_c$ e $\omega_T \approx 0$

Nestas condições, a polarizabilidade iônica de uma célula unitária é dada por:

$$\alpha_i = \frac{(Ze')^2}{R'_O} \quad (1.10)$$

enquanto que a polarizabilidade eletrônica é dada usualmente por:

$$\frac{4\pi \alpha_e}{3v} = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \quad (1.11)$$

(Clausius Mossotti)

A condição de $\omega_T^2 = 0$, seria a mesma que se

$$\begin{aligned} \left(\frac{4\pi}{3v} \right) (\alpha_i + \alpha_e) &= \frac{4\pi}{3v} \left[\frac{(Ze')^2}{R'_O} + \frac{3v}{4\pi} \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \right] = \\ &= \frac{4\pi}{3v} \left[\frac{9v}{4\pi (\epsilon + 2)} + \frac{3v}{4\pi} \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \right] = 1 \end{aligned} \quad (1.12)$$

o que significa que, em termos, catástrofe de polarizabilidade - ou instabilidade, são sinônimos nestas condições.

Se agora postularmos que o potencial de curto alcance - entre as duas redes, não é nem precisamente harmônico e nem isotrópico para deslocamentos comparativamente grandes, pode-se mostrar que o cristal pode se tornar espontaneamente polarizado, sem se tornar completamente instável.

Quando o potencial de curto alcance é dado explicitamente com a inclusão dos termos anarmônicos, pode-se escrever pa

ra cristais ferroelétricos:

$$V_R = \frac{1}{2} R'_0 (u_x^2 + u_y^2 + u_z^2) + \frac{1}{4} B (u_x^4 + u_y^4 + u_z^4) + \frac{1}{6} B' (u_x^6 + u_y^6 + u_z^6) + \frac{1}{2} B'' (u_x^2 u_y^2 + u_y^2 u_z^2 + u_z^2 u_x^2) \quad (1.13)$$

onde é considerada a dependência de V_R com U como fisicamente razoável, e o quarto termo é considerado como fisicamente provável, sendo (001) a direção considerada como eixo z do cristal

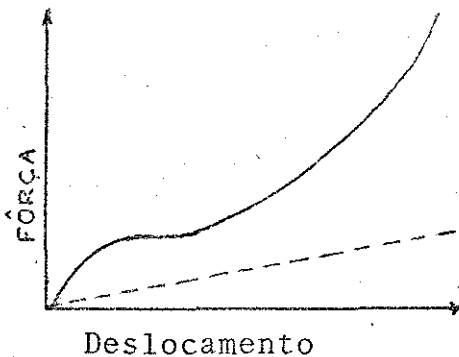


Figura II.1: Temperatura acima da temperatura de transição.

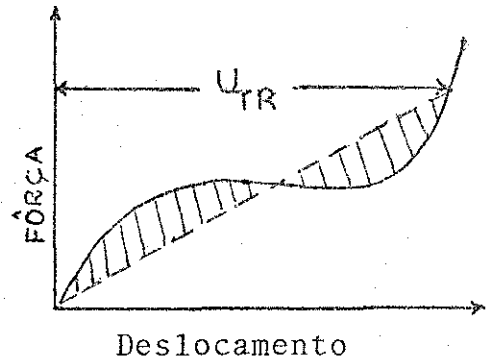


Figura II.2: Na temperatura de transição.

Nas figuras II.1 e II.2 estão colocados em gráficos a força de restauração ($R'_0 u + Bu^3 + B'u^5$) e a força Coulombiana

(linha pontilhada) $\frac{4\pi (\epsilon + 2) (Z'e)^2}{9v}$ em função do deslocamento U

Pela equação (1.1), o valor de ω_T^2 é proporcional à diferença de inclinação entre as duas linhas, na origem.

Quando a temperatura decresce, a inclinação da linha mais baixa (pontilhada), aumenta, até que ambas se interceptem num valor finito U , assim as oscilações das duas fileiras de íons, são consideradas estáveis, anarmônicas, mas possíveis. Segundo Cochran isto representa uma transição de primeira ordem para uma fase com simetria tetragonal e a transição não acontece até que as energias livres das duas fases sejam iguais, e isto só acontece à temperatura de transição (T_{TR}), tal que as áreas achuriadas (II.2) sejam iguais entre si.

Para uma transição cúbico-tetragonal os átomos se deslocam segundo Cochran das seguintes quantidades:

$$U = \left(\frac{3|B|}{4B'} \right)^{1/2} \quad (1.14)$$

(ao longo do eixo z); a frequência mínima, ω_T é atingida exatamente antes da transição e é dada por:

$$\mu(\omega_T)_{\min} = \frac{3B^2}{16B'} \quad (1.15)$$

Estes resultados são semelhantes àqueles obtidos por Devonshire (4) em sua teoria fenomenológica dos ferroelétricos, embora a interpretação seja diferente.

O objetivo neste resultado, foi o da escolha de uma expressão para um potencial de curto alcance, no qual o mecanismo-atômico proposto leva à teoria de Devonshire, onde os átomos são considerados se movendo independentemente um dos outros.

Em uma comunicação privada de Anderson (1958), Cochran tomou conhecimento, segundo citação dele próprio, dos seus resultados e conclusões a respeito do mesmo problema. Anderson associou a transição ferroelétrica com um modo transversal ótico - de baixa frequência de vibração para $\vec{q} \cong 0$, resultante das interações Coulombiana e de curto alcance.

Como vimos, a transição ferroelétrica foi considerada em termos dos modos normais de vibração, onde Cochran concentrou sua atenção em cristais que são cúbicos na fase paraelétrica e possuem os átomos numa posição especial na célula unitária. Estas aproximações foram feitas segundo certas propriedades concernentes a cristais do tipo do titanato de bário, levando em consideração o fato de que os termos anarmônicos tem um efeito direto desprezível para grandes frequências comparadas com a frequência ω_T considerada, e que somente as frequências para $\vec{q} \cong 0$ sofrem uma variação apreciável na transição. Entretanto, foi aqui considerado que cada átomo, na fase cúbica ocupa um centro de simetria do cristal, o qual não é piezoelétrico.

Cochran (5) estendeu suas considerações no sentido de incluir cristais que são piezoelétricos na fase paraelétrica e que não se limitam em estruturas ou simetria de grupo espacial; entretanto, levando em consideração cristais perfeitos, ou seja, aqueles que não possuem uma espécie de desordem posicional como encontrada do KDP e isomorfos.

O tratamento deste problema é baseado numa extensão da

teoria de Born Von-Karman feita por Woods e colaboradores (6) , onde assumem que a energia do cristal, no qual os átomos se deslocam de uma pequena distância é uma função quadrática do deslocamento nuclear e do momento de dipolo eletrônico; entretanto, não entraremos nos detalhes desta teoria neste trabalho.

Um estudo completo do comportamento da dinâmica de rede do titanato de chumbo (PbTiO_3), utilizando a técnica do espalhamento Raman foi feito por Burns e colaboradores (7). Burns estudou os modos de baixa frequência em função da temperatura, e mostrou que o modelo do oscilador harmônico amortecido, com coeficiente de amortecimento independente da frequência é suficiente para explicar a forma do "soft mode" de simetria $E(\text{TO})$ na fase ferroelétrica. Foi também examinada a possibilidade de se observar um efeito crítico próximo à temperatura de transição da fase, T_c , nos dados obtidos para os modos "soft", entretanto esse efeito parece não ter sido observado.

Para maiores detalhes sobre as equações básicas utilizadas neste Capítulo, ver Kittel (8).

II.2 Teoria de Kobayashi sobre spin e modo ótico acoplado.

Um dos primeiros estudos realizados sobre as propriedades ferroelétricas do KDP e seus isomorfos, foi realizado por Slater (9) em 1941 e Takagi (10). Estes autores, praticamente, abriram o campo para discussão sobre estes compostos que possuem ligações hidrogênicas; entretanto nenhuma teoria foi bem sucedida, no sentido de explicar o mecanismo microscópico destes compostos, quando vão à transição de fase. Dois outros autores, Tokunaga e Matsubara (11), procuraram discutir as várias possibilidades para se explicar a transição de fase do KDP, dando uma ênfase especial ao movimento iônico ao longo do eixo c do cristal. Discutiram uma nova ordem-desordem para a transição de fase ferroelétrica, nos cristais do tipo KDP, assumindo a existência de duas possibilidades na configuração para o complexo K-PO_4 ao longo do eixo c , que correspondem às duas possíveis orientações do dipolo permanente ao longo desse eixo.

De acordo com essa teoria, a transição de fase ferroelétrica poderia ocorrer devido a uma ordem-desordem, das duas possíveis configurações, mesmo que não houvesse cooperação do sistema de protons, na ligação hidrogênica.

Kobayashi (12), fez as seguintes suposições básicas ao propor o seu modelo: a existência de tunelamento coletivo dos prótons; a existência de um duplo poço de potencial; a existência da polarização espontânea que é proveniente do deslocamento dos ions K, P e O, ao longo do eixo c, confirmada através do Raio X (13) e difração de neutrons (14) e o aspecto dinâmico da transição de fase, não considerando as quantidades termodinâmicas tal como, o calor específico, a capacidade térmica, a entropia, etc.

No modelo de Kobayashi, foi proposta uma nova teoria para os sistemas de ligações hidrogênicas, nos quais, foi considerado que o modo proveniente do tunelamento do proton, se acopla fortemente com o modo ótico proveniente da vibração do complexo $K-PO_4$ ao longo do eixo c, e a frequência de um dos modos acoplados tende a zero quando a temperatura do cristal se aproxima da temperatura de transição de fase. Assim, abaixo da temperatura de transição, esse modo é congelado, causando uma polarização espontânea grande ao longo do eixo c do cristal. Foi enfatizado, que o ordenamento dos protons, no duplo poço de potencial, na ligação hidrogênica é que faz com que a frequência do modo acoplado tenda a zero; assim, a transição de fase ferroelétrica ocorre pela cooperação ordenada dos protons, e a polarização inicial aparece pelo deslocamento finito dos ions K, P e O ao longo do eixo c.

Kobayashi procura confirmar teoricamente o mencionado acima, através de um tratamento da interação do proton com a rede.

Mencionaremos aqui, apenas um resumo desta teoria, ressaltando os pontos de maior importância para os nossos interesses.

A Hamiltoniana do sistema simplificado que descreve o aspecto dinâmico da transição de fase, envolve a interação do modo proveniente do tunelamento do proton e o modo ótico proveniente da vibração do complexo $K-PO_4$ ao longo do eixo c do cristal, é dada por:

$$H = H_p + H_{p,L} + H_L \quad (2.1)$$

onde: H_p : descreve o movimento do tunelamento do proton no duplo-poço de potencial, como também suas interações mútuas através do acoplamento dipolo-dipolo (protons).

$H_{p,L}$: descreve a interação entre o tunelamento do proton e

a vibração da rede.

H_L : descreve a vibração da rede.

A Hamiltoniana do sistema de protons é dada por:

$$H_P = - 2\omega_f \sum_i X_i - \frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} Z_i Z_j \quad (2.2)$$

onde: ω_f : frequência de tunelamento sem acoplamento de cada - proton

$J_{i,j}$: descreve a interação dipolo-dipolo entre os protons que executam o movimento de tunelamento no duplo poço de potencial.

X_i : é a componente x do spin; foi suposto o spin 1/2 para o i-ésimo proton tal que S_{Zi} possa ser abreviado simplesmente como $Z_i = + 1/2$ correspondente ao estado ϕ_{Ii} localizado - próximo ao mínimo do duplo poço de potencial e $Z_i = - 1/2$ para ϕ_{IIi} .

A solução da equação (2.2) foi dada pela aproximação - do campo molecular.

A Hamiltoniana que descreve a interação entre o tunelamento do proton e a vibração da rede é dada por:

$$H_{P,L} = - \sum_q F_q Q_q Z_{-q} \quad (2.3)$$

onde: F_q : é o parâmetro de interação

Q_q : é a coordenação do fonon

Z_{-q} : é a coordenada do spin

q : é o vetor de onda

A Hamiltoniana que descreve a vibração da rede é dada - por:

$$H_L = \frac{1}{2} \sum_q (P_q P_{-q} + \omega_o^2 Q_q Q_{-q}) \quad (2.4)$$

onde: ω_o é a frequência de vibração do modo ótico, sem acoplamento

P_q : é o momento.

Para o sistema acoplado, a solução da Hamiltoniana total nos dará a relação de dispersão dos modos acoplados, na seguinte forma, para os modos $k = 0$.

$$\omega_{\pm}^2 = \frac{1}{2} (\omega_0^2 + \omega_t^2) \pm \left\{ \left[\frac{1}{2} (\omega_0^2 - \omega_t^2) \right]^2 + \frac{4NF^2\omega_f S_z^0}{W} \right\}^{1/2} \quad (2.5)$$

onde: ω_t é a frequência coletiva do tunelamento dos protons - sem a interação com as vibrações da rede

$$W = \left[(2\omega_f)^2 + (J \langle Z \rangle)^2 \right]^{1/2} \quad (2.6)$$

$$J = \sum_{i,j} J_{i,j}$$

S_z^0 é o valor de equilíbrio da componente Z do spin, induzida pelo campo de tunelamento.

$\langle Z \rangle$ é o valor médio térmico da polarização Z devido ao tunelamento dos protons.

Com o termo de interação igual a zero ($F = 0$) a solução da equação (2.5) nos dará a frequência de tunelamento não acoplada ω_t , como utilizada por Tokunaga (39), e também a frequência do modo ótico, ω_0 .

Kobayashi derivou a partir da equação (2.5) as frequências características ω_- e ω_+ dos modos acoplados, que são dados da seguinte forma:

$$\omega_{\pm}^2 = K(T - T_c) \frac{(2\omega_f)^2}{J + K(T_c - T_c^0) \left[1 + \left(\frac{2\omega_f}{\omega_0} \right)^2 \right]} \approx B(T - T_c) \quad (2.7)$$

para $T \rightarrow T_c$, onde T_c é a temperatura de Curie para o sistema acoplado, T_c^0 a temperatura de Curie para o sistema de protons - sem acoplamento e K é a constante de Boltzman, então,

$$T_c = T_c^0 + \frac{NF^2}{K\omega_0^2} \quad (2.8)$$

Abaixo da temperatura crítica T_c , ω_-^2 se torna negativa e a frequência ω_- torna-se imaginária, indicando a ocorrência de um deslocamento finito polar dos ions. Este fato mostra que a transição para o estado ferroelétrico ocorre quando um dos modos acoplados (ω_-) se torna instável. Por outro lado ω_+^2 se torna quase que inalterado quando $T \rightarrow T_c$.

$$\omega_+^2 = \frac{1}{2} (\omega_t^2 + \omega_0^2) + \left\{ \left[\frac{1}{2} (\omega_t^2 - \omega_0^2) \right]^2 + \frac{4NF^2\omega_f^2 S_z^0}{W} \right\}^{1/2} \quad (2.9)$$

Na ausência do acoplamento, a frequência coletiva do tunelamento dos protons, ω_t^2 , está relacionada com a frequência individual do proton pela seguinte equação:

$$\omega_t^2 = 4\omega_f^2 - \omega_f J S_z^0 \quad (2.10)$$

onde: J é a interação dipolar proton-proton.

A frequência coletiva do tunelamento dos protons tem um "soft mode" dependente da temperatura, o qual dará a temperatura de transição T_c^0 (para o sistema de protons não acoplados) de tal forma que $T_c^0 < T_c$. Se ω_t^2 é zero para $T = T_c^0$, então pode-se mostrar que :

$$\omega_t^2 = 4\omega_f^2 \left\{ 1 + \frac{T}{K(T-T_c^0)} \right\}^{-1} \quad (2.11)$$

Kobayashi mostrou que o modo correspondente à frequência ω_- é o modo ferroelétrico, enquanto que o modo correspondente à frequência ω_+ é o modo ótico.

Segundo Kobayashi, a constante dielétrica estática, nas vizinhanças do ponto de Curie, pode ser expressa por:

$$\epsilon_c(0) \equiv \left(\epsilon_1(0) - \frac{NF^2}{K\omega_o^2} \right) (T - T_c)^{-1} \quad (2.12)$$

onde $\epsilon_1(0) = \frac{4\pi Ne^2}{M\omega_o^2}$ é a constante dielétrica da rede.

A constante de Curie, pode então ser escrita como:

$$C = \epsilon_1(0) \frac{NF^2}{K\omega_o^2} \quad (2.13)$$

Na teoria de Cochran em dielétricos do tipo de deslocamento a frequência de modo transversal ótico as vibrações da rede vão a zero com $(T - T_c)^{1/2}$, então $\epsilon_1(0) \propto \frac{1}{T - T_c}$ (2.14)

Na teoria de Cochran a instabilidade da rede é proveni-

ente do cancelamento das forças de curto e longo alcance, devido à interação anarmônica da rede, enquanto que nos cristais do tipo do KDP a instabilidade é proveniente do ordenamento do sistema de protons ($\omega_t \rightarrow 0$). A esse respeito, o mecanismo da transição de fase nos cristais do tipo do KDP é essencialmente diferente nos cristais do tipo de deslocamento.

Assim, se $F = 0$, na equação (2.13), significando não haver acoplamento entre o sistema de protons e o modo ótico da vibração da rede, a constante de Curie não é válida, indicando a não ocorrência da transição de fase ferroelétrica na direção do eixo c , e os ions K e P, estariam simplesmente fazendo a rede vibrar. Pode-se verificar também pela equação (2.13) que a constante de Curie não mostra grande efeito isotópico e é estimada por ele como sendo da ordem de 10^3 a $3 \cdot 10^3$ °K

II.3 Teoria de Silverman sobre o sistema de protons e fonons acoplados.

Como foi visto anteriormente, Kobayashi propôs o acoplamento do movimento dos protons com o fonon transversal ótico da rede. Silverman (15), estendeu o tratamento para o sistema acoplado, considerando a suscetibilidade como dependente da frequência no KDP, com a inclusão do termo de amortecimento.

Silverman fez as seguintes suposições básicas ao propor o seu modelo: quando a rede se desloca, os protons experimentam um campo elétrico efetivo que os ordena preferencialmente a um dos dois vales; o fato de haver ordenamento preferencial dos protons, implica no deslocamento do fonon da posição de equilíbrio e como resultado aparece a resultante da polarização na direção do eixo c do cristal; considerou que o campo elétrico se acopla somente com o fonon, uma vez que a maior contribuição para a polarização é dada pelo deslocamento do fonon e finalmente considerou que o fonon não é criado somente pelo campo elétrico, mas também pela diferença de população entre os dois vales de potencial do hidrogenio.

Neste modelo, a Hamiltoniana do sistema acoplado é dada por:

$$H = \frac{1}{2}(P^2 + \omega_0^2 Q^2) - J \langle S_x \rangle S_x - f S_z - a Q S_x - \mu E (\bar{e}^{i\omega_t^\dagger} e^{i\omega_t}) Q \quad (3.1)$$

O primeiro termo é a contribuição do fonon transver -
sal ótico de frequência ω_0 . Os dois termos seguintes descrevem
o sistema de protons acoplados. O termo Ising representa a ener-
gia associada ao ordenamento dos protons. Os operadores de spin
(1/2) são usados para designarem a posição dos protons entre os
dois vales. O termo de tunelamento, fS_z , permite o proton tune-
lar entre os dois vales. A energia de acoplamento envolve a cons-
tante de acoplamento a . O último termo descreve o acoplamen-
to do campo elétrico polarizado ao longo do eixo c do cristal.

Resolvendo as equações do movimento, Silvérmán propôs-
a seguinte solução para a suscetibilidade complexa, do sistema -
considerado:

$$\chi = \frac{\mu^2}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_0 - g(\omega)} \quad (3.2)$$

onde:

$$g(\omega) = \frac{(2a^2/\hbar) \omega_f S_z^0 + a^2 \Gamma \beta D(i\omega + \Gamma)}{(i\omega + \Gamma) [i\omega + \Gamma(1 - \beta JD)] + \omega_f(\omega_f - \Omega S_z^0)} \quad (3.3)$$

e $D = (\tanh \beta f) / \beta f$; $\beta = 1/KT$; $\Gamma = 1/T_1$ e $S_z^0 = \tanh \beta f$

onde:

ω_f : é a frequência de tunelamento de cada proton, sem aco-
plamento = $2f/\hbar$

Ω : é a frequência de troca (coletiva) = $2J/\hbar$

T_1 : é o tempo de relaxação do spin

γ_0 : é o inverso do tempo de amortecimento do fonon.

$g(\omega)$: é considerada como resultado da renormalização da fre-
quência do fonon, devido ao acoplamento dos protons.

Se $g(\omega) \rightarrow 0$, a suscetibilidade fica àquela obtida para o
fonon ótico transversal amortecido, que será discutida no Capítu-
lo IV.

A suscetibilidade estática pode ser obtida, fazendo $\omega=0$
na equação (3.2), e é dada abaixo.

$$\chi_0 = \frac{\mu^2}{\omega_0^2 - \frac{a^2 \beta D}{1 - \beta JD}} \quad (3.4)$$

Da teoria do campo médio, a temperatura de transição T_C^0
para o sistema de protons não acoplados pode ser expressa como

$$T_C^0 = \frac{J}{K} D \quad (3.5)$$

$$e, \quad T_C = T_C^0 + \frac{a^2 D}{K \omega_0^2} \quad (3.6)$$

Com o auxilio das equações (3.5) e (3.6) o valor estático da suscetibilidade pode ser reescrito na forma:

$$\chi_0 = \frac{\mu^2}{\omega_0^2} \frac{(T - T_C^0)}{(T - T_C)} \quad (3.7)$$

Da equação (3.6), é evidente que, se a constante de acoplamento do proton com a rede for considerada fraca, fará com que a temperatura de transição fique próxima a T_C^0 ($T_C \approx T_C^0$), entretanto para um forte acoplamento a temperatura de transição pode ser significativamente diferente de T_C^0 ($T_C > T_C^0$).

Vamos agora discutir a equação (3.2) sob certas considerações.

1) Se assumirmos que não há amortecimento do proton, isto é $\Gamma = 0$, então:

$$\chi = \frac{\mu^2}{\left[\left(\omega_0^2 - \frac{a^2 \omega_f^2 \beta D}{\omega_t^2 - \omega^2} - \omega^2 \right) + i \omega \gamma_0 \right]} \quad (3.8)$$

onde a frequência coletiva de tunelamento dos protons não acoplados é dada por:

$$\omega_t^2 = \omega_f^2 (T - T_C)/T$$

Para $\gamma_0 \approx 0$ a suscetibilidade dará picos a duas frequências acopladas de excitação, dados por:

$$\omega^2 = \frac{1}{2} (\omega_0^2 + \omega_t^2) \pm \left\{ \left[\frac{1}{2} (\omega_0^2 - \omega_t^2) \right]^2 + a^2 \omega_f^2 \beta D \right\}^{1/2} \quad (3.9)$$

Esta equação é muito semelhante à equação (2.5) derivada por Kobayashi.

Na ausência do acoplamento, as duas frequências podem ser escritas como:

$$\omega^2 \approx \omega_0^2; \omega_f^2 (T - T_C)/T \quad (3.10)$$

2) Se colocarmos a frequência de tunelamento igual a zero, isto é, $\omega_f = 0$, na equação (3.2), teremos:

$$\chi = \frac{\mu^2}{\left\{ \frac{\omega_0^2 - \frac{a^2 \Gamma^2 \beta D (1 - \beta D)}{\omega^2 + \Gamma^2 (1 - \beta D)^2}}{-\omega^2 + i\omega \left(\gamma_0 + \frac{a^2 \Gamma \beta D}{\omega^2 + \Gamma^2 (1 - \beta D)^2} \right)} \right\}} \quad (3.11)$$

Para um amortecimento relativamente pequeno, os picos no espectro de absorção podem ser dados por:

$$\omega^2 \approx \omega_0^2 ; \Gamma^2 (1 - \beta D)^2 \quad (3.12)$$

Silverman aplicou seu formalismo para a estrutura do KDP, considerando valores fictícios para os vários parâmetros e tentou explicar a transição de fase neste cristal. A dependência com a temperatura da frequência do modo de tunelamento, dada pela equação (3.10) é a mesma que foi observada por Kaminov e Damen (16) usando o oscilador harmônico amortecido, entretanto, estudos posteriores realizados por Katiyar e colaboradores (17) mostraram que tal dependência com a temperatura obtida pelo "fitting" - dos dados experimentais, utilizando o oscilador harmônico amortecido, não pode ser confiável devido à alta correlação entre a frequência e o amortecimento do próton.

II.4 Teoria de Maçon sobre transição ferroelétrica

Em geral, as medidas das propriedades do sal de Rochelle, nome comumente dado ao tartarato duplo de sódio e potássio cristalizado com quatro moléculas de água ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), indicam que as propriedades piezoelétricas e elásticas são normais, e - que as anomalias são provenientes da constante dielétrica.

Mason (18) estudou o efeito ferroelétrico e a constante dielétrica para o sal de Rochelle; nosso propósito é o de considerar seus principais conceitos e enfatizar seus aspectos relacionados com a transição de fase. Em seu trabalho, Mason mostrou que a anomalia na constante dielétrica não era devido ao acoplamento entre o deslocamento mecânico e o campo aplicado (efeito piezoelétrico e constante dielétrica) como previsto por Mueller (19), mas sim a constante dielétrica somente.

Para este estudo, Mason supôs que num estado não perturbado, o núcleo de hidrogênio numa ligação hidrogênica se encontra num campo de potencial semelhante ao da figura II.3 onde há - dois mínimos, uma barreira ΔU e uma separação entre os dois mínimos, dados por δ (linha cheia). De acordo com a teoria cinética a probabilidade de um núcleo de hidrogênio pular de um poço para outro por unidade de tempo será dada por:

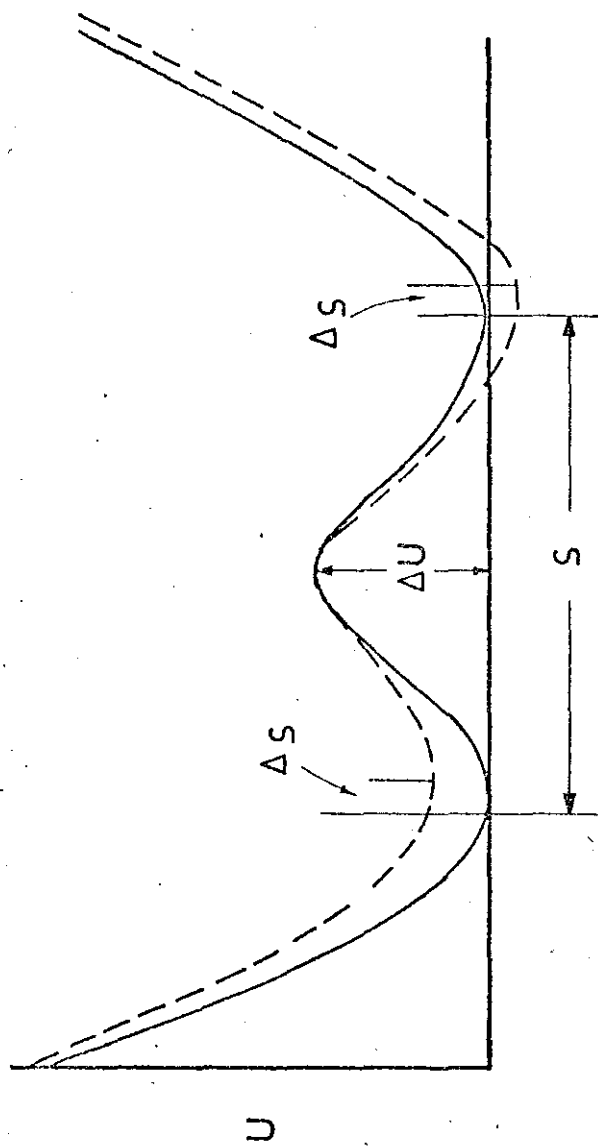


Figura II.3 DUPLO POÇO DE POTENCIAL PARA UMA PARTÍCULA
NO CASO DE UM CRISTAL TIPO ORDEM-DESORDEM

$$\alpha = \Gamma e^{-\frac{\Delta U}{KT}} \quad (4.1)$$

onde Γ é constante, e é dada pela teoria de Eyring e vale $\Gamma = KT/h$, onde K, T e h são respectivamente, constante de Boltzman temperatura e constante de Planck.

Sejam:

α_+ = probabilidade da partícula pular na direção positiva por unidade de tempo.

α_- = probabilidade da partícula pular na direção negativa por unidade de tempo.

N_+ = população nos poços na direção positiva.

N_- = população nos poços na direção negativa; deste modo, a polarização dos dipolos é dado por:

$$P_d = (N_+ - N_-)\mu \quad (4.2)$$

onde μ é o momento de dipolo na direção do eixo X do cristal. Desde que a ligação esteja com inclinação de 25° em relação a X , o momento de dipolo é dado por $\mu = \mu_A \cos 25^\circ$ onde μ_A é o valor absoluto do dipolo ao longo da ligação.

Pode-se escrever também que:

$$N_+ + N_- = N \quad (4.3)$$

que é o número total de dipolos por unidade de volume. A taxa segundo a qual a polarização dos dipolos muda com o tempo é dada por:

$$\frac{dP_d}{dt} = [N_- \alpha_+ - N_+ \alpha_-] \mu \quad (4.4)$$

ou seja, é o número de partículas nos poços na direção negativa vezes suas probabilidades de pularem para os poços positivos menos a reação reversa, multiplicada pelo momento de dipolo. A equação (4.4) pode ser escrita também sob a forma:

$$\frac{dP_d}{dt} = [N_-/T_{c+} - N_+/T_{c-}] \mu \quad (4.5)$$

onde T_c é o tempo de correlação que define o inverso da probabilidade da partícula pular por unidade de tempo, em ambas as direções. Esta equação é baseada na consideração de que a taxa de transição da partícula para as duas posições equivalentes - ao longo do eixo X é descrita pelo processo de auto-difusão com o tempo de correlação dado por:

$$T_c = T_0 e^{\Delta U / KT} \quad (4.6)$$

onde ΔU é aqui chamada de energia de ativação.

Se agora for suposto que um campo elétrico E é aplicado haverá uma variação no poço de potencial que é mostrada na figura II.3 pela linha pontilhada; havendo uma variação $\Delta\delta$ na posição dos mínimos e conseqüentemente uma variação na energia de ativação. As moléculas da substância terão então que se rearranjarem para alcançar o outro mínimo de potencial. A nova energia de ativação é dada por:

$$(\Delta U - \frac{1}{2} e E e \delta) \text{ e } (\Delta U + \frac{1}{2} e E e \delta) \quad (4.7)$$

onde e é a carga eletrônica. Considerando-se que o campo interno é do tipo de Lorentz e que a polarização muda, pode-se escrever que a energia será:

$$F = E + \beta P \quad (4.8)$$

onde P é a polarização e $\beta = \frac{4}{3}\pi$ para um meio isotrópico, e que varia para cada cristal. A polarização total, então, é composta pela polarização devido aos eletrons e átomos (P_E) que inclui toda a polarização devido ao deslocamento do poço de potencial e pela polarização devido aos dipolos das ligações-hidrogênicas (P_d) no processo da auto difusão que obedece a equação (4.5), então,

$$P_T = P_E + P_d \quad (4.9)$$

onde $P_E = P_{\text{eletr.}} + P_{\text{atom.}}$. Usualmente se considera que a polarização eletrônica e atômica (ou iônica) excitada é proporcional ao campo local (F), assim pode-se escrever:

$$F = E + \beta(P_E + P_d) = E + \beta(\gamma F + P_d) \quad \text{ou}$$

$$F = E + \beta\gamma F + \beta P_d,$$

$$F - \beta\gamma F = E + \beta P_d,$$

$$F(1 - \beta\gamma) = E + \beta P_d \quad \therefore$$

$$F = \frac{E + \beta P_d}{1 - \beta\gamma} \quad (4.10)$$

onde γ é a polarização por unidade de volume devido a todas as polarizações exceto as dos dipolos de hidrogênio (auto-difusão)

Levando em consideração as definições acima todas as polarizações envolvidas desde que,

$$N_- = N - N_+; P_d = (N_+ - N - N_+)\mu = (2N_+ - N)\mu,$$

a equação (4.5) pode ser reescrita como:

$$\frac{dP_d}{dt} = \frac{1}{2} N\mu (1/T_{c+} - 1/T_{c-}) - \frac{1}{2} P_d (1/T_{c+} + 1/T_{c-}) \quad (4.11)$$

onde μ é o momento de dipolo ao longo do eixo X , isto é, $\mu_A \cos 25^\circ$ onde μ_A é o valor do momento do dipolo na direção δ ; agora - T_{c+} pode ser dado por:

$$T_{c+} = T_o \exp \left[\Delta U + \frac{e\delta}{2(1-\beta\gamma)} (E + \beta P_d)/KT \right] \quad (4.12)$$

A equação (4.11) pode ser considerada como uma equação-fundamental que determina as propriedades dielétricas do cristal. Substituindo-se a equação (4.12) na equação (4.11) e considerando-se a situação estática, ou seja $\frac{dP_d}{dt} = 0$ teremos:

$$\text{Tangh } A \left[\frac{E}{\beta N\mu} + \frac{P_d}{N\mu} \right] = \frac{P_d}{N\mu} \quad (4.13)$$

onde $A = \frac{e\delta N\mu}{2(1-\beta\gamma)KT}$ colocando $E = 0$ na equação (4.13) tem-

se a expressão para a polarização espontânea dada por:

$$\frac{P_d}{N\mu} = \tanh \left(\frac{AP_d}{N\mu} \right) \quad (4.14)$$

se o fator $A \gg 1$, a equação acima terá soluções positivas e negativas, além de zero, representando a polarização espontânea na direção positiva ou negativa do eixo X. Para A um pouco maior que 1, poderemos substituir a $\tanh \frac{AP_d}{N\mu}$ pelos dois primeiros termos da expressão (4.14) e resolver para $\frac{P_d}{N\mu}$ ou agora para $\frac{P_s}{N\mu}$ onde P_s é a polarização espontânea obtendo-se:

$$\frac{P_s}{N} = \left[\frac{3(A-1)}{A^3} \right]^{1/2} \quad (4.15)$$

para $A \leq 1$, a relação acima não é válida, entretanto o fator A ainda é uma função de δ .

Esta teoria foi aplicada experimentalmente para o sal de Rochelle e segundo Mason, os resultados foram satisfatórios. A solução da equação (4.11) combinada com a equação (4.12) nos fornecem uma expressão para a constante dielétrica. Assumindo para um movimento harmônico simples, que,

$E = E_0 e^{i\omega t}$ e $P_d = P_s + P_o e^{i\omega t}$ com P_s satisfazendo a equação (4.15); a variação da polarização com o tempo é dada por:

$$P_o = \frac{\left(\frac{A}{B}\right) \left[1 - \left(\frac{P_s}{N\mu}\right)^2 \right] E_0}{1 - A \left[\left(\frac{P_s}{N\mu}\right)^2 \right] + i\omega T_o \exp. \left[\frac{\Delta U}{KT} \right] / \cosh \left(\frac{AP_s}{N\mu} \right)} \quad (4.16)$$

O deslocamento elétrico é dado por:

$$D = 4\pi P_o + 4\pi P_E + E = \epsilon E \quad (4.17)$$

onde ϵ é a constante dielétrica. Substituindo a equação (4.16) na equação (4.17), obteremos finalmente a expressão de Mason pa-

ra constante dielétrica:

$$\epsilon = \epsilon_0 + \frac{\left(\frac{4\pi A}{\beta}\right) \left[1 - \left(\frac{P_s}{N\mu}\right)^2\right]}{1 - A \left[1 - \left(\frac{P_s}{N\mu}\right)^2\right] + i\omega T_0 \exp \left[\frac{\Delta U}{KT}\right] / \cosh \left(\frac{AP_s}{N\mu}\right)} \quad (4.18)$$

onde ϵ_0 é a constante dielétrica para eletrons e átomos (ou ions), e o segundo termo corresponde ao termo de relaxação dielétrica do tipo de Debye. O valor da constante dielétrica dada pela equação (4.18) foi calculada e comprovada com resultados experimentais por Mason obtendo resultados concordantes , para o sal de Rochelle.

Um ponto interessante que deve ser enfatizado, é o fato de que a equação (4.18) nos fornece um entendimento para o balanço entre a relação Lyddane-Sachs-Teller e o termo de relaxação do tipo de Debye. A relaxação dielétrica de Mason, dada pela expressão (4.18) apresenta uma vantagem sobre a expressão de relaxação de Debye, porque ela é dada explicitamente em função de dois parâmetros microscópicos; a energia de ativação ΔU e a distância δ entre duas posições equivalentes. Este fato tem uma implicação muito importante concernente as propriedades dielétricas do cristal na qual o mecanismo de ordem - desordem está envolvido. Foi mostrado por Chaves e Porto (20), através de um apurado formalismo matemático que a contribuição da relaxação dielétrica do tipo de Debye é predominante ou pelo menos da mesma ordem de grandeza que a contribuição do termo L.S.T., quando o mecanismo de ordem-desordem está presente.

Pela equação (4.18), pode-se verificar que quando $\Delta U=0$, $\delta=0$, o segundo termo da equação vai a zero. Neste caso, o comportamento dielétrico é determinado simplesmente pelo primeiro termo da equação e pode-se dizer então que a teoria do " soft mode " de Cochran tem sentido. Entretanto quando $\Delta U \neq 0$, $\delta \neq 0$ o segundo termo da equação (4.18) é predominante, como citado-acima, e o comportamento estatístico dependente do tempo, das partículas envolvidas no processo randômico, é o principal responsável para o comportamento dielétrico e para a transição de fase no material; então, neste caso, a teoria do "soft mode" não precisa ser considerada. O fato de $\Delta U \neq 0$, na temperatura de transição implica que a frequência do fonon ótico ou acústico associado ao processo de auto-difusão das partículas randômicas

não vai a zero na temperatura de transição. Para explicar este fato, Andrade e Porto (21) discutiram a relação entre ΔU e ω , dada na seguinte forma:

$$\omega \propto \left[[1 + \gamma (T - T_c)] \Delta U \right]^{1/2} \quad (4.19)$$

que define uma frequência de "hard core" relacionada com ΔU a $(T - T_c)$. A principal contribuição da equação (4.19) - se relaciona com a contribuição do primeiro termo da equação (4.18). O comportamento da frequência do fonon associado ao mecanismo de ordem-desordem, seguirá então o comportamento de ΔU e consequentemente não terá que obedecer a lei $\omega^2 \propto (T - T_c)$, - possuindo então o fonon uma frequência de "hard core" na temperatura de transição. O que faz sentido para este caso, é determinar quais os fonons que estão associados ao duplo poço de potencial (ordem-desordem). O comportamento da frequência - como função da temperatura, permitirá a aplicação da teoria de Mason e consequentemente a determinação do fator A e da distância δ .

É interessante notar que a teoria de Mason pode levar - em consideração a contribuição da relação L.S.T.. Como mencionado anteriormente ϵ_0 é a constante dielétrica considerada - somente para os átomos e elétrons. A expressão para ϵ_0 na maioria dos casos pode ser escrita de acordo com Baker e London - (22) como segue:

$$\epsilon_0 = \epsilon_\infty + \sum_i \frac{S_i \omega_i^2}{\omega_i^2 - \omega^2 - i \omega \Gamma_i} \quad (4.20)$$

onde S_i é a força dielétrica, i é somado sobre todos os osciladores e Γ_i é o fator de amortecimento do oscilador harmônico - simples que descreve o movimento dos ions. A estatística envolvida na relaxação dielétrica, é dependente do tempo e na transição de fase é explicitamente dada pelo tempo de correlação T_c , como descrito anteriormente. O importante notar é que o valor - desta contribuição, comparado com a contribuição do fonon, elucidará o principal mecanismo responsável pela transição da fase.

A aplicação de teoria de Mason para o comportamento da - constante dielétrica como função da frequência e da temperatura, para o nitrito de sódio (Na NO_2), indica que para o caso do mo-

vimento randômico das partículas, a descrição correta para o - comportamento da constante dielétrica e da transição de fase, é dada pela equação (4.18), segundo Andrade e colaboradores (23) e (24). No caso do NaNO_2 , os átomos de nitrogênio ocupam posições equivalentes ao longo do eixo b do cristal e são consideradas como partículas randômicas.

Os autores acima citados mostraram, utilizando a técnica do espalhamento Raman que para o Na NO_2 , a frequência de " hard core " do fonon associado com a ordem-desordem do nitrogênio, está presente a temperatura de transição de fase, o que indica que o mecanismo de ordem-desordem está envolvido, consequentemente - indicando também o porque do Na NO_2 se desviar da regra do - " soft mode " de Cochran, na descrição do comportamento da constante dielétrica em função da temperatura na transição de fase.

II.5. Referências bibliográficas

- 1 - Raman, C.V., and Nedungadi, T.M.K., Nature 145, 147 (1940)
- 2 - Cochran, W., Adv. in Phys., 9, 387 (1961)
- 3 - Woods, A.D.B., Cochran, W., and Brockhouse, B.N., Bull. Am. Phys. Soc., 4, 246 (1959)
- 4 - Devonshire, A.F., Phil. Mag. 40, 1040 (1949); Ibid, 42, 1065 (1951); Adv. Phys., 3, 85 (1954)
- 5 - Cochran, W., Adv. Phys. 10, 401 (1969)
- 6 - Woods, A.D.B., Cochran, W., and Brockhouse, B.N., Phys. Rev., 119, 980 (1960)
- 7 - Burns, G., and Scott, B.A., Phys. Rev. (B), 7, 3088 (1973)
- 8 - Kittel, C., Introduction to Solid State Physics, John Willey & Sons, Inc. New York (third edition)
- 9 - Slater, J.C., Journ Chem. Phys., 9, 16 (1941)
- 10 - Tagagi, Y.J., Phys. Soc. Japan, 3, 271 (1948)
- 11 - Tokunaga, M., and Matsubara, T., Progr. Theor. Phys., 36, 857 (1966)
- 12 - Kobayashi, K.K., Journal of the Phys. Soc. of Japan, 24, 497 (1968)
- 13 - Frazer, B.C., and Pepinsky, R., Acta Cryst., 6, 273 (1953)
- 14 - Bacon, G.E., and Pease, R.S., Proc. Roy. Soc., A 220, 397 (1953)
- 15 - Silverman, B.D., Phys. Rev. Lett., 25, 107 (1970)
- 16 - Kaminov, I. P., and Damen, T.C., Phys. Rev. Lett., 20, 1105 (1968)
- 17 - Katiyar, R.S., Ryan, J. F., and Scott, J.F., Phys. Rev. B 4, 2635 (1971)
- 18 - Mason, W.P., Phys. Rev., 72, 854 (1947)
- 19 - Mueller, H. Phys. Rev. 57, 829 (1940)
- 20 - Chaves, A., and Porto, S.P.S., Sol. Stat. Comm., 13, 865 (1973)
- 21 - Andrade, P.R., and Porto, S.P.S., Sol. Stat. Comm., 14, 547 (1973)

- 22 - Baker, A.S., and London, R., Rev. Mod. Phys., 44, 18
(1972)
- 23 - Andrade, P.R., Prasad, A.D., Katiyar, R.S. and Porto,
P.S.P, Sol. Stat.Comm., 12, 847 (1973)
- 24 - Andrade , P.R., Katiyar, R.S., and Porto, S.P.S.,
Ferroelectrics, 8, 637 (1974)

CAPÍTULO III - ESPALHAMENTO RAMAN E DISCUSSÕES DOS FONONS EM CRISTAIS DA ESTRUTURA DO KDP

III.1: Medidas experimentais

III.1.1: Montagem experimental

As medidas de espalhamento Raman foram realizadas com equipamentos convencionais, constituídos por um Laser, um espectrometro duplo e um sistema de detecção, como mostrados esquematicamente na figura III.1.

Utilizamos o Laser de Argônio, modelo 164 da Spectra Physics, operando com a linha 5145 Angstroms para uma potência de 700mw. A luz espalhada a 90° para o feixe incidente foi analisada por um espectrometro duplo da Spex, modelo 1401 e detectada pela fotomultiplicadora ITT-F-130. Os sinais da fotomultiplicadora, refrigerada, foram medidos usando-se o eletrômetro 610 CR da Keithley Instruments e registrados no Hewlett Packard 7101 BM (D.C)

A temperatura foi variada com a amostra montada em um "dewar" de nitrogênio líquido DN-70 da Oxford Instruments e controlada por um controle eletrônico, (Precision Temperature Controller) com estabilidade de temperatura de $\pm 0.2^\circ\text{K}$. A temperatura da amostra foi monitorada utilizando-se um termômetro de platina e de um sensor criogênico linear de temperatura com uma precisão de $\pm 1^\circ\text{K}$. A resolução típica utilizada foi de 2cm^{-1} e os pontos dos dados obtidos no registrador foram coletados a cada $2,4\text{cm}^{-1}$ para a análise do método dos mínimos quadrados ("least square analysis").

Sistemas de x, y, z foram montados como suportes de lentes para permitirem maior precisão na focalização da luz na amostra e no espectrômetro. Para esta focalização, utilizamos a objetiva Asahi Pentax com abertura 1:1.8 e distância focal de 85mm, de tal forma que pudéssemos identificar sua distância focal com a do espectrômetro.

Foi também montado um prisma para bloquear a luz proveniente do tubo de descargas do Laser, que tivesse frequência diferente da luz selecionada; como auxiliar foi colocado um diafragma de diâmetro de 4mm. Utilizamos um polarizador que fizesse

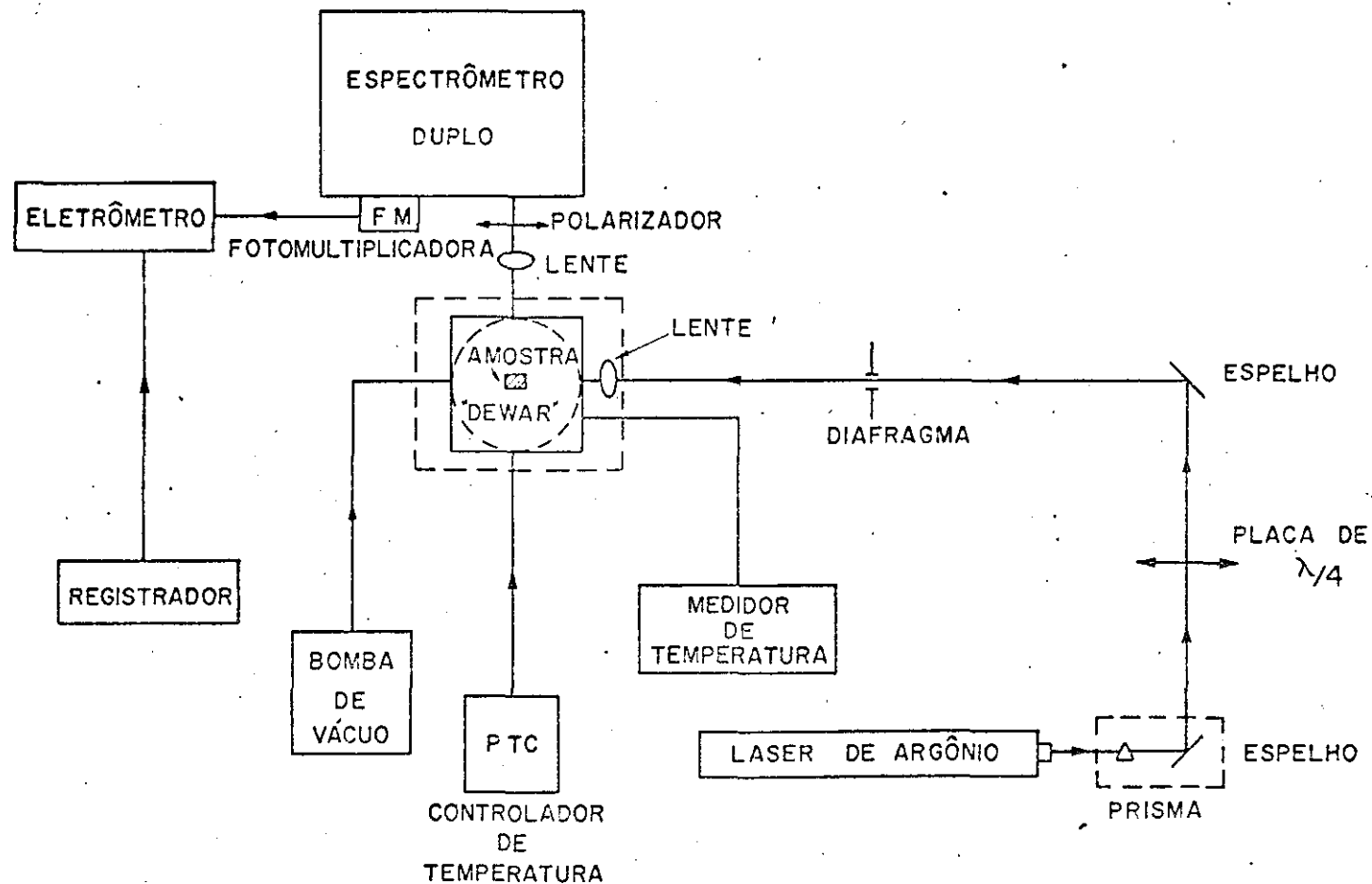


Fig. III- I: DIAGRAMA REPRESENTATIVO DO EQUIPAMENTO UTILIZADO

com que o plano de polarização da luz espalhada ficasse na direção desejada, e uma placa de um quarto de comprimento de onda para mudar a polarização da luz do Laser de 90° .

III.1.2: Preparação das amostras

Os cristais simples orientados, de KDP, RDP, RDA e D-RDA, com dimensões de 1cm^3 foram obtidos da Quantum Technology, Inc. Estes cristais são higroscópicos, nos conduzindo a precauções especiais em seu manuseio.

As amostras foram cortadas em duas partes, perpendicularmente ao eixo z, antes de serem polidas. O polimento foi feito, utilizando-se pasta de diamante de 0.3μ sobre um "silvet cloth" de 1μ .

A orientação das amostras foram verificadas pela identificação do eixo ótico e com a utilização do espalhamento Raman.

III.1.3: Preparação criogênica

O criostato CN-70 é um "dewar" tipo "dedo frio" e nele, um suporte para a amostra, especialmente desenhado foi colocado para se minimizar o gradiente de temperatura. Este suporte é mostrado na figura III.2. Uma placa móvel, de cobre, presa em duas molas, sustentava de um lado a amostra, sendo que do outro lado ela era presa a uma placa fixa de cobre; desta forma a temperatura em ambos os lados do cristal era a mesma. A amostra era ainda fixa no fundo do "dedo frio" e dos lados por verniz G.E-7301 permitindo um ótimo contacto térmico. A evacuação do criostato foi feita através de uma bomba de difusão.

III.1.4: Medidas experimentais

Em geral as medidas de espalhamento Raman em cristais do tipo do KDP e isomorfos são realizadas no intervalo de 10cm^{-1} a $3 \times 10^3\text{cm}^{-1}$ em diferentes orientações, entretanto, de acordo com a teoria de Cochran, o modo ferroelétrico corresponde a simetria B_2 com polarização (xy), na região de frequência externa; nossa atenção foi concentrada no estudo de tais fonons. Pa

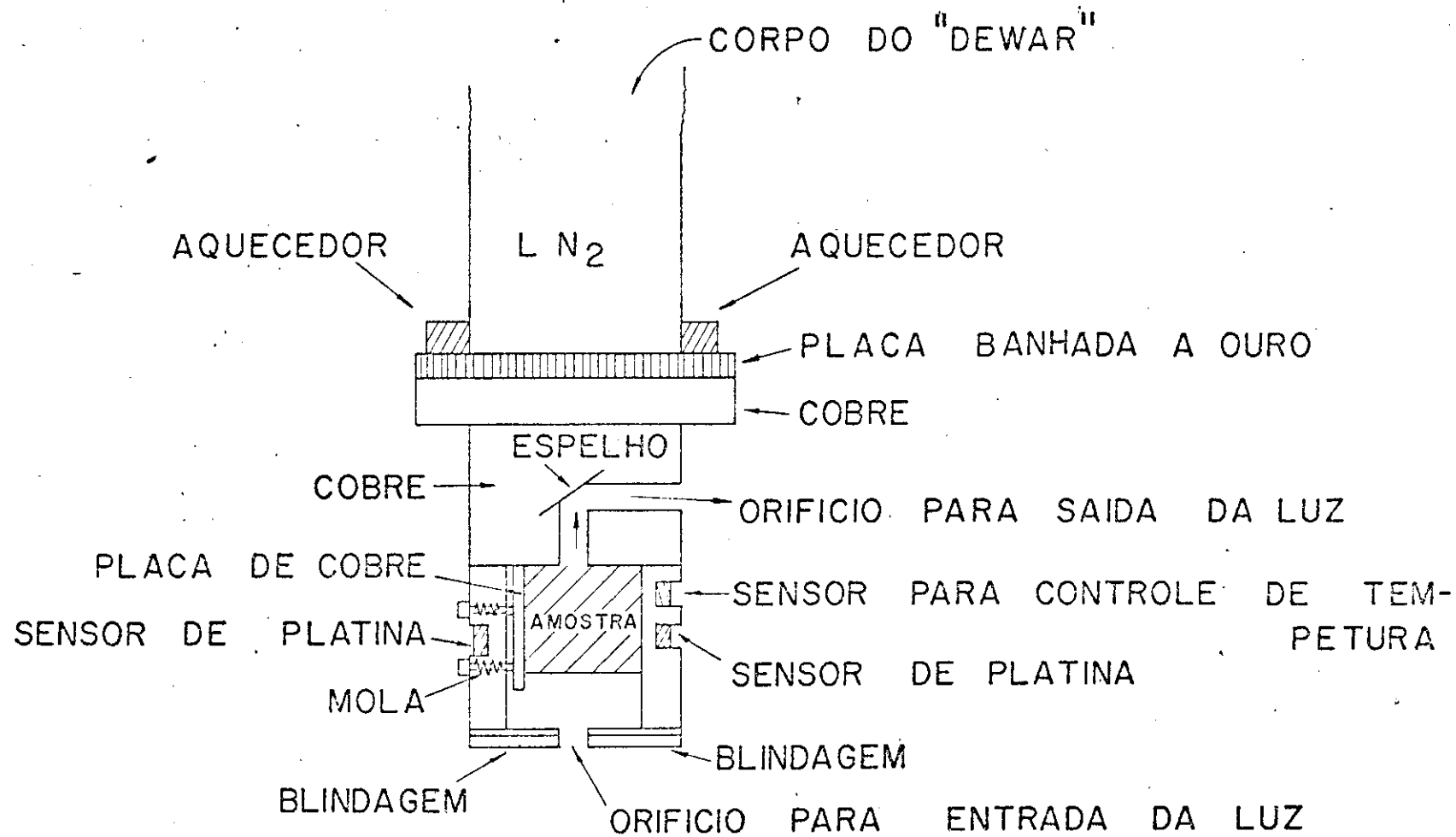


Fig. III 2: SISTEMA PARA BAIXAS TEMPERATURAS

ralelamente, procuramos observar vários fonons com várias simetrias e para isto as seguintes geometrias de espalhamento foram empregadas, para as temperaturas acima da transição de fase:

<u>Geometria de espalhamento</u>	<u>Tensor Raman</u>	<u>Característica do modo</u>	<u>Simetria</u>
$x(yx)y$	α_{yx}	TO	$B_2(z)$
$x(yx)z$	α_{yx}	TO+LO	$B_2(z)$
$z(xy)\bar{z}$	α_{yx}	LO	$B_2(z)$
$z(xz)x$	α_{xz}	TO	$E(y)$
$x(zx)y$	α_{xz}	TO+LO	$E(y)$
$z(xz)y$	α_{xz}	TO+LO	$E(y)$
$y(xz)\bar{y}$	α_{xz}	LO	$E(y)$
$x(zz)y$	α_{zz}	-	A_1
$y(zz)\bar{y}$	α_{zz}	-	A_1
$z(xx)y$	α_{xx}	-	B_1+A_1
$z(xx)\bar{z}$	α_{xx}	-	B_1+A_1

Para baixas temperaturas, os cristais se tornam ortorrômbicos e novos eixos x' e y' (os quais estão a 45° em relação aos eixos da fase paraelétrica) estão desenvolvidos, enquanto que o eixo z permanece inalterado, pelo menos em direção. Desde que nenhuma tentativa foi feita para identificar os novos eixos a baixas temperaturas, nós devemos desenvolver nossos estudos a baixas temperaturas em termos dos eixos x e y na fase paraelétrica. As seguintes geometrias de espalhamento foram empregadas no estudo dos fonons a baixas temperaturas:

<u>Geometria de espalhamento</u>	<u>Tensor Raman</u>	<u>Simetria</u>
$y(xy)x$	$\alpha_{x'x'}(TO)$	A_1
	$\alpha_{y'y'}(TO)$	A_1
	$\alpha_{x'y'}$	A_2
	$\alpha_{y'x'}$	A_2
$x(zz)y$	$\alpha_{z'z'}(TO)$	A_1
$x(zx)y$	$\alpha_{z'x'}$	B_1
	$\alpha_{z'y'}$	B_2

III.2: Resultados experimentais e discussões

Os modos Raman de várias simetrias na região de frequência entre 0 a 500cm^{-1} , nas fases paraelétricas e ferroelétrica obtidas através do espalhamento Raman são mostrados nas figuras que se seguem.

A figura III.3, mostra os espectros para os cristais de KDP, RDP, RDA e D-RDA na configuração geométrica $z(xz)y$, portanto os modos (LO + TO), de simetria E, à temperatura ambiente. Pode-se notar nestes espectros que os arsenetos RDA e D-RDA apresentam dois modos internos ($A-\text{BO}_4$) em torno de 360cm^{-1} , bastante intensos, sendo que nos fosfetos RDP e KDP, os modos desta região são fracos. Contrariamente, na região entre 100 e 200cm^{-1} os fosfetos mostram modos mais intensos e os arsenetos apresentam modos mais fracos. Abaixo de 100cm^{-1} todos os cristais apresentam modos superamortecidos acoplados com modos de mais baixa frequência.

A figura III.4, mostra os espectros para os mesmos cristais, na configuração $y(xz)\bar{y}$, portanto os modos (LO), de simetria E, também à temperatura ambiente. Semelhantemente a configuração estudada anteriormente, para a mesma simetria, na região entre 300 e 400cm^{-1} , os arsenetos apresentam modos mais fortes que os fosfetos. Abaixo de 200cm^{-1} todos os cristais apresentam modos com intensidade média, com exceção do KDP que apresenta os modos 114cm^{-1} e 131cm^{-1} bastante fortes. Na região de baixa frequência, novamente todos os cristais apresentam os modos superamortecidos acoplados com os modos de mais baixa frequência. Os picos que aparecem nesta configuração não apresentam vazamentos de outras configurações. A figura III.5 mostra os aspectos para os cristais de RDP e RDA, na configuração geométrica $x(zx)z$, portanto os modos puros (TO) de simetria E. Pode-se notar que o RDA apresenta dois modos na região interna enquanto que o RDP não apresenta nenhum. Na região externa, ambos os cristais apresentam o mesmo número de modos, sendo que os modos para baixas frequências apresentam características semelhantes.

De acordo com a teoria de grupo, é esperado para a geometria de espalhamento (xz) ou seja a simetria E, a obtenção de cinco modos óticos Raman ativos na região externa ($0-300\text{cm}^{-1}$) excluindo o hidrogênio. Em nosso caso, esta exigência foi sa

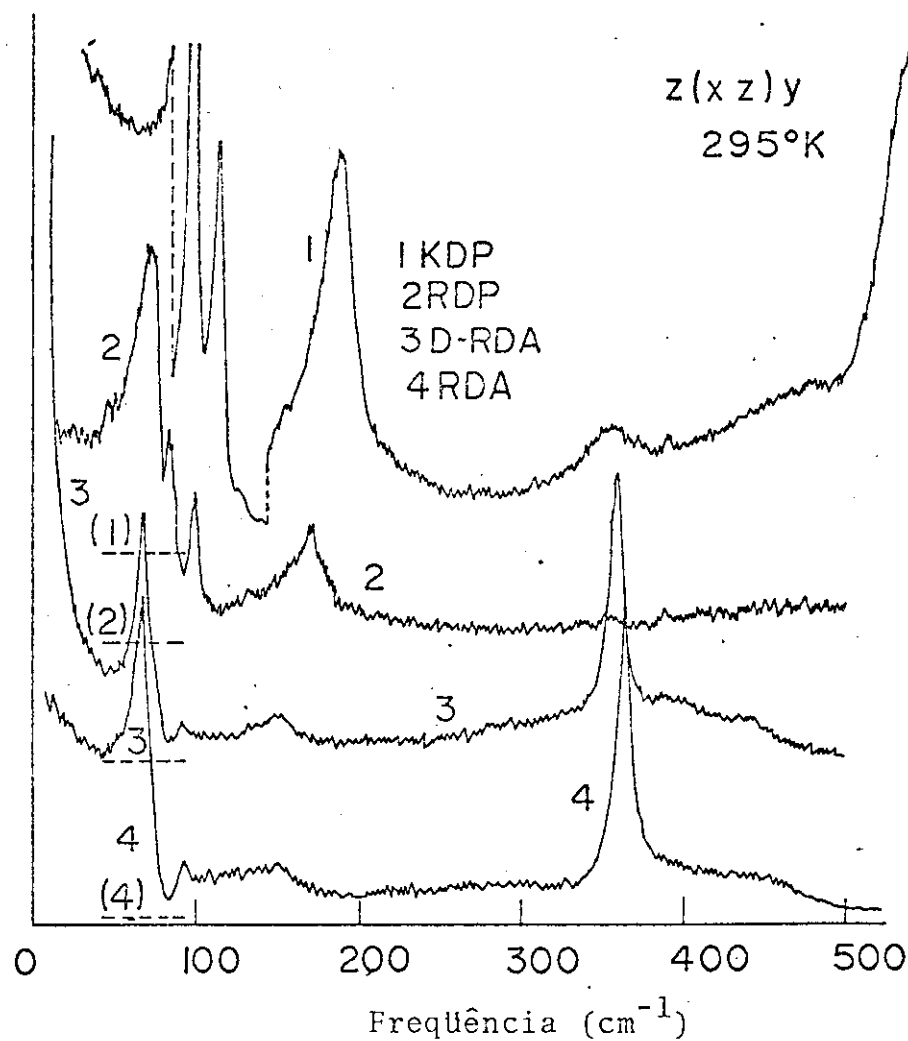


Figura III.3: Espalhamento Raman para os cristais de KDP, RDP D-RDA e RDA na polarização $z(xz)y$ à temperatura ambiente.

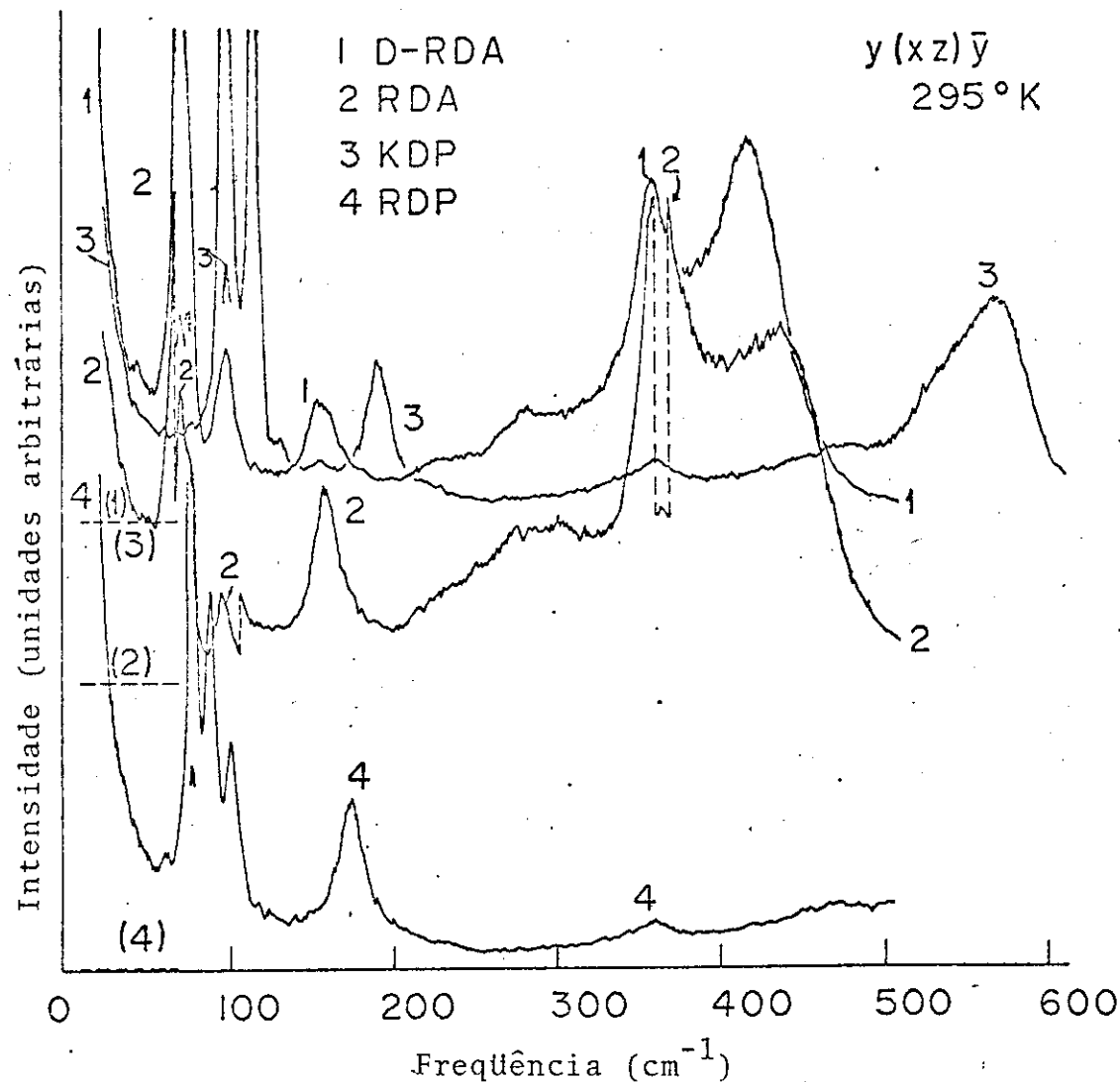


Figura III.4: Espalhamento Raman para os cristais de D-RDA, RDA, KDP e RDP na polarização $y(xz)\bar{y}$ à temperatura ambiente.

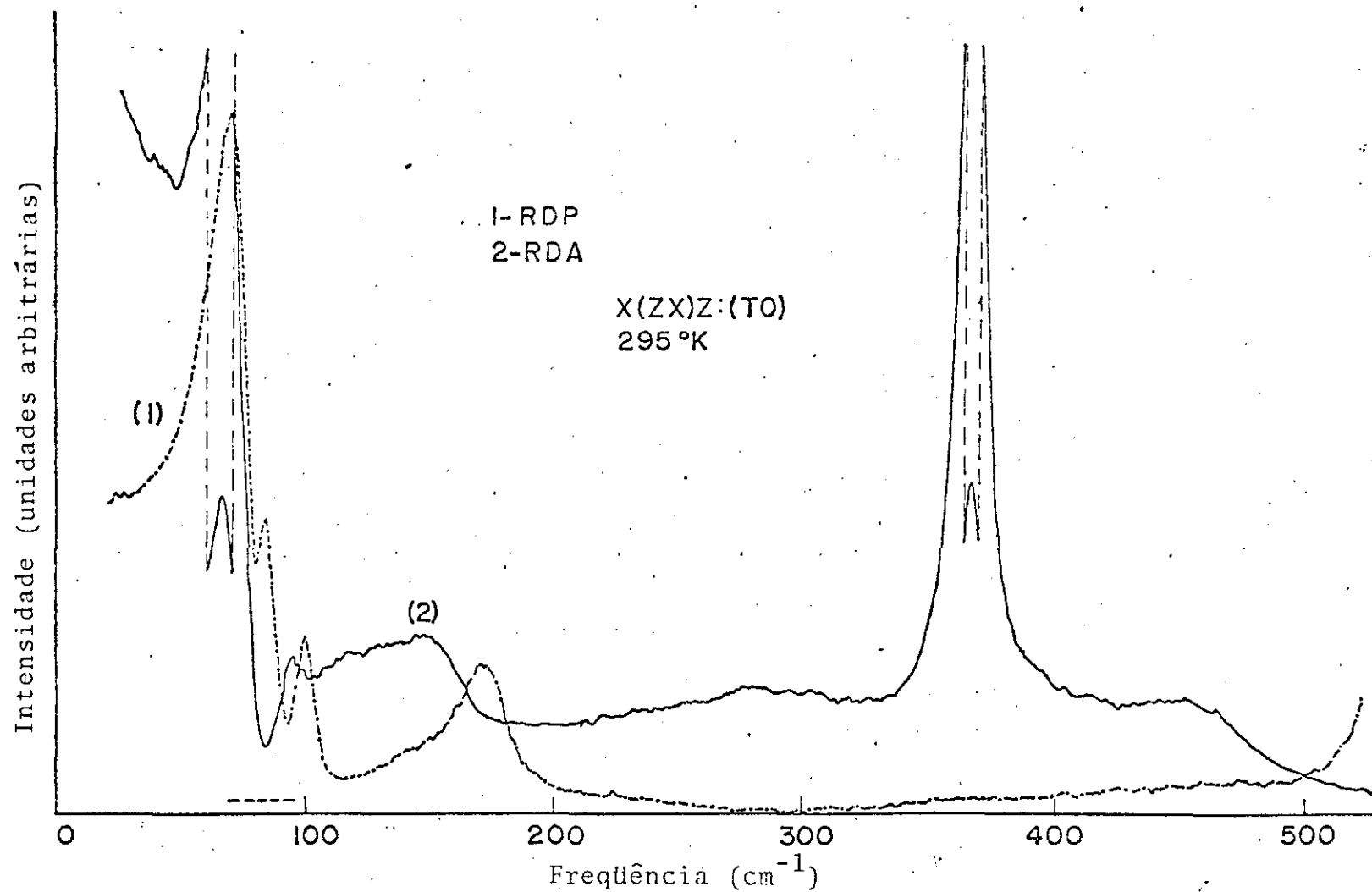


Figura III.5: Espalhamento Raman para os cristais de RDP e RDA na polarização x(zx)z (TO) à temperatura ambiente.

tisfeita para os modos (LO) com exceção do RDP que apresentou quatro modos. Para os modos (LO + TO) obtivemos em todos os cristais um número menor do que o previsto. Os modos (TO) para os dois cristais estudados apresentam quatro modos Raman ativos nesta região. Os modos que não foram observados, provavelmente são modos de fraca intensidade para serem detetados.

A tabela III.1 mostra as frequências observadas para os modos mistos (LO + TO) da configuração $z(zx)y$, os modos (LO) puros da configuração $y(xz)\bar{y}$ para todos os cristais e os modos (TO) puros da configuração $x(zx)z$ para os cristais de RDP e RDA. As letras entre parênteses na tabela III.1 indicam a característica de cada pico, segundo a legenda.

A figura III.6 mostra o espectro dos mesmos cristais para a configuração $y(zz)x$, portanto os modos de simetria A_1 , também à temperatura ambiente. Pode-se verificar que os fosfetos apresentam na região entre 300 e 400cm^{-1} modos mais intensos que os apresentados pelos arsenetos. Exatamente ao contrário ocorre na região entre 200 e 300cm^{-1} . Abaixo de 200cm^{-1} somente o KDP mostra dois modos de fraca intensidade que provavelmente são vazamentos da simetria E. Nenhum cristal mostra, na região de baixa frequência, qualquer modo do tipo superamortecido. Na região externa ($0-300\text{cm}^{-1}$) a teoria de grupo prevê apenas um modo Raman ativo, na simetria A_1 , excluindo o hidrogênio, para estes cristais. Em nossos resultados, este fato é confirmado para todos os cristais, com picos de alta intensidade, sendo que os picos que aparecem em excesso, são menos intensos o que nos leva a acreditar, como mencionado acima, que são vazamentos.

A figura III.7 mostra o espectro dos mesmos cristais para a configuração $z(xx)y$, portanto os modos de simetria $A_1 + B_1$, à temperatura ambiente. O KDP e o RDP apresentam modos à frequências próximas respectivamente 358cm^{-1} e 359cm^{-1} , enquanto que o RDA e D-RDA mostram também modos a frequências próximas, respectivamente a 303cm^{-1} e 297cm^{-1} , entretanto, diferentes dos fosfetos. Os modos externos apresentados pelos fosfetos se encontram a 205cm^{-1} e 154cm^{-1} para o KDP e 125cm^{-1} e 82cm^{-1} para o RDP, todos, com exceção do modo de frequência 154cm^{-1} para o KDP, de baixa intensidade. Os arsenetos apresentam os modos externos, praticamente à mesma frequência, com exceção do modo de frequência 130cm^{-1} que aparece no D-RDA e não aparece no RDA.

TABELA III-I

FREQUÊNCIAS EM cm^{-1} OBSERVADAS PARA OS MODOS DA CONFIGURAÇÃO GEOMÉTRICA (XZ) PARA CRISTAIS DE KDP, RDP, RDA, E D-RDA .NA TEMPERATURA AMBIENTE

67

internas

KDP		RDP			RDA			D-RDA	
TO+LO	LO	TO	TO + LO	LO	TO	TO + LO	LO	TO + LO	LO
98(MF)	98(MF)	70(MF)	72(m)	77(MF)	66(MF)	66(F)	70(F)	67(F)	73(MF)
114(MF)	114(MF)	84(m)	84(m)	92(F)	92(m)	92(f)	95(f)	92(mf)	100(m)
—	131(mf)	99(m)	100(m)	101(m)	—	—	—	—	—
—	155(mf)	—	—	—	—	—	—	—	—
189(F)	190(m)	172(m)	172(m)	175(m)	148(m,l)	~149(l)	157(m)	142(m,l)	152(m)
—	—	—	—	—	—	—	~234(l,o)	—	~231(l)
—	—	—	—	—	277(f,l)	—	~285(l,o)	—	~279(l,o)
358(f)	361(l)	—	352(mf)	360(f)	364(MF)	364(F)	365(MF)	359(F)	356(F)
~473(l,o)	~475(l,o)	—	—	—	~450(f,l)	425(l,o)	437(F)	~410(l,o)	415(F)

MF: muito forte , F: forte, f: fraco, l,o: largo, ombro, mf: muito fraco, m: medio, l: largo, m,l: medio, largo, f,l: fraco, largo

1 KDP
2 RDP
3 D-RDA
4 RDA

y(zz)x
295°K

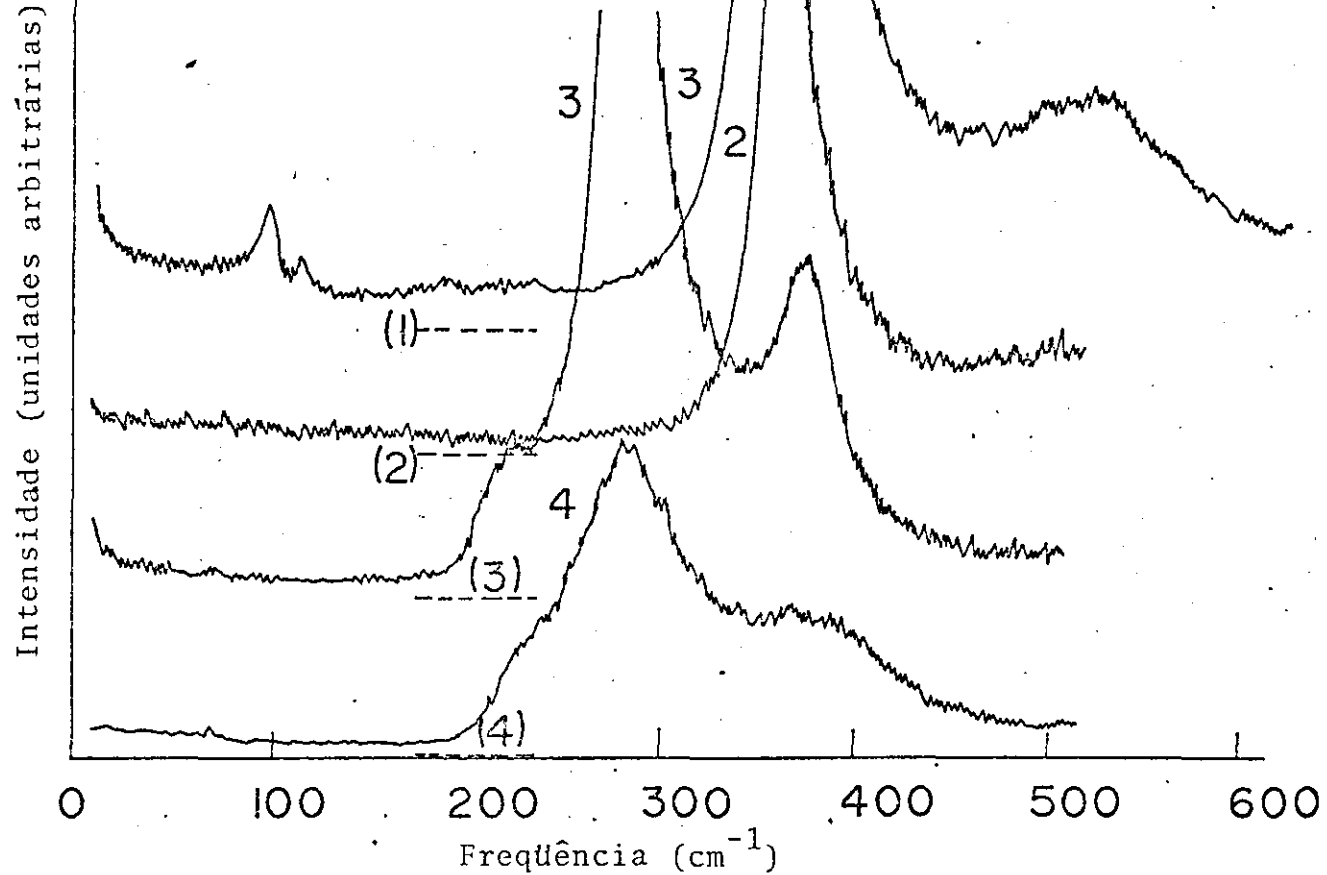


Figura III.6: Espalhamento Raman para os cristais de KDP, RDP, D-RDA e RDA na polarização y(zz)x à temperatura ambiente.

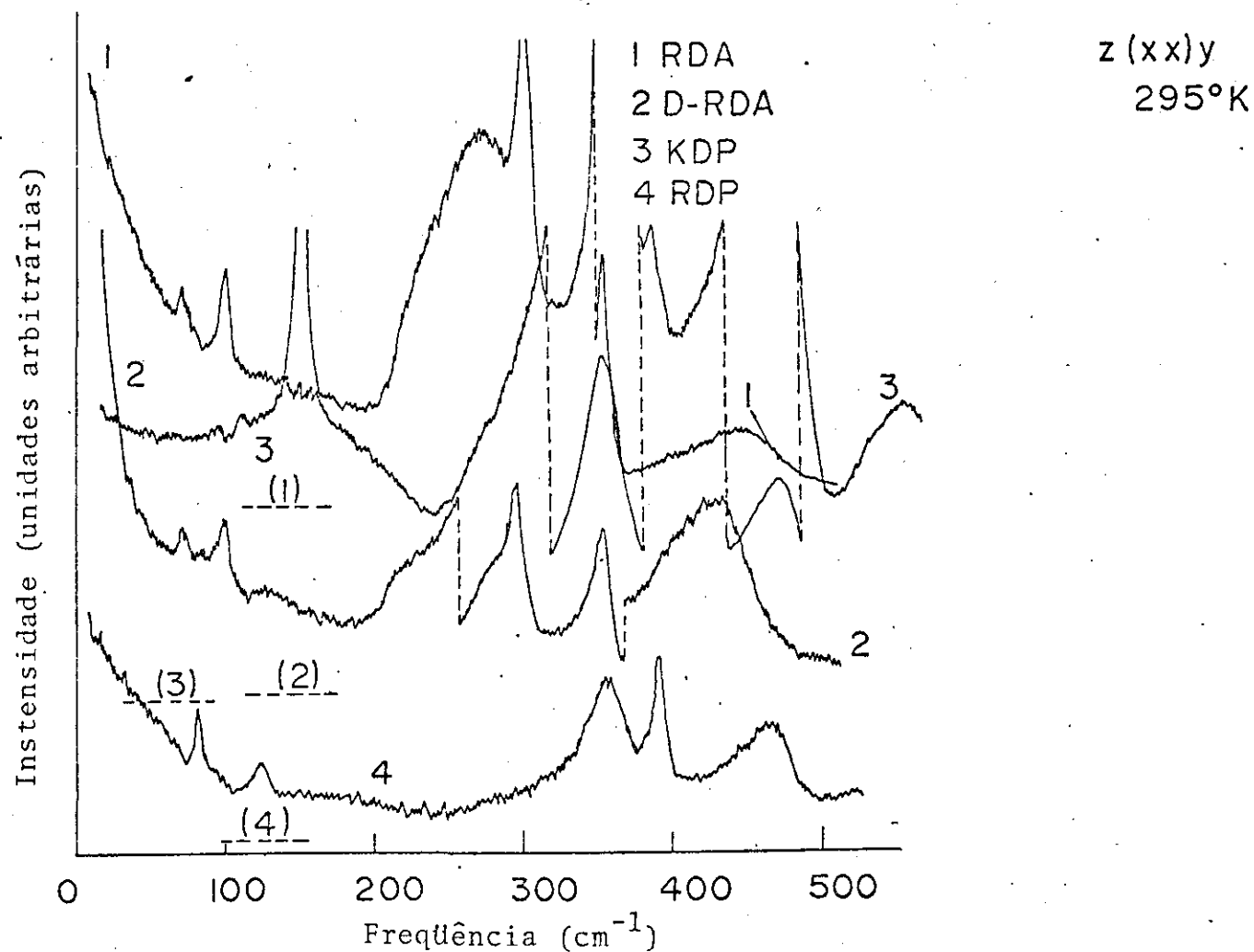


Figura III.7: Espalhamento Raman para os cristais de RDA, D-RDA, KDP e RDP na polarização $z(xx)y$ à temperatura ambiente.

Para frequências bem baixas todos os cristais apresentam a mesma característica, ou seja, apresentam modos superamortecidos que se acoplam com modos de mais baixa frequência.

A figura III.8 mostra os espectros da configuração $z(xx)\bar{z}$, portanto os modos de simetria $A_1 + B_1$, também à temperatura ambiente para os cristais de KDP e RDP. Nota-se que o KDP apresenta quatro modos externos sendo que os dois modos que aparecem a frequências menores que o modo 131cm^{-1} possivelmente sejam vazamentos. O RDP apresenta três modos na região externa de frequência, sendo que os modos internos que aparecem estão em faixas de frequências muito próximas às faixas de frequências dos modos internos do KDP. Ambos os cristais mostram modos superamortecidos acoplados com modos de mais baixa frequência.

A teoria de grupo prevê para estas configurações citadas, de simetria $A_1 + B_1$, na região externa, três modos Raman ativos, $1A_1$ e $2B_1$. Nossos resultados mostram que para o KDP e RDP, na configuração $z(xx)\bar{z}$, há concordância com a teoria de grupo. No KDP por exemplo o modo de frequência 146cm^{-1} , na configuração $z(xx)\bar{z}$ parece-nos ser vazamento, possivelmente devido à bi-refringência do cristal. O mesmo ocorre para os cristais de RDA e D-RDA, sendo que no D-RDA, o modo de frequência 130cm^{-1} parece-nos ser também vazamento, pelo mesmo motivo citado.

As frequências observadas para as configurações $z(xx)y$, $z(xx)\bar{z}$ e $y(zz)x$ para KDP e RDP; $z(xx)y$ e $y(zz)x$ para o RDA e D-RDA estão mostrados na tabela III.2. As letras entre parênteses na tabela, indicam as características de cada pico, segundo a mesma legenda apresentada na tabela III.1.

Finalmente, para a temperatura ambiente, a figura III.9 mostra os espectros da configuração $y(xy)x$, portanto o modo de simetria B_2 . Estes espectros mostram com maior clareza as particularidades dos fosfetos e dos arsenetos na região de frequência, considerada. Pode-se verificar que o KDP e RDP apresentam picos fortes a 382cm^{-1} e 390cm^{-1} respectivamente, sendo de muito maior intensidade o pico de 382cm^{-1} , do KDP. Embora não apresentem picos nesta região, os arsenetos mostram dois picos, 303cm^{-1} para o RDA e 297cm^{-1} para o D-RDA, ambos aproximadamente de mesma intensidade, não apresentados pelos fosfetos. Abaixo de 200cm^{-1} todos os cristais apresentam as mesmas características; um modo superamortecido, devido ao movimento protônico, acopla

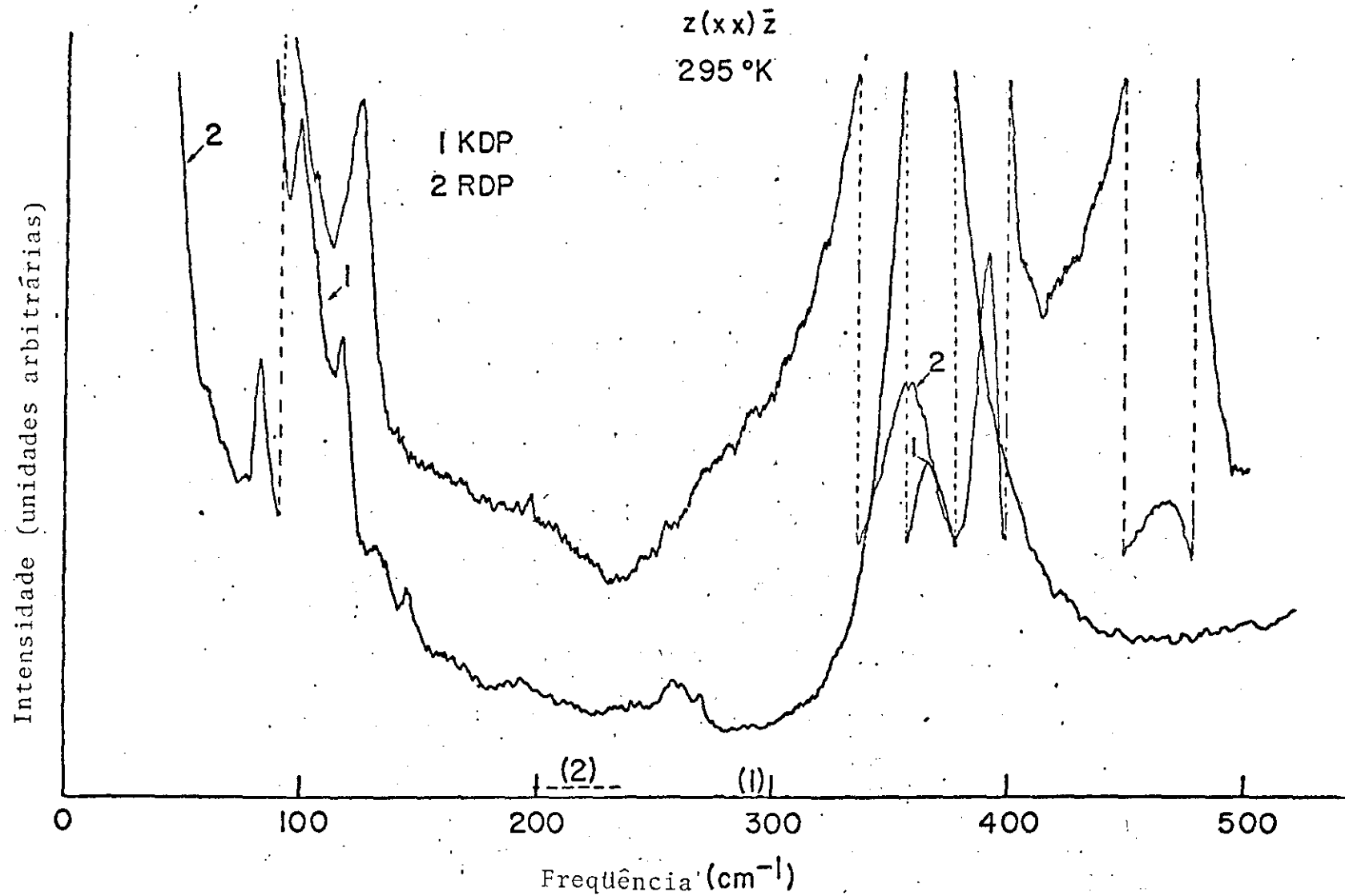


Figura III.8: Espalhamento Raman para os cristais de KDP e RDP na polarização $z(xx)\bar{z}$ à temperatura ambiente.

TABELA III-2

FREQUÊNCIAS EM cm^{-1} OBSERVADAS PARA OS MODOS DAS CONFIGURAÇÕES GEOMÉTRICAS $Z(XX)Y$, $Z(XX)\bar{Z}$ E $Y(ZZ)X$ PARA OS CRISTAIS DE KDP, RDP, RDA E D-RDA NA TEMPERATURA AMBIENTE

KDP			RDP			RDA		D-RDA		SIMETRIA
$Z(XX)Y$	$Z(XX)\bar{Z}$	$Y(ZZ)X$	$Z(XX)Y$	$Z(XX)\bar{Z}$	$Y(ZZ)X$	$Z(XX)Y$	$Y(ZZ)X$	$Z(XX)Y$	$Y(ZZ)X$	
—	131(f)	—	82(m)	83(m)	—	74(f)	—	74(f)	—	B_1
—	146(f)	—	—	—	—	—	—	~130(l,f)	—	?
154(MF)	154(l,f)	—	125(f)	126(F)	—	103(m)	—	102(m)	—	B_1
205(l,o)	205(mf)	205(l,f)	—	191(l,o)	364(MF)	~276(l)	~233(l,o)	~284(l,o)	~225(l,o)	A_1
358(MF)	364(MF)	362(MF)	359(m)	358(F)	—	303(MF)	281(F)	297(m)	283(MF)	A_1
392(F)	—	—	390(m)	396(F)	—	357(MF)	373(l,o)	355(m)	376(F)	B_1
473(MF)	—	—	465(l,m)	463(MF)	—	~447(l,m)	—	431(l,o)	—	B_1

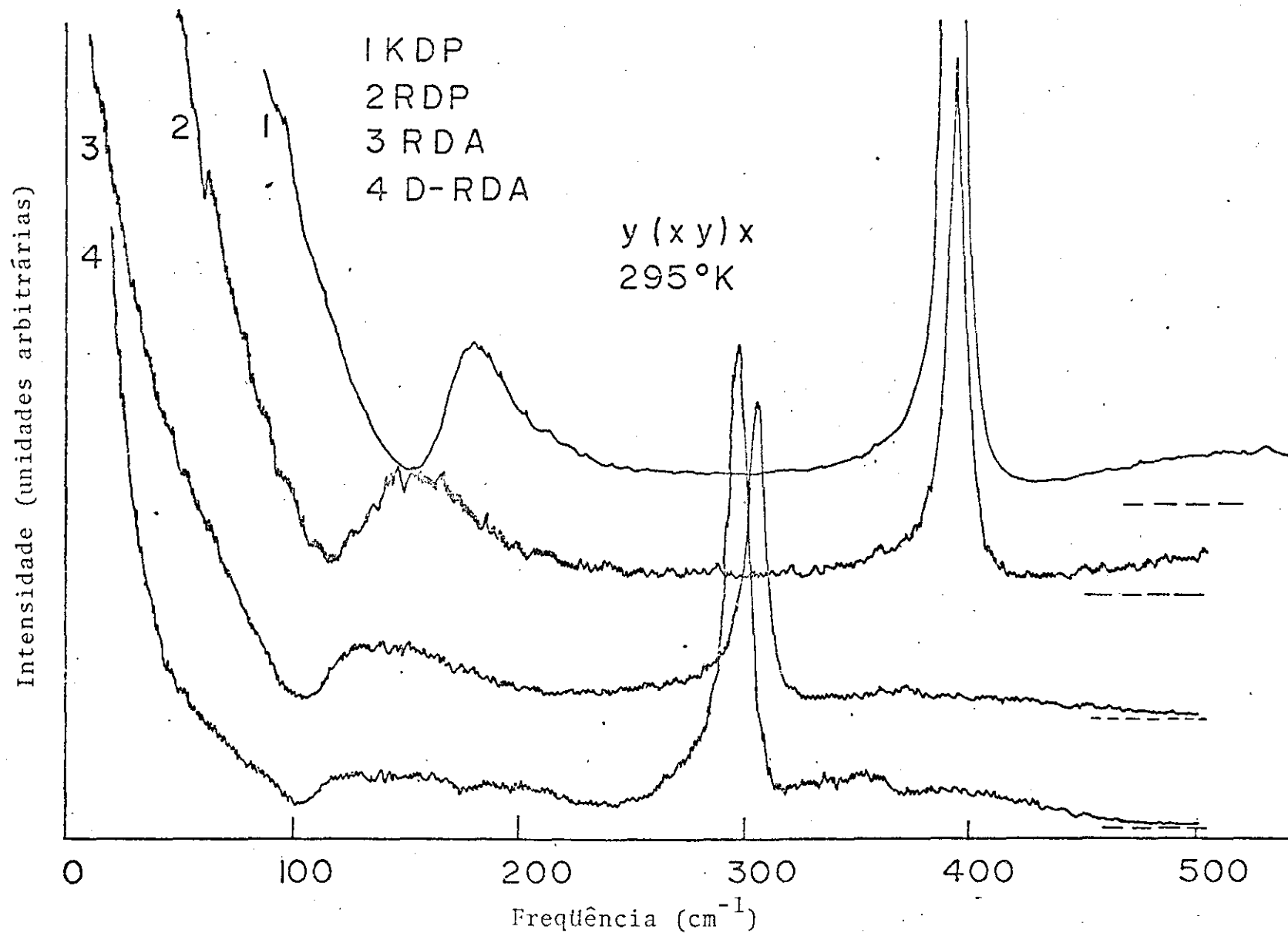


Figura III.9: Espalhamento Raman para os cristais de KDP, RDP, RDA e D-RDA na polarização y(xy)x à temperatura ambiente.

do com outro modo subamortecido de baixa frequência. Este último modo que é proveniente das vibrações do complexo $A-BO_4$ se desloca para a região de mais baixa frequência à medida que os íons do complexo aumentam em massa de um cristal para o outro. Os modos internos dos fosfetos não se deslocam para frequências mais baixas, o mesmo ocorrendo com os arsenetos, entretanto, é interessante notar que há um deslocamento dos arsenetos para mais baixa frequência, em relação aos fosfetos.

Estes modos de simetria B_2 são modos dipolares que possuem momento de dipolo ao longo do eixo z . Uma vez que a constante dielétrica à baixas frequências tem comportamento catstrófico na direção z quando a temperatura é abaixada e a polarização espontânea aparece ao longo desta direção, na fase ferroelétrica, estes modos precisam ser estudados em detalhes para que se possa extrair alguma informação com relação ao mecanismo da ferroeletricidade, tal como o comportamento do "soft mode" ou o fenômeno da relaxação de Debye. Estes modos serão discutidos em detalhes no Capítulo V.

Na figura III.10 mostramos os espectros da configuração $z(xy)\bar{z}$, portanto o modo (LO) de simetria B_2 , à temperatura ambiente para os cristais de RDA, RDP e D-RDA. Neste caso não apresentamos a identificação da frequência de cada modo devido ao grande número de vazamentos que aparece, da simetria E.

De acordo com a teoria de grupo, deveríamos ter, nestas configurações, dois modos Raman ativos, incluindo o hidrogênio, na região externa. Pode-se observar, pelos espectros na configuração $y(xy)x$ que esta exigência está perfeitamente cumprida para todos os cristais estudados.

Nas figuras seguintes, estão mostrados os modos para a fase ferroelétrica dos cristais de RDP, RDA e D-RDA.

Na figura III.11, mostramos os espectros para o cristal de RDP à temperatura de $90^\circ K$ nas configurações $y(zy)x$ ou $x(zx)y$, portanto os modos $B_1 + B_2$ $y(xy)x$ portanto os modos (TO), $A_1 + A_2$ e $x(zz)y$ portanto os modos (TO) A_1 , na mesma região espectral anteriormente mostrada para a temperatura ambiente.

Devemos novamente observar que a notação x e y se refere aos eixos da fase paraelétrica, pois na fase ferroelétrica os novos eixos x' e y' estão a 45° em relação aos eixos x e y .

Pode-se verificar que para baixas temperaturas nenhuma

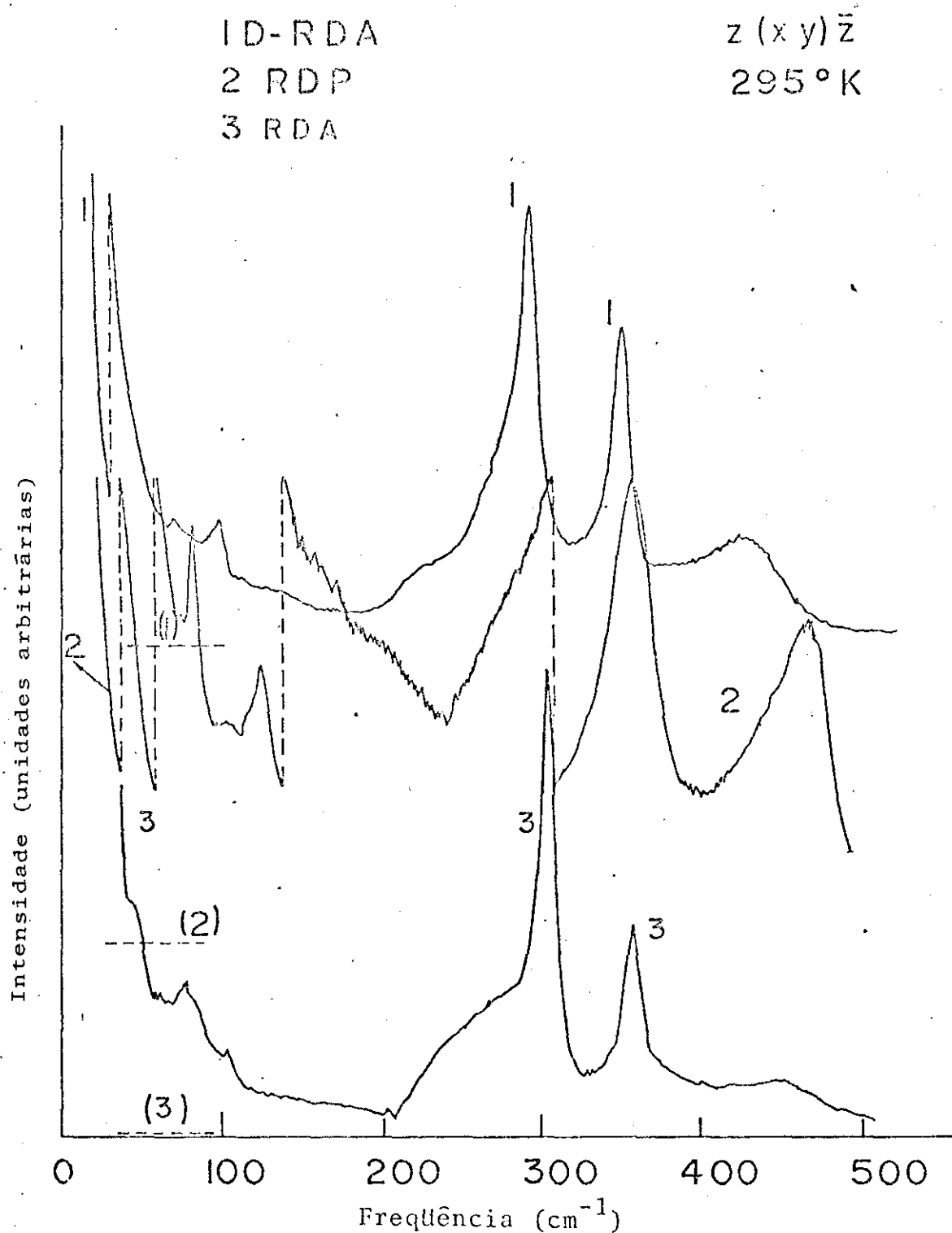


Figura III.10: Espalhamento Raman para os cristais de D-RDA, RDP e RDA na polarização $z(xy)\bar{z}$ à temperatura ambiente.

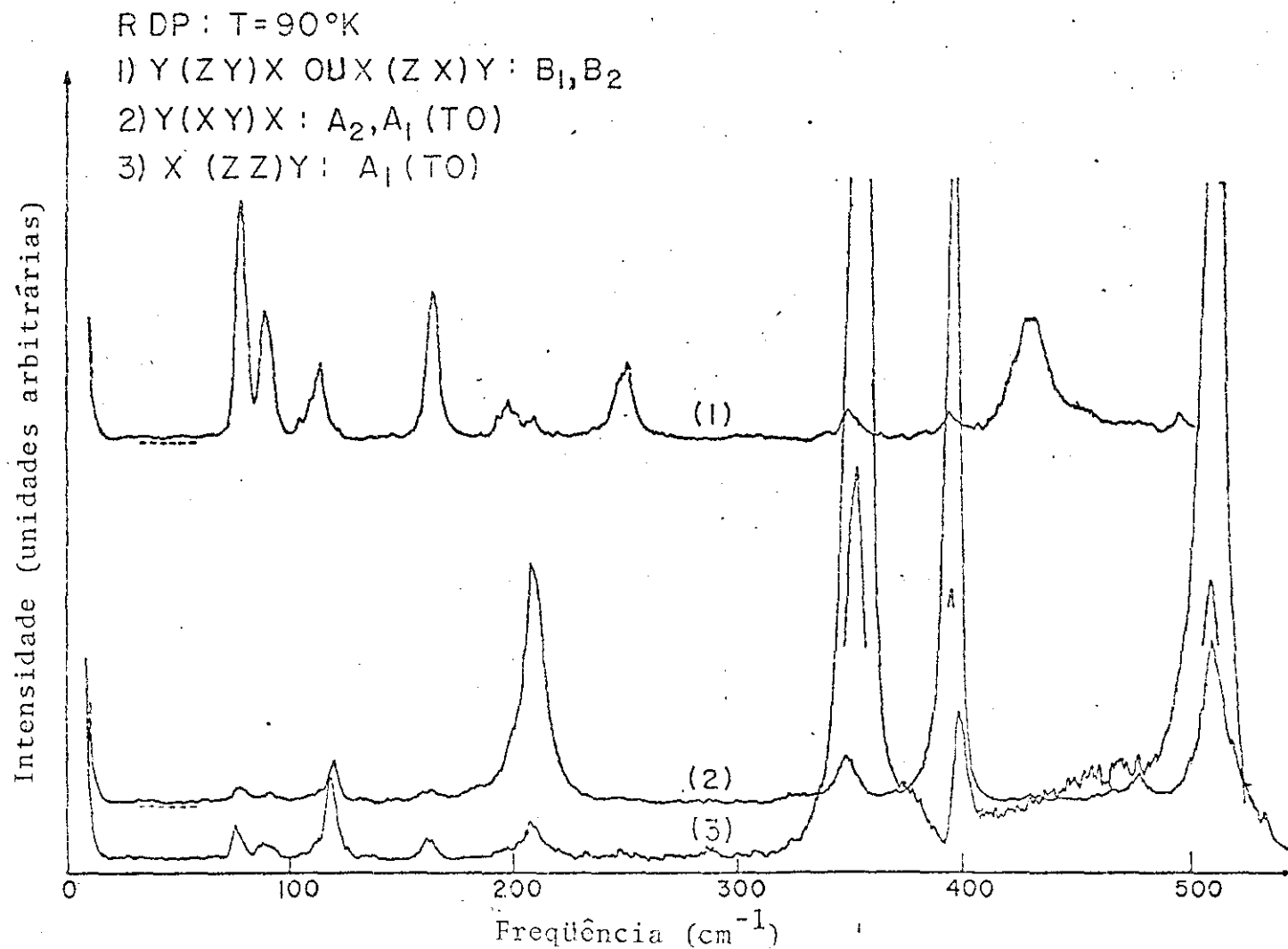


Figura III.11: Espalhamento Raman para o cristal de RDP, nas polarizações $y(zy)x$ ou $x(zx)y$ (B_1, B_2), $y(xy)x$ (A_1, A_2) e $x(zz)y$ (A_1) para a temperatura de 90°K .

mudança drástica ocorreu nos espectros Raman dos fonons nas simetrias estudadas, entretanto, embora novos fonons aparecessem em relação àqueles para a temperatura ambiente, o número total de fonons observados não concorda com a teoria de grupo, pelo menos na região externa, embora exista uma certa dificuldade para especificarmos aqui, esta região. Nas configurações $y(zy)x$ ou $x(zx)y$, cinco fonons de simetria B_1 e cinco de simetria B_2 (excluindo o hidrogênio) eram esperados. Os resultados experimentais mostram sete fonons nesta região para o RDP e RDA e oito para o D-RDA. Para a simetria $x(zz)y$, dois fonons eram previstos de simetria A_1 , e o número observado na região externa foi cinco; para a configuração $y(xy)x$, esperava-se dois fonons de simetria A_1 e três fonons de simetria A_2 , enquanto que observamos quatro fonons A_1 , A_2 .

A figura III.12 mostra os espectros do cristal de RDA à temperatura de 90°K para as mesmas configurações acima citadas.

A figura III.13 mostra os espectros para o cristal de D-RDA para as configurações $x(zz)y$ e $y(zy)x$ ou $x(zx)y$ para a temperatura de 105°K e para a configuração $y(xy)x$ para a temperatura de 140°K . Em ambos os casos, para os cristais de RDA e D-RDA podemos fazer as mesmas considerações feitas para o cristal de RDP.

A tabela III.3 mostra as frequências observadas para os três cristais citados nas configurações estudadas para a fase ferroelétrica.

As figuras III.14, III.15 e III.16 mostram os espectros dos cristais de RDP, KDP e RDA respectivamente, para a configuração $y(xy)x$, portanto o modo de simetria B_2 , para temperaturas desde a ambiente, na fase paraelétrica até temperaturas abaixo da temperatura de transição de fase, portanto na fase ferroelétrica. Estes espectros, para cada um dos cristais mencionados apresentam, em concordância com a teoria de grupo na região externa, dois modos; um modo superamortecido, devido ao movimento protônico acoplado com outro modo subamortecido de baixa frequência. Pode-se observar que quando a transição de fase se aproxima, para cada um dos cristais estudados, a cauda superamortecida do tunelamento do modo protônico é "puxada" em direção à linha Rayleigh, mas não desaparece até bem abaixo da tem

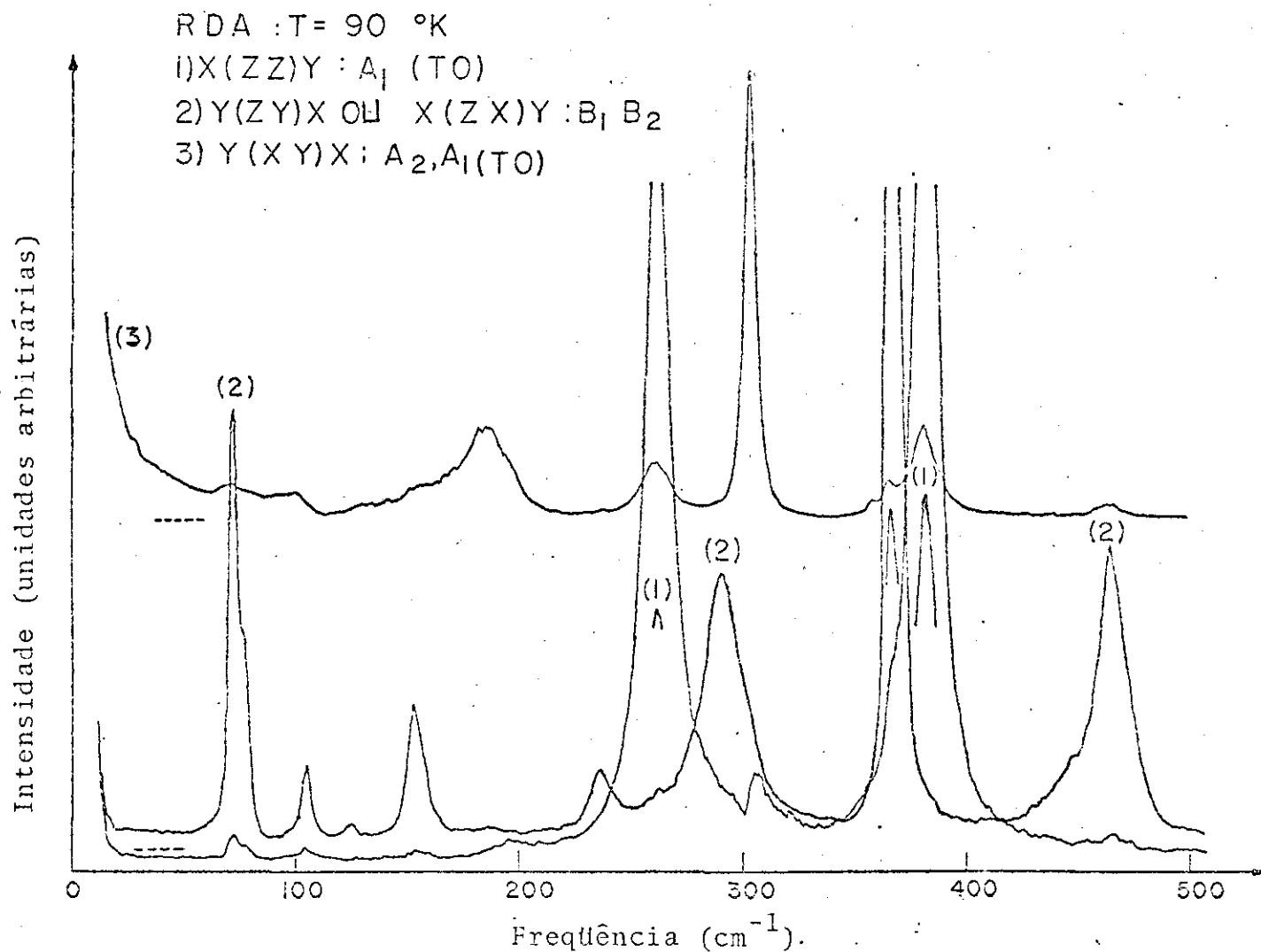


Figura III.12: Espalhamento Raman para o cristal de RDA, nas polarizações $x(zz)y$ (A_1), $y(zy)x$ ou $x(zx)y$ (B_1, B_2) e $y(xy)x$ (A_2, A_1) à temperatura de 90°K .

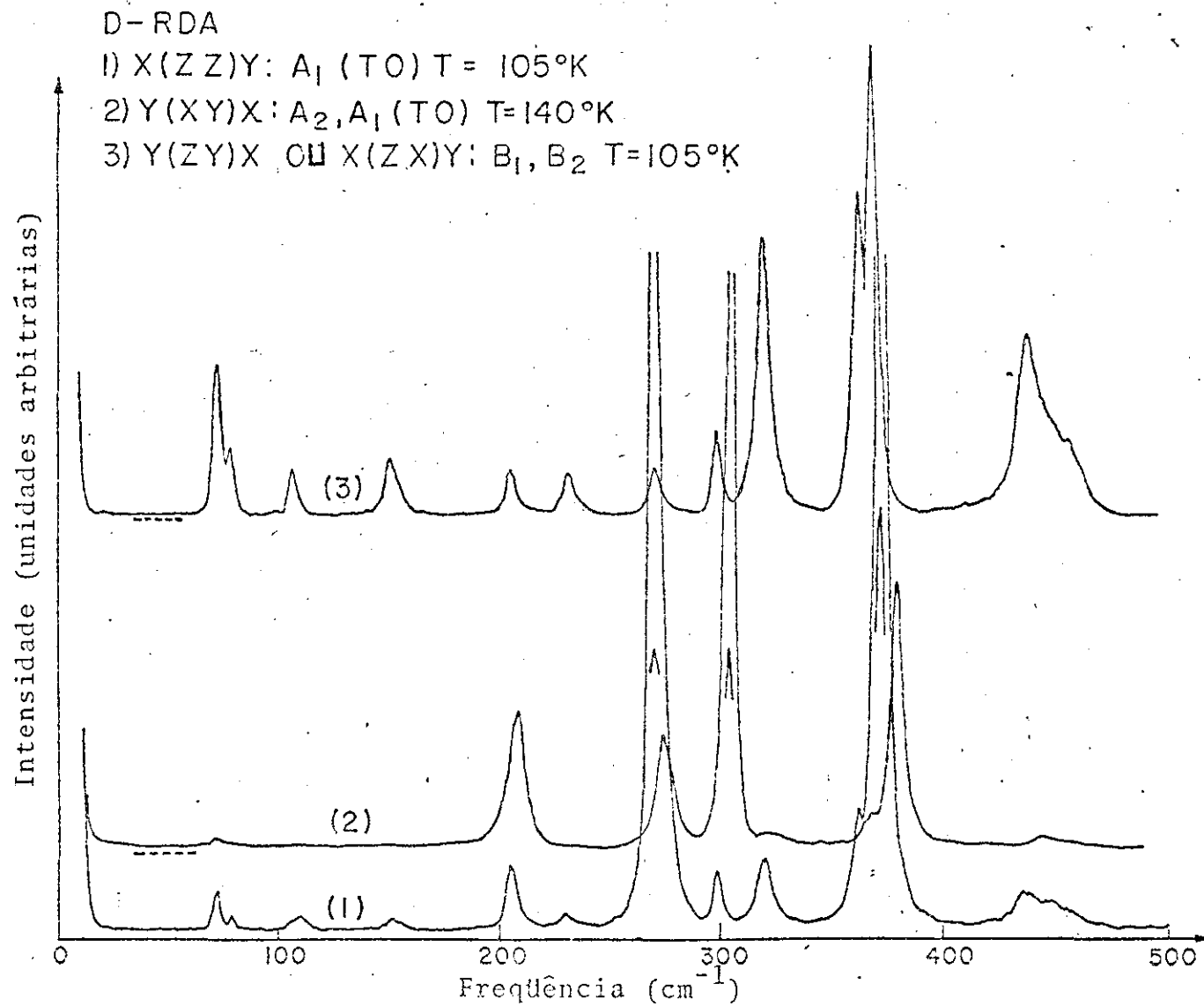


Figura III.13: Espalhamento Raman para o cristal de D-RDA nas polarizações $x(zz)y$ (A_1) à temperatura de 105°K , $y(xy)x$ (A_2, A_1) à temperatura de 140°K e $y(zy)x$ ou $x(zx)y$ (B_1, B_2) à temperatura de 105°K .

TABELA III.3

FREQUÊNCIAS EM cm^{-1} OBSERVADAS PARA OS MODOS DAS CONFIGURAÇÕES $X(ZZ)Y, Y(XY)X, Y(ZY)X$ OU $X(ZX)Y$ PARA OS CRISTAIS DE RDP, RDA, D-RDA NA FASE FERROELÉTRICA

RDP : T = 90°K			RDA : T = 90 °K			D-RDA		
						T=105°K	T=140°K	T=105°K
X(ZZ)Y	Y(XY)X	Y(ZY)X ou X(ZX)Y	X(ZZ)Y	Y(XY)X	Y(ZY)X ou X(ZX)Y	X(ZZ)Y	Y(XY)X	Y(ZY)X ou X(ZX)Y
A ₁	A ₁ , A ₂	B ₁ , B ₂	A ₁	A ₁ , A ₂	B ₁ , B ₂	A ₁	A ₁ , A ₂	B ₁ , B ₂
77	77	78	73	71	72	73	71	73
90	91	90	104	99	74	79	207	79
118	119	113	154	184	105	109	273	107
162	207	163	196	259	125	151	302	151
208	346	197	262	302	152	205	377	205
352	393	208	306	358	236	229	442	231
398	476	249	382	364	291	271	—	269
~ 453	509	347	~ 465	380	366	297	—	297
509	—	391	—	462	463	318	—	318
—	—	428	—	—	—	361	—	360
—	—	494	—	—	—	371	—	367
—	—	—	—	—	—	436	—	437

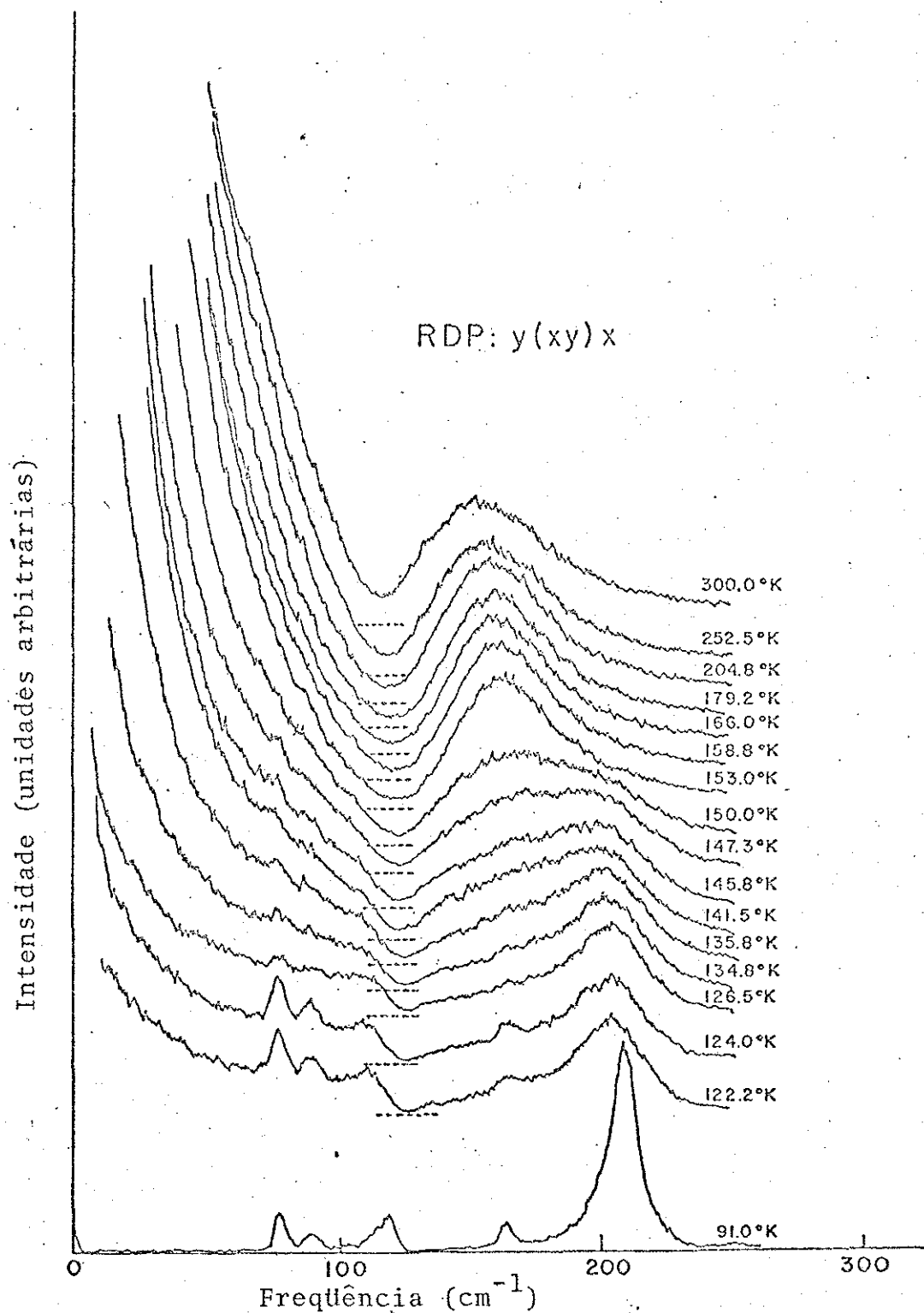


Figura III.14: Espalhamento Raman para o cristal de RDP na polarização $y(xy)x$ à várias temperaturas.

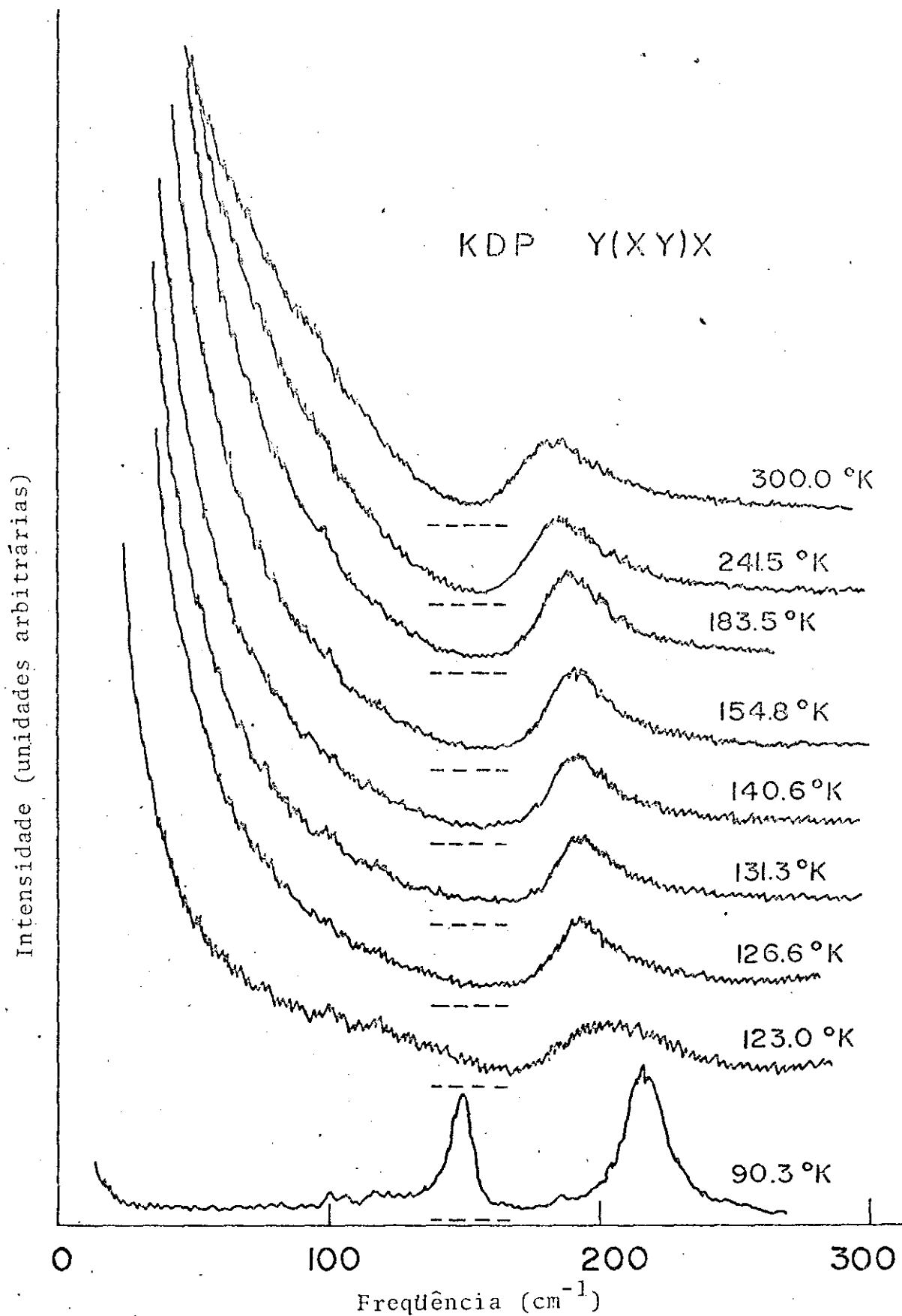


Figura III.15: Espalhamento Raman para o cristal de KDP na polarização y(xy)x à várias temperaturas.

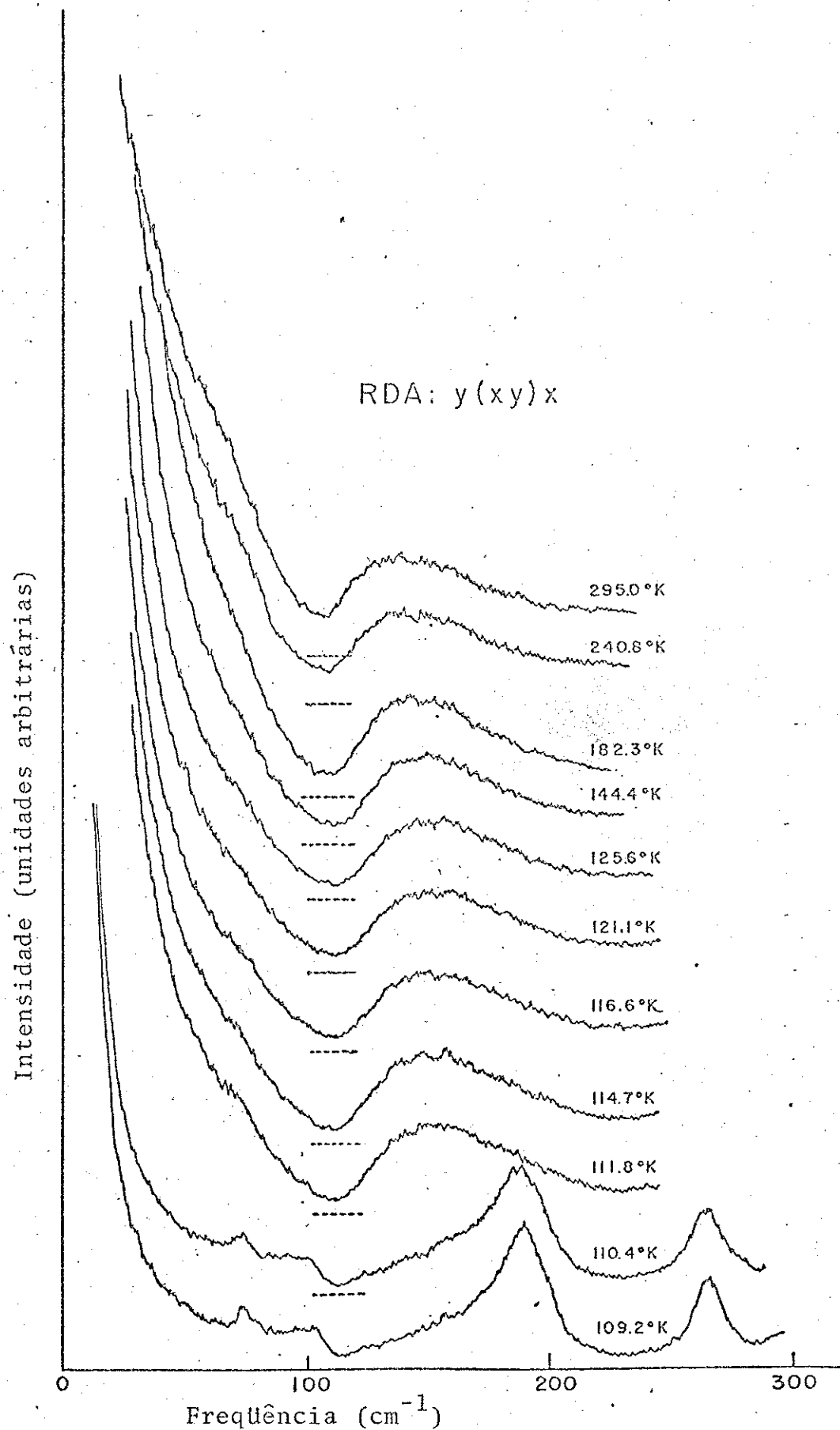


Figura III.16: Espalhamento Raman para o cristal de RDA na polarização $y(xy)x$ a várias temperaturas.

peratura de transição. O acoplamento destes dois modos de simetria B_2 foi estudado por nós neste trabalho, com especial cuidado, em função da temperatura. Os parâmetros dos modos superamortecidos, como por exemplo a frequência ω , a meia largura Γ e aqueles do modo subamortecido, de mais baixa frequência, que se acopla com o acima citado, foram derivados utilizando-se o formalismo da função de Green para o "fitting" no computador, e tendo como função resposta dois osciladores harmônicos amortecidos acoplados (DHO) e também dois osciladores da rede acoplados (LO) devido a Silverman (1), que serão mencionados em detalhe no Capítulo IV. Entretanto, como este acoplamento e suas consequências foram objetivos fundamentais do nosso trabalho, apresentaremos no Capítulo V a discussão e no Capítulo VI as conclusões obtidas através destes dados, mostrados nos espectros citados.

III.3: Referência bibliográfica

1 - Silverman, B. D., Phys. Rev. B9, 203 (1974).

CAPÍTULO IV - FORMALISMOS

Neste capítulo, definiremos os conceitos básicos e as fórmulas relacionadas com a interpretação dos nossos dados experimentais através dos formalismos da função de Green, como função resposta do oscilador harmônico amortecido (DHO) e do oscilador da rede (LO).

IV.1: Formalismo da função de Green como função resposta do oscilador harmônico amortecido (DHO).

Um oscilador harmônico, sujeito a um campo externo aplicado, pode ser governado pela seguinte equação do movimento:

$$\ddot{Q} + i\gamma\dot{Q} + \omega_0^2 Q = \epsilon E e^{i\omega t} \quad (1.1)$$

onde: Q são as coordenadas normais do sistema, γ o coeficiente de amortecimento, ω a frequência angular com que o campo oscila, ϵ uma constante e ω_0 a frequência de oscilação. Uma solução desta equação pode ser escrita como:

$$Q = Q_0 e^{i\omega t} \quad (1.2)$$

assim, $\dot{Q} = i\omega Q_0 e^{i\omega t}$ e $\ddot{Q} = -\omega^2 Q_0 e^{i\omega t}$, que, substituídos na equação (1.1) nos darão:

$$Q_0 = \frac{\epsilon E}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega} \quad (1.3),$$

então,

$$\chi = \frac{Q_0}{E} = \frac{\epsilon}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega} \quad (1.4);$$

esta é a equação que nos fornece a suscetibilidade χ ; separando a parte imaginária;

$$\chi''(\omega) = \frac{\epsilon\gamma\omega}{\left(\omega_0^2 - \omega^2\right)^2 + \gamma^2\omega^2} \quad (1.5),$$

é a função resposta do oscilador harmônico amortecido (DHO), utilizada no espalhamento Raman e infravermelho. Para um dado coeficiente de amortecimento γ , ou para uma dada frequência ω_0 , poderemos considerar três casos limites: se $\gamma = \sqrt{2} \omega_0$, o sistema é considerado como tendo um amortecimento crítico, se $\gamma < \sqrt{2} \omega_0$ é con-

siderado sub-amortecido, e se $\gamma > \sqrt{2}\omega_0$ é superamortecido.

Se considerarmos agora, dois osciladores amortecidos acoplados, o problema do movimento do sistema, sujeito a forças aplicadas, pode ser resolvido de maneira semelhante a do simples oscilador hamônico amortecido; assim, podemos escrever as equações do acoplamento como seguem:

$$(\omega_1^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_{11}) Q_1 + (\Delta_{12}^2 + i\omega\gamma_{12}) Q_2 = f_1 \quad (1.6)$$

$$(\Delta_{21}^2 + i\omega\gamma_{21}) Q_1 + (\omega_2^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_{22}) Q_2 = f_2 \quad (1.7)$$

onde:

f_i : é a força do oscilador i , $i = 1, 2$

Δ_{12}^2 e Δ_{21}^2 : são os acoplamentos reais

γ_{12} e γ_{21} : são os acoplamentos imaginários.

Desta forma, as equações (1.6) e (1.7) podem ser escritas na forma matricial, colocando:

$$R_1(\omega) = \omega_1^2 - \omega^2 + i\gamma_1\omega \quad (1.8)$$

$$R_2(\omega) = \omega_2^2 - \omega^2 + i\gamma_2\omega \quad (1.9)$$

Utilizando o acoplamento real, podemos escrever:

$$\begin{pmatrix} R_1(\omega) & \Delta_{12}^2 \\ \Delta_{21}^2 & R_2(\omega) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} Q_1 \\ Q_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} f_1 \\ f_2 \end{pmatrix} \quad (1.10)$$

Podemos aplicar:

$$\alpha Q_2' = Q_2$$

$Q_1' = Q_1$ onde α é uma matriz transformação das coordenadas $Q_2 \rightarrow Q_2'$; assim,

$$R_1(\omega) Q_1' + \alpha Q_2' \Delta_{12}^2 = f_1 = f_1' \quad (1.11)$$

$$\Delta_{21}^2 Q_1' + R_2(\omega) \alpha Q_2' = f_2 \quad (1.12)$$

$$\text{ou ainda, } R_2(\omega) Q_2' + \alpha^{-1} \Delta_{21}^2 Q_1' = f_2 \alpha^{-1} = f_2' \quad (1.13)$$

Podemos escolher α de modo que:

$$\alpha \Delta_{12}^2 = \Delta_{21}^2 \alpha^{-1} = \Delta_{12}^2,$$

assim as equações (1.11) e (1.13) podem ser escritas,

$$\begin{cases} R_1(\omega) Q_1' + \Delta_{12}' Q_2' = f_1' \\ \Delta_{12}' Q_1' + R_2(\omega) Q_2' = f_2' \end{cases} \quad (1.14)$$

Colocando novamente as equações na forma matricial, obteremos a matriz simétrica na forma:

$$\begin{pmatrix} R_1(\omega) & \Delta_{12}' \\ \Delta_{12}' & R_2(\omega) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} Q_1' \\ Q_2' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} f_1' \\ f_2' \end{pmatrix} \quad (1.15)$$

$$\text{logo, } \begin{pmatrix} Q_1' \\ Q_2' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} R_1(\omega) & \Delta_{12}' \\ \Delta_{12}' & R_2(\omega) \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} f_1' \\ f_2' \end{pmatrix} \quad (1.16)$$

A suscetibilidade pode ser escrita como:

$$\chi(\omega) = f_1' Q_1' + f_2' Q_2' = F'^T Q' \quad (1.17)$$

onde:

$$F' = \begin{pmatrix} f_1' \\ f_2' \end{pmatrix} \text{ e } Q' = \begin{pmatrix} Q_1' \\ Q_2' \end{pmatrix}$$

A expressão para a suscetibilidade pode também ser escrita com a utilização do formalismo da função de Green, na seguinte forma:

$$\chi(\omega) = F'^T G F' = \sum_{i,j} F_i F_j G_{i,j}(\omega) \quad (1.18)$$

onde:

$$\begin{pmatrix} R_1(\omega) & \Delta_{12}' \\ \Delta_{12}' & R_2(\omega) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} G_{11} & G_{12} \\ G_{12} & G_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (1.19),$$

onde a primeira matriz será chamada de S.

Introduzindo os elementos de G da equação (1.19) na equação (1.18), chegaremos ao mesmo resultado da equação (1.17).

Esta função resposta dada pela equação (1.17) foi utilizada por vários autores, tais como Katiyar e colaboradores (1), She e colaboradores (2), Peercy e Samara (3) e Lowndes e colaboradores (4) para descreverem o sistema do acoplamento de dois fônons.

A função resposta dada pela equação (1.18), aplicada na

flutuação do cristal que dá origem ao espalhamento Raman pode ser analisada pelo teorema de Nyquist. Provas bem rigorosas do teorema de Nyquist na Mecânica Quântica foram apresentadas por Callen (5) e Landau (6), entretanto aqui apresentaremos o resultado.

O espectro de frequências das flutuações na variável $S(\omega)$ dada pela fórmula de Nyquist da Mecânica Quântica, pode ser escrita como:

$$\langle |S(\omega)| \rangle = R \left[n(\omega) + 1 \right] \text{Im}\chi(\omega) \quad (1.20)$$

onde:

$\langle |S(\omega)| \rangle$: pode ser tomada como a intensidade do espalhamento

$\text{Im}\chi(\omega)$: é a parte imaginária da função resposta linear $\chi(\omega)$ apropriada para a variável $S(\omega)$

R : é uma constante de normalização

$n(\omega)$: é um fator térmico quântico dado por:

$$n(\omega) = \left[\exp \hbar\omega/K_B T - 1 \right]^{-1} \quad (1.21)$$

onde K_B é a constante de Boltzman e T a temperatura absoluta. O intervalo das frequências ω vai de $-\infty$ a $+\infty$ em ambas as equações (1.20) e (1.21), assim, o valor quadrático médio da variável $S(\omega)$ é dado por:

$$\langle |S(\omega)|^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \langle |S(\omega)| \rangle^2 d\omega \quad (1.22)$$

Algumas derivações do espectro de flutuação dado pela equação (1.19), dão o fator térmico como $n(\omega) + \frac{1}{2} = \coth(\omega/2)$ ao invés de $n(\omega) + 1$ devido à combinação simétrica dos componentes de Fourier $+\omega$ e $-\omega$ ser tomada como média e as integrais tomadas de zero a infinito.

No espalhamento Raman, $+\omega$ e $-\omega$ podem ser medidas separadamente, isto é, os espalhamentos Stokes e anti-Stokes. Então o fator $n(\omega) + \frac{1}{2}$ na equação (1.20) é mudado para $\frac{1}{2} \left[n(\omega) + \frac{1}{2} \right]$ como discutido pela primeira vez por Butcher e Ogg (7), entretanto a equação (1.20) pode ser escrita fazendo-se a convenção de que ω é positiva, como:

$$\text{Stokes: } \langle |S(\omega)| \rangle = R \left[n(\omega) + 1 \right] \text{Im}\chi(\omega) \quad (1.23)$$

$$\text{anti-Stokes: } \langle |S(\omega)| \rangle = R[n(-\omega) + 1] \text{Im}\chi(-\omega) \quad (1.24)$$

isto porque:

$$\text{Im}\chi(-\omega) = -\text{Im}\chi(\omega)$$

$n(-\omega) + 1 = -n(\omega)$, assim, a razão do processo Stokes para o anti-Stokes é dada por:

$$\frac{n(\omega)+1}{n(\omega)} = \exp\left(\frac{\hbar\omega}{K_B T}\right) \quad (1.25)$$

Em outras palavras, o teorema de Nyquist diz que o espectro de intensidade das flutuações em $S(\omega)$ é relacionado com o produto do fator térmico e à parte dissipativa da função resposta correspondente $\text{Im}\chi(\omega)$.

Devemos aqui ressaltar que dois importantes ingredientes são necessários para se estabelecer o espectro de flutuação e consequentemente o espectro do espalhamento Raman; a função resposta linear $S(\omega)$ que contém os detalhes da frequência e da largura de linha do modo, e o fator térmico quântico que descreve o "peso" do processo, onde uma excitação é criada ou destruída (Stokes e anti-Stokes).

Desta forma, para descrevermos o acoplamento de dois fonons 1 e 2 no processo do espalhamento Raman, escolheremos a função resposta para os dois osciladores harmônicos amortecidos acoplados (DHO), dada pela equação (1.20), onde a suscetibilidade é dada pela equação (1.18). Os parâmetros dos modos acoplados, são em número de oito: χ_1 , χ_2 , ω_1 , ω_2 , γ_1 , γ_2 , Δ_{12} e γ_{12} , respectivamente, as suscetibilidades, as frequências, as larguras de linha e os acoplamentos real e imaginário. Estes parâmetros podem ser derivados através do "fitting", no computador, utilizando as equações (1.18) e (1.19).

Neste formalismo da função de Green, e no caso do modelo do oscilador harmônico amortecido (DHO), pode-se escrever:

$$\begin{cases} R_i(\omega) = \omega_i^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_i \\ \Delta_{12}(\omega) = \Delta_{12} = \text{constante} \\ \gamma_{12}(\omega) = \gamma_{12}, \end{cases} \quad (1.26)$$

onde ω_i e γ_i são as frequências de ressonâncias e as meias larguras dos fonons.

Seja E u'a matriz unitária bi-dimensional, então, aplicando pa

ra a equação (1.19), teremos:

$$SG = ESE^T EGE^T = EIE^T = S'G' = I$$

$$\text{onde } S' = ESE^T$$

$$G' = EGE^T$$

Chamando na equação (1.18), $F' = P$, pode-se escrever:

$$\chi(\omega) = P^T GP = P^T E^T EGE^T EP = P'^T G' P' \quad (1.27)$$

Esta equação mostra que a suscetibilidade permanece inalterada quando usamos G ou G' , mas a força do modo varia, a qual é imaterial como parâmetros de "fitting".

Desde que G esteja relacionada com G' através da transformação de similaridade pela matriz unitária E , e, tenhamos pelo menos uma escolha para determinarmos a matriz unitária, este fato indiretamente nos restringe no número de variáveis no formalismo do oscilador acoplado, que passa a ser sete ao invés de oito. As escolhas óbvias são: ou considerarmos o acoplamento puramente real, isto é, $\gamma_{12} = 0$ ou considerarmos o acoplamento puramente imaginário, isto é, $\Delta_{12} = 0$.

IV.2: Substituição do oscilador harmônico amortecido (DHO), no formalismo da função de Green pelo oscilador da rede (LO).

De um modo geral a forma da linha do fonon é essencialmente descrita pela expressão do oscilador amortecido ou uma simples variação dela. Em nosso caso, trabalhamos com fonons do tipo superamortecido e criticamente amortecido, acoplados.

De acordo com Silverman (8), a escolha da forma de linha do oscilador harmônico amortecido para os modos da rede, tem suas restrições, e não é muito apropriada principalmente nas vizinhanças da transição de fase (no caso por exemplo do KDP e seus isomorfos), na qual a frequência do modo tende a zero e o modo se torna superamortecido.

A forma do oscilador harmônico amortecido para a suscetibilidade, como na equação (1.18) é usualmente determinada através de uma consideração implícita feita na teoria do espalhamento dos fonons, de tal modo que, durante o evento do espalhamento o momento do fonon (p) é destruído, mas a amplitude (q) permanece inalterada.

No modelo de Silverman é assumido que, tanto a amplitude como o momento são destruídos após a colisão dos dois fonons acoplados, e a forma de linha do fonon pode ser interpretada por uma variedade de expressões semelhantes às encontradas na teoria da colisão dos gases. Em particular, foi considerado por Silverman que o comportamento limite para o oscilador harmônico amortecido no regime do superamortecimento é inconsistente com o comportamento esperado de um modo da rede superamortecido, e a utilização da expressão do oscilador harmônico amortecido (DHO) para descrever o acoplamento dos dois fonons ou seja o criticamente amortecido e o superamortecido é ainda uma questão aberta, tanto neste aspecto como também no fato que se relaciona com a forma de linha dos fonons considerados.

As expressões para a forma de linha podem ser discutidas com a utilização das equações do movimento para dois graus de liberdade, associadas ao oscilador através de considerações fenomenológicas como:

$$\dot{q} = p - \Gamma_q \left[q - q_0(t) \right] \quad (2.1)$$

$$\dot{p} = -\omega_0^2 q - \Gamma_p p \quad (2.2)$$

onde q e p são respectivamente a amplitude e o momento do modo da rede e Γ é o coeficiente de amortecimento.

Como podemos observar, duas taxas de amortecimento foram introduzidas (uma para cada grau de liberdade): Γ_q é o inverso da média dos tempos entre as colisões, que tem amplitude completamente destruída e Γ_p é o inverso da média dos tempos entre as colisões que tem momento completamente destruído. Então, imediatamente após a colisão o modo pode ter qualquer valor de momento, portanto, o valor médio do momento deve ser zero. Como já foi considerado por Silverman que esta é a única fonte dissipativa do sistema, pode-se colocar o segundo termo da equação (2.1) igual a zero, $\Gamma_q = 0$, e das equações (2.1) e (2.2) pode-se obter semelhantemente, a equação (1.1) que é a equação do movimento para o oscilador harmônico amortecido e a correspondente expressão para a suscetibilidade.

Nas vizinhanças da transição de fase a frequência do modo ativo tende a se aproximar de zero e o modo se torna superamortecido; e se considerarmos que esta frequência é pequena comparada com os outros parâmetros do problema e a colocarmos igual a zero, a condutividade pode ser escrita da seguinte forma:

$$\sigma = \omega \chi'' = (\omega_0 \rightarrow 0) = \frac{\epsilon^2 \Gamma_p}{\omega^2 + \Gamma_p^2} \quad (2.3)$$

$$\text{onde } \chi'' = \frac{\epsilon^2 \omega \Gamma_p}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \Gamma_p^2}$$

No limite de $\omega = 0$, (2.3) se torna:

$$\sigma = \omega \chi'' = \frac{\epsilon^2}{\Gamma_p} = \text{constante} \quad (2.4)$$

Para o caso da rede, seria de se esperar que nestes limites, a condutividade se aproximasse de zero, desde que, no modelo da rede, deveria descrever um sistema de cargas ligadas em equilíbrio termodinâmico com o campo aplicado. Entretanto, este comportamento não é exibido pela expressão do oscilador harmônico amortecido, como foi verificado acima.

Vamos agora considerar o termo de amortecimento Γ_q do lado direito da equação (2.1). A inclusão do termo de amortecimento nos obriga a conhecer o valor de equilíbrio $q_0(t)$ da amplitude do fonon, após a colisão. Se o tempo de colisão é grande comparado com o período do campo elétrico aplicado, o termo $q_0(t)$ pode ser considerado como sendo zero ($q_0(t) = 0$), o que significa que o fonon tende ao equilíbrio na ausência do campo.

No caso de uma rede anarmônica, foi investigado por Silverman como pode ser incluído o termo da amplitude da relaxação. Assim, para qualquer instante de tempo qualquer fonon está sujeito ao campo aplicado, como também ao campo resultante do acoplamento não linear com os outros fonons. Se, a duração da colisão, agora, for considerada pequena comparada com o período do campo aplicado e com o período da flutuação proveniente do acoplamento com os outros fonons, o fonon ativo não se relaxará a uma posição de equilíbrio instantâneo definida na presença destas interações.

Nestas condições, as equações do movimento podem ser colocadas, segundo Silverman nas seguintes formas:

$$\begin{cases} \dot{Q} = p - \dot{q}(t) \\ \ddot{p} = -\omega_0^2 Q - \Gamma_p p \end{cases} \quad (2.5)$$

onde Q representa o deslocamento do modo ativo da posição instantânea de equilíbrio $q(t)$. O momento permanece inalterado.

O termo $\dot{q}(t)$, que representa a derivada temporal da posição instantânea foi avaliado por Silverman, considerando a teoria anarmônica da dinâmica de rede, e de acordo com ele pode ser escrito como segue:

$$\dot{q}(t) = \frac{\omega_0^2 \Gamma_q (\omega_0^2 - i\omega \Gamma_q)}{\omega_0^4 + \omega^2 \Gamma_q^2} Q \quad (2.6)$$

onde:

$$\Gamma_q = \frac{\Gamma^2}{\omega^2 + \Gamma^2} \Gamma \quad \text{e} \quad \Gamma_p = \frac{\omega^2}{\omega^2 + \Gamma^2} \Gamma.$$

Substituindo nas equações (2.5) obteremos a equação do movimento dada por:

$$\ddot{Q} + x\dot{Q} + \omega_0^2 Q + \Gamma_p (\dot{Q} + xQ) = \epsilon E e^{i\omega t} \quad (2.7)$$

onde, $x = \dot{q}(t)$

Assim uma das soluções pode ser escrita como:

$$\begin{aligned} Q &= Q_0 e^{i\omega t} \\ \dot{Q} &= i\omega Q_0 e^{i\omega t} \\ \ddot{Q} &= -\omega^2 Q_0 e^{i\omega t} \end{aligned} \quad (2.8)$$

A suscetibilidade total pode ser dada por:

$$\chi = \frac{Q_0}{E} = \frac{\epsilon^2}{\omega_0^2 + \Gamma_p x - \omega^2 + i(\Gamma_p + x)\omega} \quad (2.9)$$

ou ainda, substituindo-se o valor de x , obteremos:

$$\chi = \frac{\epsilon^2}{\omega_0^2 - \omega^2 + \Delta^2(\omega) + i\omega\gamma(\omega)} \quad (2.10)$$

$$\text{onde,} \quad \begin{cases} \Delta^2(\omega) = \frac{\omega^2}{\omega_0^2} g \Gamma_q \left(\Gamma_p + \frac{\omega^2}{\omega_0^2} \Gamma_q \right) \end{cases} \quad (2.11)$$

$$\begin{cases} \gamma(\omega) = g \left(\Gamma_p + \frac{\omega^2}{\omega_0^2} \Gamma_q \right) \end{cases} \quad (2.12)$$

$$\text{e,} \quad g = \frac{\omega_0^4}{\omega_0^4 + \omega^2 \Gamma_q^2} \quad (2.13)$$

onde as equações (2.11) e (2.12) são dependentes da frequência.

A parte imaginária da suscetibilidade pode então ser escrita como:

$$\chi'' = \frac{g}{\omega_o^2} \frac{\omega \left(\omega_o^2 \Gamma_p + \omega^2 \Gamma_q \right)}{\left\{ \left[\omega_o^2 + \omega^2 g \left(\frac{\Gamma_q \Gamma_p}{\omega_o^2} - 1 \right) \right]^2 + \omega^2 g^2 \left[\Gamma_p + \left(\frac{\omega^2}{\omega_o^2} \right) \Gamma_q \right]^2 \right\}} \quad (2.14)$$

Esta equação pode ser considerada como função resposta para o oscilador da rede (LO) e apresenta as seguintes situações limites:

se $\Gamma \ll \omega_o, \omega$ (grandes frequências), $\Gamma_q \rightarrow 0$, $\Gamma_p \rightarrow \Gamma$ e $g \rightarrow 1$, e a equação (2.14) se reduz a expressão do oscilador harmônico amortecido, ou seja:

$$\chi'' = \frac{\omega \Gamma}{\left(\omega_o^2 - \omega^2 \right)^2 + \omega^2 \Gamma^2} \quad (2.15)$$

Entretanto, se o modo é superamortecido, pode-se considerar que

$\Gamma \gg \omega_o, \omega$, então $\Gamma_q \rightarrow \Gamma$, $\Gamma_p \rightarrow 0$ e $g \rightarrow \frac{\omega_o^4}{\omega^2 \Gamma_q^2}$, e a equação (2.14) se reduz

a relaxação do tipo de Debye, ou seja:

$$\chi'' = \frac{\omega \tau}{\omega_o^2 \left(1 + \omega^2 \tau^2 \right)} \quad (2.16),$$

onde $\tau = \frac{1}{\Gamma_q}$

A condutividade neste caso $\sigma = \omega \chi'' \rightarrow \frac{\omega^2}{\omega_o^2 \Gamma}$, para $\omega \ll \omega_o \ll \Gamma$, que no limite de $\omega \rightarrow 0$, $\sigma \rightarrow 0$.

Estes comportamentos limites da equação (2.14) mostram que o comportamento da relaxação tipo Debye dá um pico de absorção próximo a frequência de relaxação Γ , enquanto que a absorção associada com o oscilador harmônico amortecido não mostra este efeito, simplesmente a suscetibilidade decresce com o inverso da frequência, indicando o porque da suscetibilidade discutida anteriormente, na equação (2.4) independe da frequência.

Estes fatos mostram que realmente a expressão do oscilador harmônico amortecido (DHO) para a suscetibilidade nos fornece uma descrição bastante pobre para o tratamento dos modos amor-

tecidos, devido ao fato de não se considerar a amplitude de relaxação.

Novamente a expressão da suscetibilidade da equação (2.10) pode ser escrita, utilizando-se do formalismo da função de Green dado pela equação (1.19). Agora então, para o oscilador da rede (LO), a matriz S pode ser escrita para os modos 1 e 2, respectivamente o superamortecido e o criticamente amortecido, como segue:

$$S = \begin{pmatrix} R_1(\omega) & \Delta_{12}^{,2} + i\omega\gamma_{12} \\ \Delta_{12}^{,2} + i\omega\gamma_{12} & R_2(\omega) \end{pmatrix} \quad (2.17),$$

onde a função resposta pode ser escrita semelhantemente à equação (1.26), de uma forma geral, como:

$$R_i(\omega) = \omega_i^2 - \omega^2 + \Delta_i^2(\omega) + i\omega\gamma_i(\omega) \quad (2.18)$$

onde, $\Delta_i(\omega)$ e $\gamma_i(\omega)$ são dependentes da frequência.

$$\Delta_i^2(\omega) = \frac{\omega^2}{\omega_i^2} g_i \Gamma_{q_i} \left(\Gamma_{p_i} + \frac{\omega^2}{\omega_i^2} \Gamma_i \right)$$

$$\gamma_i(\omega) = g_i \left(\Gamma_{p_i} + \frac{\omega^2}{\omega_i^2} \Gamma_{q_i} \right)$$

onde

$$g_i = \frac{\omega_i^4}{\omega_i^4 + \omega^2 \Gamma_{q_i}^2} e$$

$$\Gamma_{p_i} = \frac{\omega^2 \gamma_i}{\omega^2 + \gamma_i^2} e \quad \Gamma_{q_i} = \frac{\gamma_i^2}{\omega^2 + \gamma_i^2} \gamma_i, e$$

$\Gamma_i = \Gamma_{p_i} + \Gamma_{q_i}$ = largura total à meia altura do pico (meia largura).

Estes fatos mostraram que o oscilador da rede deve ser mais apropriado para a realização do "fitting" dos nossos dados experimentais em cristais de estrutura do tipo do KDP. Entretanto o problema do acoplamento real ou imaginário e suas dependências com a frequência ainda está em aberto. Uma vez que o acoplamento de dois fonons é devido a sua anarmonicidade, poderemos considerar as seguintes aproximações:

$$\begin{cases} \Delta_{12}(\omega) = \Delta_{12} = \text{constante} \\ \Gamma_{12}(\omega) = \Gamma_{12} = \text{constante} \end{cases}$$

Novamente, devido à limitação do número de parâmetros, nós usamos os acoplamentos puramente real ou puramente imaginário para a realização dos "fittings".

IV.3: Referências bibliográficas

- 1 - Katiyar, R.S., Ryan, J.F., and Scott, J.F., Phys. Rev. B4, 2635 (1971)
- 2 - She, Y., Broberg, T.W., Wall, L.S., and Edwards, D.F., Phys. Rev. B6, 1847 (1972)
- 3 - Peercy, P.S., and Samara, G.A., Phys. Rev. B8, 2033 (1973)
- 4 - Lowndes, R.P., Tornberg, N.E. and Leung, R.C., Phys. Rev. B10, 911 (1974)
- 5 - Callen, H.B., Barasch, M.L. and Jackson, J.L., Phys. Rev. 88, 1382 (1952)
- 6 - Landau, L.D. and Lifshitz, E.M., Statistical Physics, Pergamon Press, Ltd., 2nd edition, London, 1969.
- 7 - Butcher, P.N., and Ogg, N.R., Proc. Phys. Soc. 86, 699 (1965)
- 8 - Silverman, B.D., Phys. Rev. B9, 203 (1974).

CAPÍTULO V - DISCUSSÃO DOS MODOS B_2 EM RELAÇÃO A FERROELETRICIDADE

V.1: Formalismo dos modos acoplados

O espectro Raman de baixa frequência do fonon B_2 , na configuração geométrica $y(xy)x$ para os cristais da família do KDP, tem sido estudado intensamente por vários autores tais como Kaminov (1), Katiyar (2), She (3), Peercy (4), Lowndes (5), Lagakos (6) e colaboradores, no sentido de obterem informações sobre o mecanismo da transição de fase ferroelétrica.

De acordo com a teoria de Cochran, deve haver um fonon dipolar de baixa frequência, nestes cristais cuja frequência deveria decrescer para zero quando a temperatura de transição se aproxima, tanto por cima como por baixo da transição de fase. Nos cristais do tipo do KDP, tal modo deverá ter simetria B_2 na fase paraelétrica. Uma vez que o cristal é piezoelétrico acima da transição de fase, este modo pode ser observado pelo espalhamento Raman, e seguido à temperatura de transição.

Como foi discutido no Capítulo I, item 1.5, a análise do método dos mínimos quadrados dos trabalhos experimentais anteriores sobre este modo, foi inconclusiva no que se diz respeito à aplicabilidade da teoria do "soft mode". Nós, entretanto, realizamos uma análise detalhada utilizando o formalismo da função de Green, com dois osciladores harmônicos amortecidos acoplados, como proposto por Katiyar e colaboradores (2).

O acoplamento dos modos deverá ser em geral complexo, entretanto, como foi discutido no Capítulo IV, isto produz infinitos números de soluções, se todos os parâmetros conhecidos, tais como; Γ_a , ω_a , Γ_b , ω_b , Γ_{ab} e Δ_{ab} estão sendo levados em consideração no "fitting". Este fato nos restringe a assumirmos acoplamentos puramente real ($\Gamma_{ab}=0$) ou puramente imaginário ($\Delta_{ab}=0$). Os parâmetros obtidos por estas duas soluções são inteiramente diferentes, entretanto eles podem ser relacionados através de alguma transformação unitária. Por exemplo, se chamarmos de Γ_a , ω_a , Γ_b , ω_b e Δ_{ab} os parâmetros obtidos pela análise do acoplamento real e Γ'_a , ω'_a , Γ'_b , ω'_b e Γ'_{ab} os parâmetros obtidos pela análise do acoplamento imaginário, as seguintes relações entre as duas séries de parâmetros existem:

$$\omega_a'^2 = \frac{1}{2} (\omega_a^2 + \omega_b^2) \pm \left\{ \left[\frac{1}{2} (\omega_a^2 - \omega_b^2) \right]^2 + \Delta_{ab}^4 \right\}^{1/2} \quad (1.1)$$

$$\omega_b'^2 + \omega_a'^2 = \omega_b^2 + \omega_a^2 \quad (1.2)$$

$$\Gamma_a' = \frac{1}{2} (\Gamma_a + \Gamma_b) \pm \frac{1}{2} (\Gamma_a - \Gamma_b) \frac{(\omega_a^2 - \omega_b^2)}{\left[4\Delta_{ab}^4 + (\omega_a^2 - \omega_b^2)^2 \right]^{1/2}} \quad (1.3)$$

$$\Gamma_b' + \Gamma_a' = \Gamma_b + \Gamma_a \quad (1.4)$$

$$\Gamma_{ab}' = \pm (\Gamma_a - \Gamma_b) \frac{\Delta_{ab}^2}{\left[4\Delta_{ab}^4 + (\omega_a^2 - \omega_b^2)^2 \right]^{1/2}} \quad (1.5)$$

Estas equações também revelam que uma solução física aceitável com o acoplamento puramente imaginário, pode existir, somente se os parâmetros com acoplamento puramente real satisfizerem a seguinte inequação:

$$\Delta_{ab}^2 \leq \omega_a \omega_b \quad (1.6)$$

A escolha do acoplamento real ou imaginário é um pouco arbitrária, entretanto as seguintes considerações podem ser aplicadas para se determinar se o acoplamento é muito próximo do real ou do imaginário:

1 - Se os dois modos considerados possuem uma largura razoável:

a) As considerações da teoria de grupo não permitirão que ambos os modos sejam superamortecidos;

b) Ao mesmo tempo, cada modo deve ter a largura maior que a resolução espectral.

2 - No caso do modo subamortecido, com um pico bem definido, o formalismo do modo acoplado dará sua frequência muito próxima (um pouco mais alta) da sua posição de pico.

3 - Os estudos dos polaritons (quando possível) são provavelmente a melhor maneira para se determinar quantitativa

mente à magnitude do acoplamento real e imaginário.

Foi escrito um programa para computador no sentido de nos possibilitar o "fitting" do espectro de baixa frequência (20cm^{-1} a 250cm^{-1}) para os modos de simetria B_2 , utilizando-se dois osciladores harmônicos amortecidos (DHO) dados pelas equações (1.20) e (1.18) do Capítulo IV. Os "fittings" foram realizados utilizando-se o método dos mínimos quadrados de Marquardt e com critério de convergência sugerido por Katiyar (7).

Os dados observados foram tomados a cada $2,4\text{cm}^{-1}$ e as incertezas experimentais nas intensidades foram escolhidas como sendo constantes, proporcionais às intensidades ou à raiz quadrada dos seus valores.

Em cada caso, um "fitting" razoável dos espectros foram obtidos com pequenas variações nos valores dos parâmetros. Os fatores de peso acima citados, foram entretanto deixados nos cálculos dos espectros dependentes da temperatura.

Os "fittings" dos espectros foram feitos para acoplamento puramente real e os parâmetros resultantes foram utilizados para obtermos a solução para o acoplamento imaginário, com a utilização, no programa, das equações (1.1), (1.2), (1.3), (1.4) e (1.5) anteriormente mencionados neste Capítulo.

Como já mencionamos no Capítulo IV, a frequência ω_1 e o amortecimento Γ_1 , não podem ser extraídos unicamente para o modo superamortecido (modo 1), devido à alta correlação existente entre estes dois parâmetros. Entretanto, era usual em trabalhos anteriores, para o KDP e isomorfos, colocarem em gráfico T/τ_1 vs T onde $\tau_1 = \frac{\Gamma_1}{\omega_1^2}$, no sentido de extraírem informações a

respeito do amolecimento do modo 1. A extrapolação de T/τ_1 vs T , através de uma linha reta, mostrou que T/τ_1 vai a zero a uma temperatura T_0 que é muito menor que a temperatura de transição T_c , no caso do acoplamento real, comparado com a temperatura T_0 obtida para o acoplamento imaginário. Entretanto, os vários autores mencionados no início deste Capítulo obtiveram valores discordantes para T_0 , para os mesmos cristais estudados.

Assim, no sentido de examinar as várias conclusões, nós retomamos, neste trabalho, o problema, e realizamos em estudo detalhado através do espalhamento Raman, nos cristais de KDP, RDP, RDA e D-RDA. Em cada caso obtivemos um "fitting" razoável

para cada espectro, mas houve uma alta correlação, não somente entre Γ_1 e ω_1 , mas também entre P_1 , Γ_1 e ω_1 . Este fato poderia explicar a princípio as diferenças obtidas para T_0 pelos vários autores. Isto nos sugeriu que o problema não é devido às medidas experimentais ou à técnica da análise dos mínimos quadrados, mas sim na escolha de uma função resposta apropriada para descrever os modos.

Nas figuras V.1, V.2 e V.3, nós colocamos em gráfico a variação com a temperatura de T/τ_1 para o modo 1 para os cristais de KDP, RDP e RDA. Os estudos da polarização (xy) para o D-RDA produziram um alargamento contínuo, o qual não pode ser considerado como resultante de um só fonon; devido a este fato, nenhum "fitting" foi realizado no D-RDA.

Nas figuras acima citadas, fica bem claro que se nós excluirmos os estudos da temperatura próximo a transição de fase, poderíamos traçar linhas retas para o resto das observações, e, extrapolando estas linhas nós obteríamos um valor T_0 (para $T/\tau_1=0$). Este valor de T_0 estaria muito mais abaixo do valor de T_c para o acoplamento real do que para o acoplamento imaginário. De fato, no caso do acoplamento imaginário, o valor de T_0 estaria tão perto de T_c que Lagakos e Cummins (6) concluíram em sua publicação "que o acoplamento entre o modo ótico e o movimento protônico superamortecido está muito próximo de ser imaginário". Esta conclusão está totalmente baseada na hipótese de que a teoria do "soft mode" proposta por Cochran e Anderson, funciona para estes cristais.

Pode-se aqui mencionar, que nenhum dos autores anteriormente citados estudaram com cuidado o espalhamento Raman a várias temperaturas próximas à transição de fase, destes cristais.

Nas figuras V.1, V.2 e V.3, nós incluímos nossos resultados para temperaturas bem próximas a transição de fase, como também encontramos que o comportamento de T/τ_1 não é totalmente linear com a temperatura. Como resultado deste fato, não podemos extrapolar T/τ_1 para obtermos um valor para T_0 . As conclusões acima são verdadeiras para ambos os acoplamentos, tanto o real como o imaginário. Isto indica que o modo superamortecido, devido ao tunelamento do próton, amolece à temperatura bem acima da temperatura de transição, mas se atém a um valor

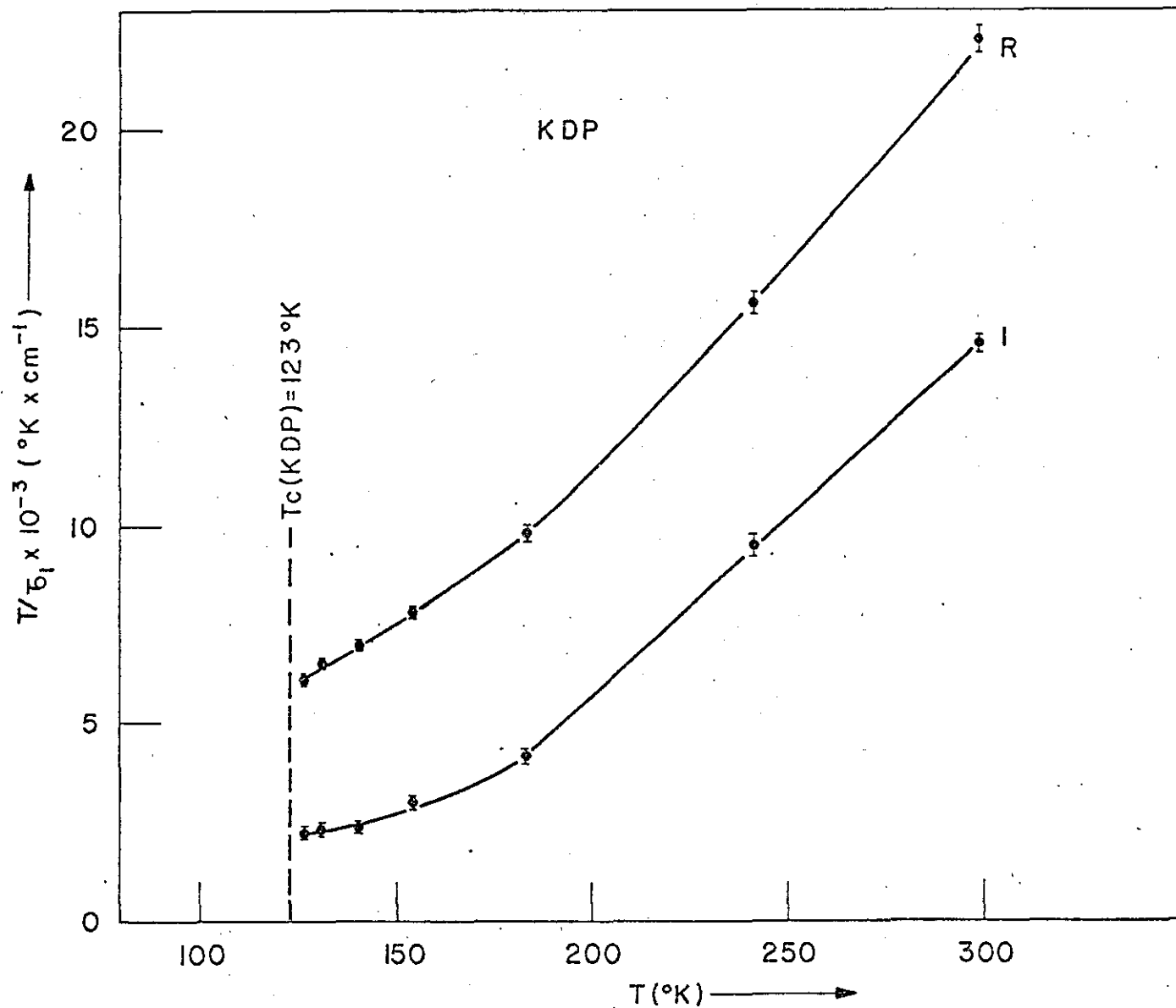


Figura V.1: T/τ_1 vs T para o modo 1, para o cristal de KDP usando o oscilador harmônico amortecido com acoplamento real (R) e imaginário (I).

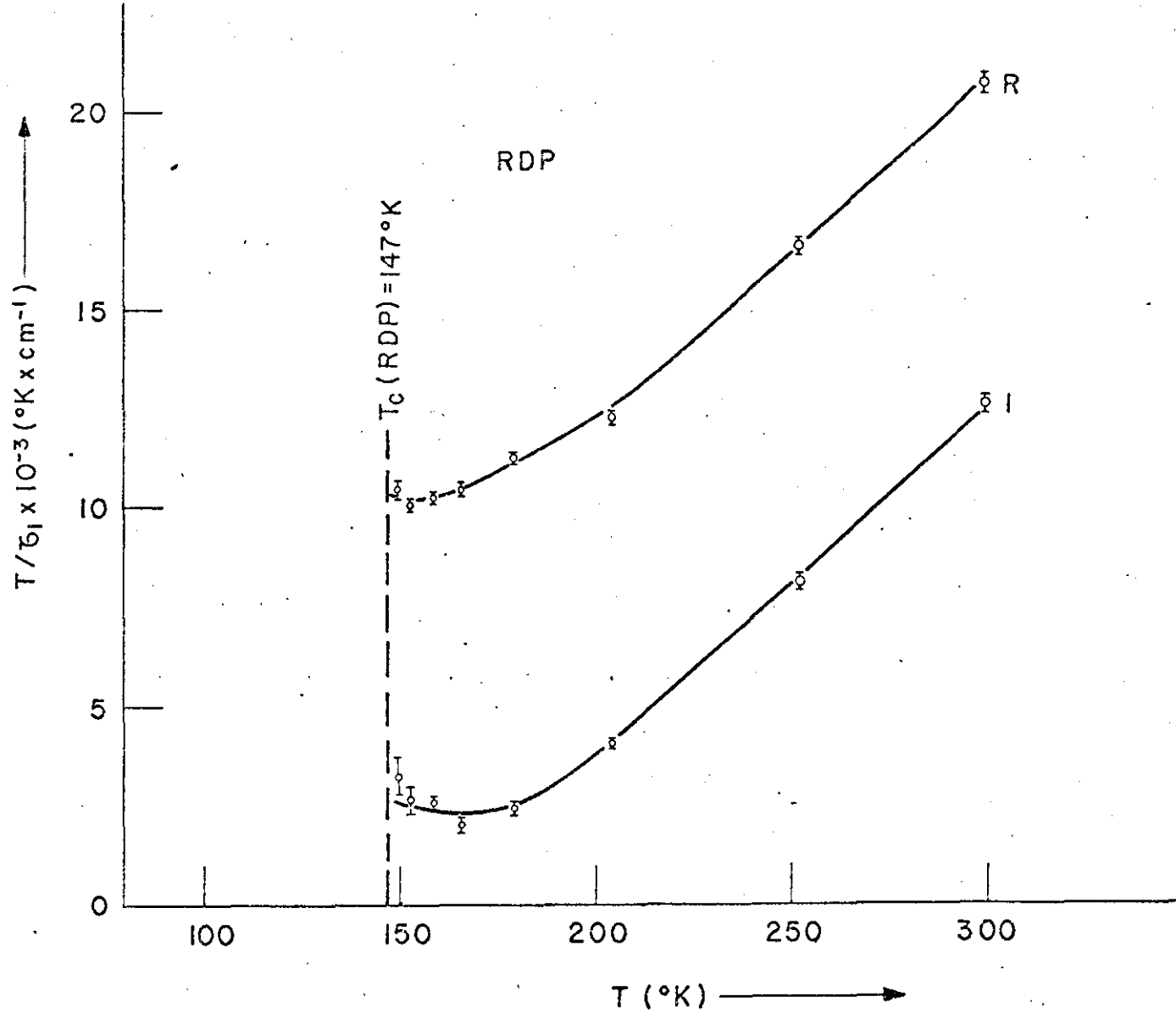


Figura V.2: T/τ_1 vs T para o modo 1, para o cristal de RDP usando o oscilador harmônico amortecido com acoplamento real (R) e imaginário (I).

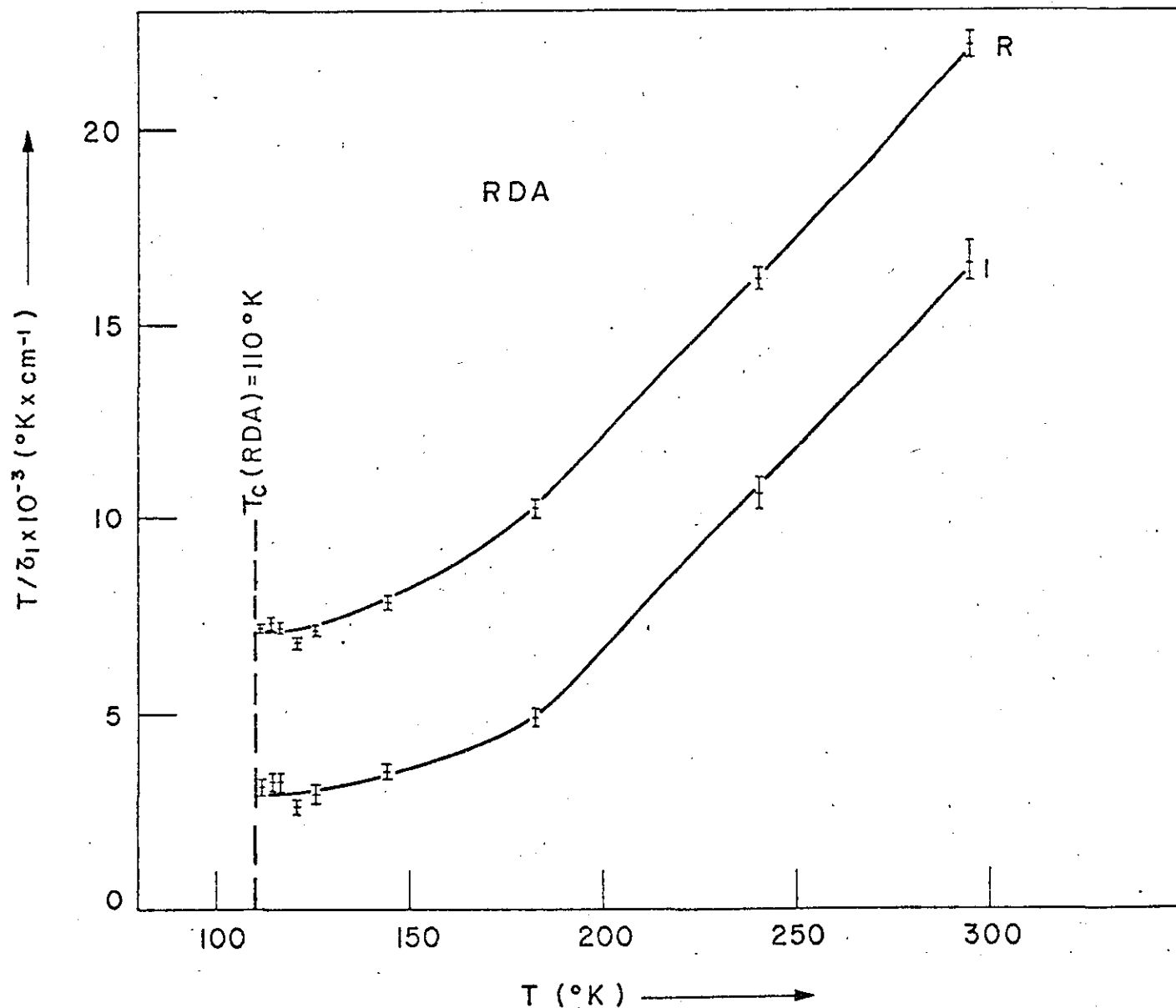


Figura V.3: T/τ_1 vs T para o modo 1, para o cristal de RDA usando o oscilador harmônico amortecido com acoplamento real (R) e imaginário (I).

de "hard core" a T_c .

A variação da frequência do modo 2 com a temperatura para os cristais de KDP, RDP e RDA está colocada em gráfico nas figuras V.4 e V.5 para os acoplamentos real e imaginário respectivamente. Em ambos os casos, estas frequências aumentam levemente para todos os cristais, quando a temperatura é abaixada.

O modo 2 é um modo normal, no qual a rede do potássio (K) e do fosfato (PO_4) para o KDP se movem uma contra a outra ao longo do eixo z. O aumento da frequência indica então uma força entre as duas redes que aumenta à medida que a temperatura é abaixada.

Nas figuras V.6 e V.7, nós colocamos em gráfico os parâmetros dos acoplamentos real e imaginário, respectivamente, em função da temperatura, para os cristais acima mencionados. Estes parâmetros apresentam ser independentes da temperatura. Os "fittings" destes parâmetros foram utilizados para computarem a resposta dos modos não acoplados, como mostrado na figura V.8 para o RDA. O acoplamento imaginário descreve a resposta do acoplamento em termos de um modo superamortecido e de outro modo criticamente amortecido, enquanto que o acoplamento real descreve um modo superamortecido e um outro modo bem definido, com frequência de pico em torno de 110cm^{-1} . O espectro que mostra o não acoplamento, indica que o acoplamento real aparece com maior possibilidade de ter significado físico.

Silverman (8), em seu estudo teórico, nas respostas dos modos normais, propôs um novo formalismo conhecido como "Oscilador da Rede" para a descrição dos fonons superamortecidos. De acordo com ele, o oscilador harmônico amortecido não é uma boa aproximação para descrever os fonons superamortecidos. Este formalismo foi discutido em detalhe no Capítulo IV.

Nós entretanto, programamos a função resposta do seu oscilador da rede dada pela equação (2.14) do Capítulo IV e substituímos a função resposta do oscilador harmônico amortecido na equação (1.11), por ele.

A análise do método dos mínimos quadrados nos dois osciladores da rede acoplados, com acoplamentos real e imaginário, foi realizada com a utilização do computador PDP-10.

Exatamente como no caso do oscilador harmônico amortecido, o parâmetro de acoplamento imaginário γ_{12} , foi encontrado

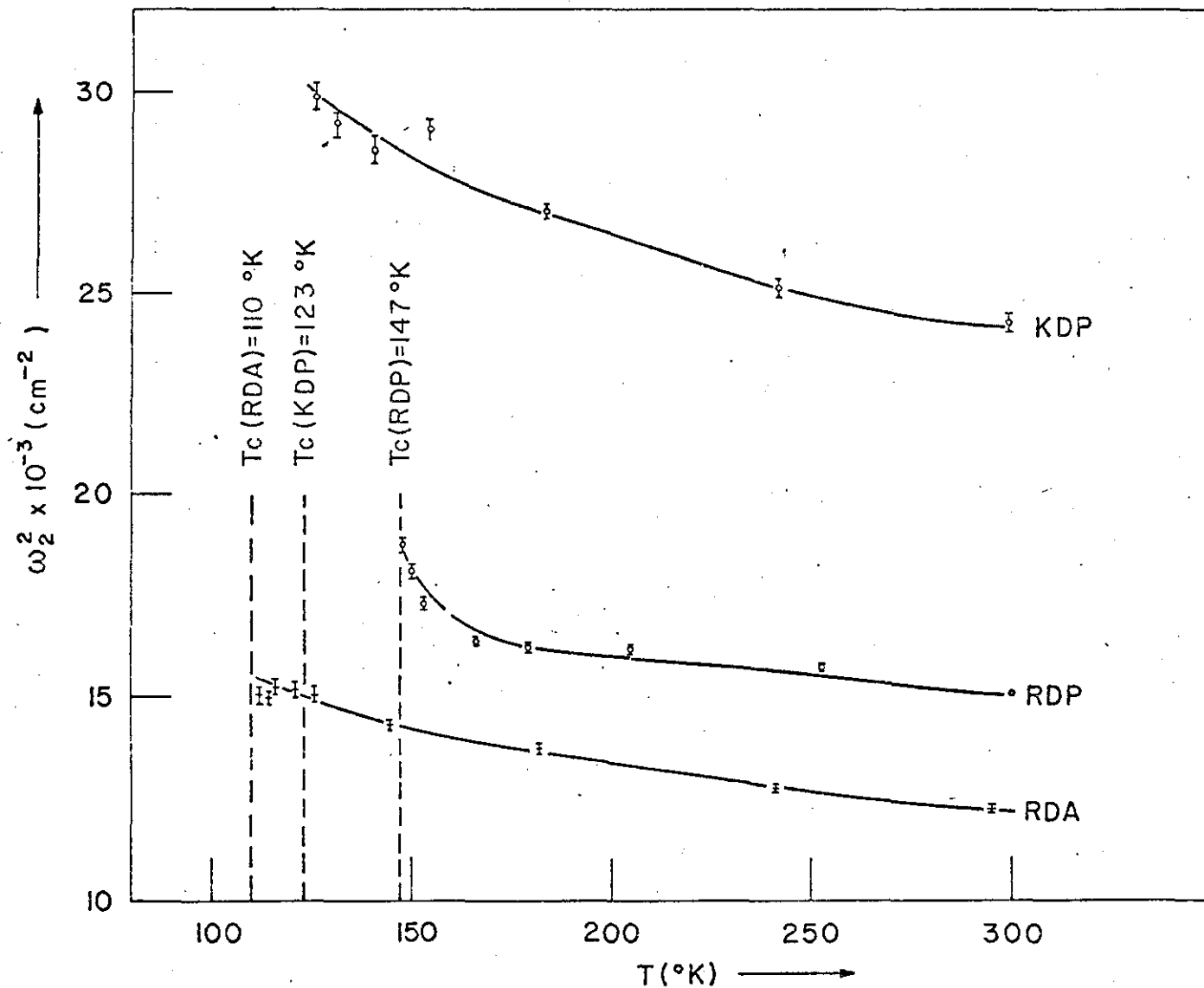


Figura V.4: ω_2^2 vs T para o modo 2, para os cristais de KDP, RDP e RDA usando o oscilador harmônico amortecido com acoplamento real (R).

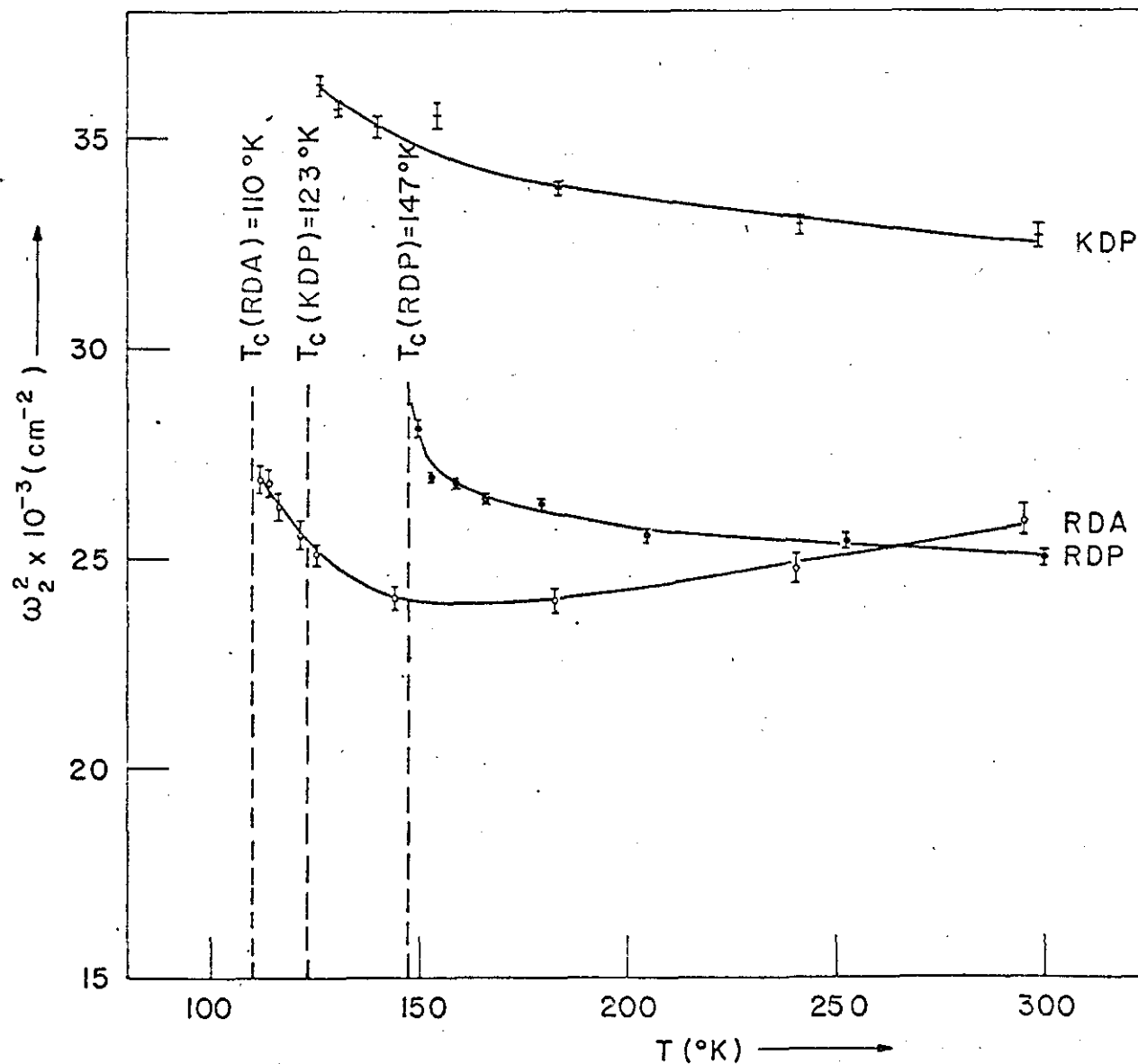


Figura V.5: ω_2^2 vs T para o modo 2, para os cristais de KDP, RDP e RDA usando o oscilador harmônico amortecido com acoplamento imaginário (I).

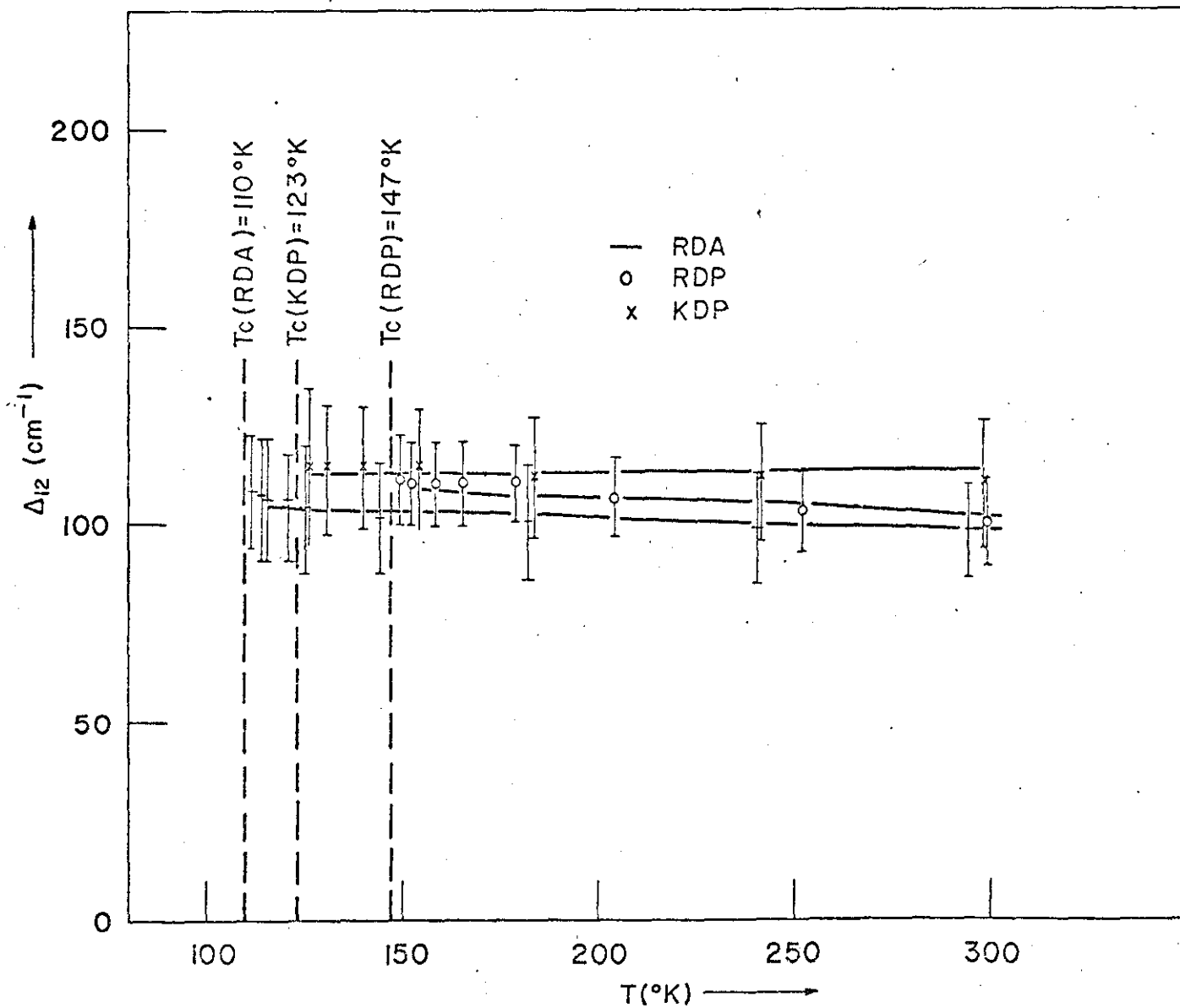


Figura V.6: Variação com a temperatura do acoplamento real (Δ_{12}) entre os modos 1 e 2 usando o oscilador harmônico amortecido ($\Gamma_{12}=0$).

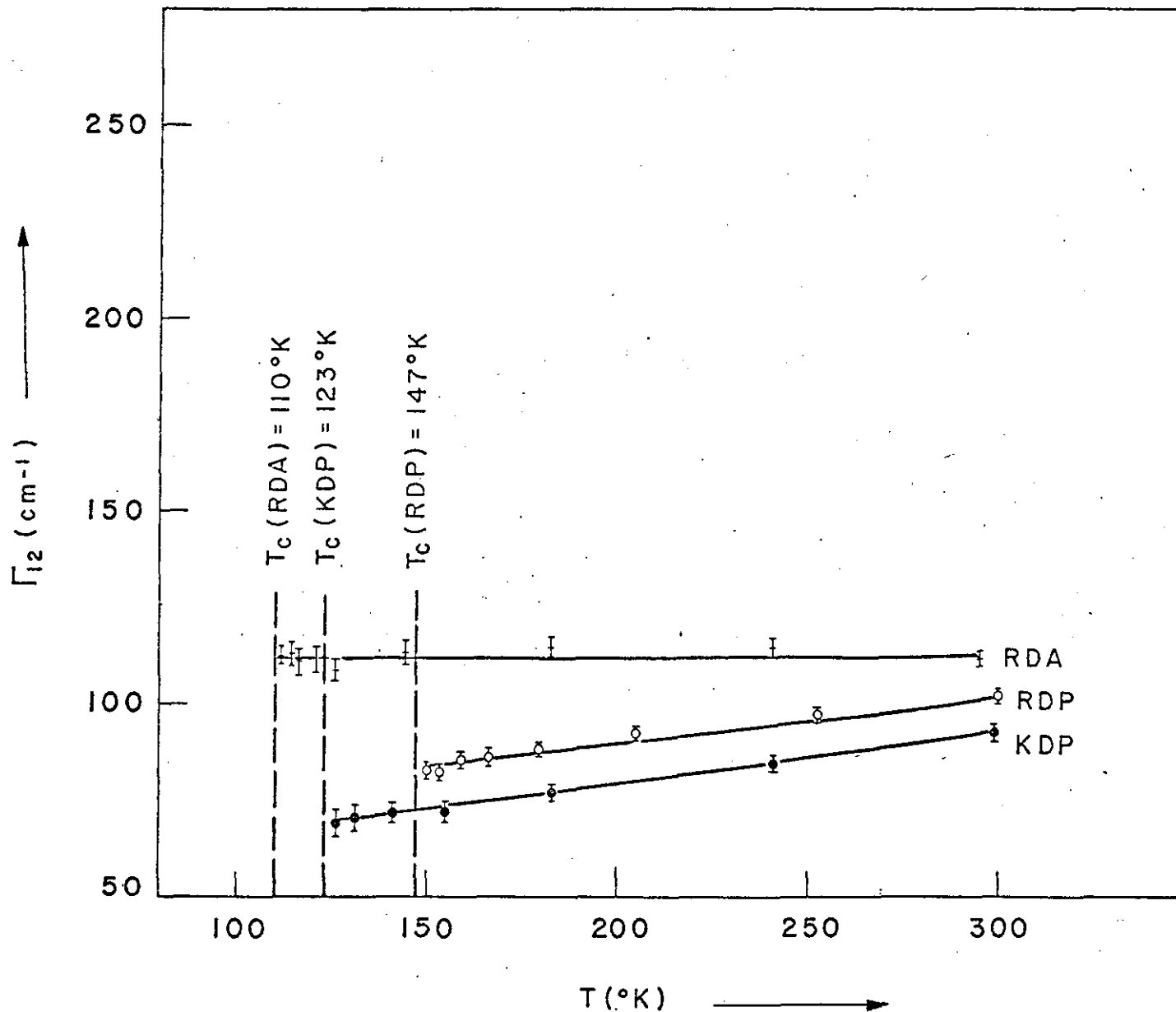


Figura V.7: Variação com a temperatura do acoplamento imaginário (Γ_{12}) entre os modos 1 e 2 usando o oscilador harmônico amortecido ($\Delta_{12}=0$).

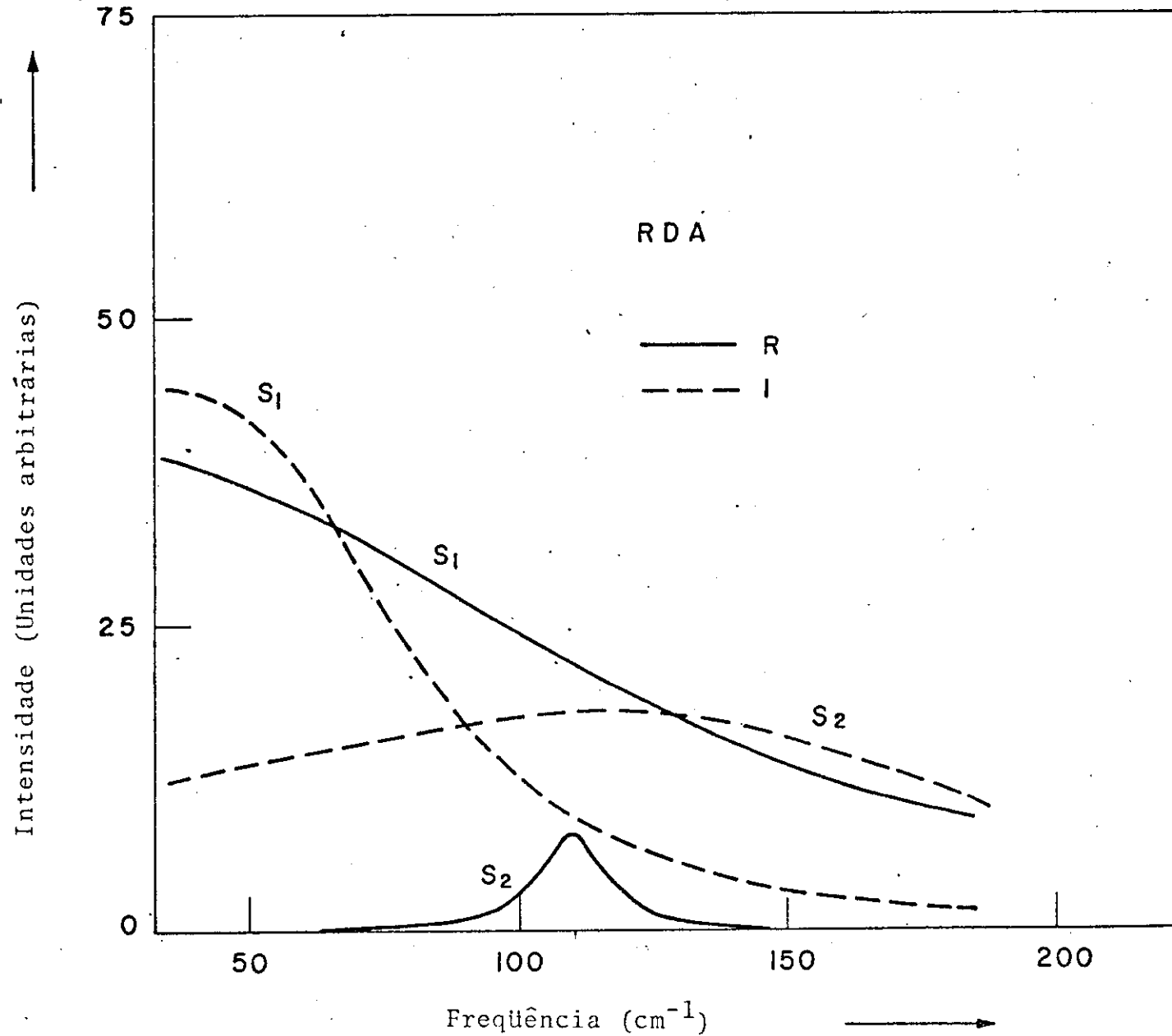


Figura V.8: Espectro calculado dos modos 1 e 2 desacoplados usando o oscilador harmônico amortecido para o cristal de RDA à temperatura ambiente.

como sendo independente da temperatura. No caso do acoplamento real, entretanto, nós encontramos uma alta correlação entre ω_1 e Δ_{12} . Seguindo os resultados dos "fittings" do oscilador harmônico amortecido, nós fixamos Δ_{12} para fazermos o "fitting" na temperatura ambiente. Como resultado disto, a frequência ω_1 , pode não ter o valor correto, mas sua dependência com a temperatura, não deverá ser alterada.

Na figura V.9, nós colocamos em gráfico T/τ_1 para o modo 1 para o RDA, com a utilização do oscilador da rede, para os acoplamentos real e imaginário separadamente. Vemos que T/τ_1 decresce quando a temperatura é abaixada, para ambos os tipos de acoplamento. Entretanto, não há nenhuma indicação de que ele vai a zero próximo a transição de fase. Estes resultados são muito semelhantes àqueles obtidos com a utilização dos osciladores harmônicos amortecidos, que é esperado como sendo uma aproximação do oscilador da rede, no qual o amortecimento é pequeno.

Semelhantes resultados foram obtidos com os outros cristais da série, entretanto, não foram colocados em gráficos neste trabalho.

Uma vez que existe uma pequena correlação entre a frequência ω_1 e o amortecimento γ_1 , do modo 1, com a utilização do modelo do oscilador da rede, nós colocamos em gráfico ω_1^2 vs T na figura V.10 para o KDP, RDP e RDA, com a utilização do acoplamento real. Esta frequência amolece quando a temperatura é abaixada, entretanto, ela praticamente não varia, próximo as respectivas temperaturas de transição. Esta colocação em gráfico da frequência, sozinha, não foi possível no caso do oscilador harmônico amortecido devido a alta correlação existente entre ω_1 e γ_1 . O fato de T/τ_1 para RDA na figura V.9 e ω_1^2 na figura V.10, não mostrarem nenhum comportamento anômalo com a temperatura, demonstra que nem o amortecimento e nem a frequência do modo superamortecido são os únicos parâmetros de ordem no mecanismo da transição de fase.

A figura V.11 mostra a variação de ω_2^2 com a temperatura para todos os cristais com o acoplamento real. A frequência do modo 2 aumenta quando a temperatura é abaixada. Este tipo de comportamento nos parece normal para qualquer vibração ("stretching") e indica que o modo ótico não tem nenhum papel

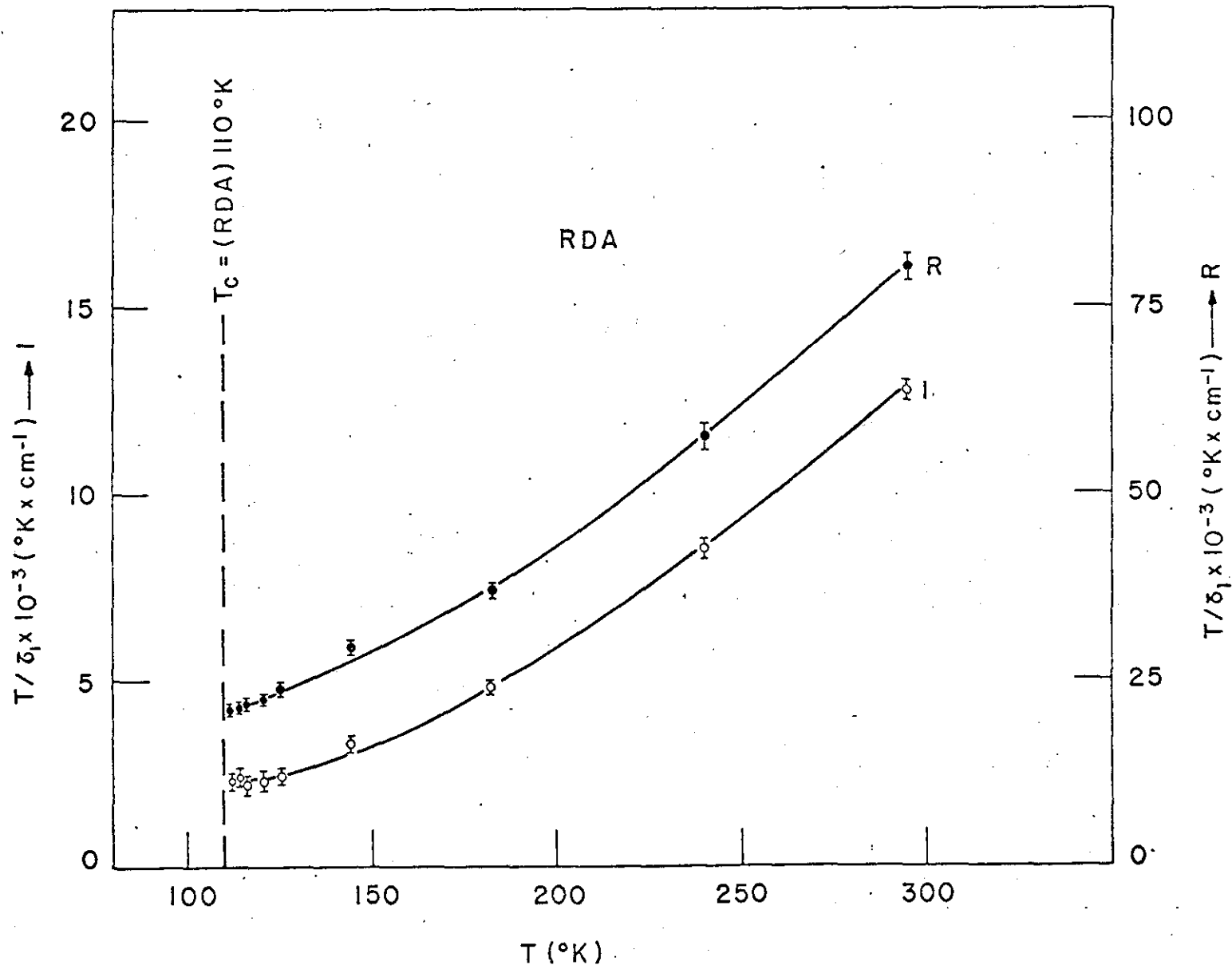


Figura V.9: T/τ_1 vs T para o modo 1, para o cristal de RDA, usando o oscilador da rede com acoplamento real (R) e imaginário (I).

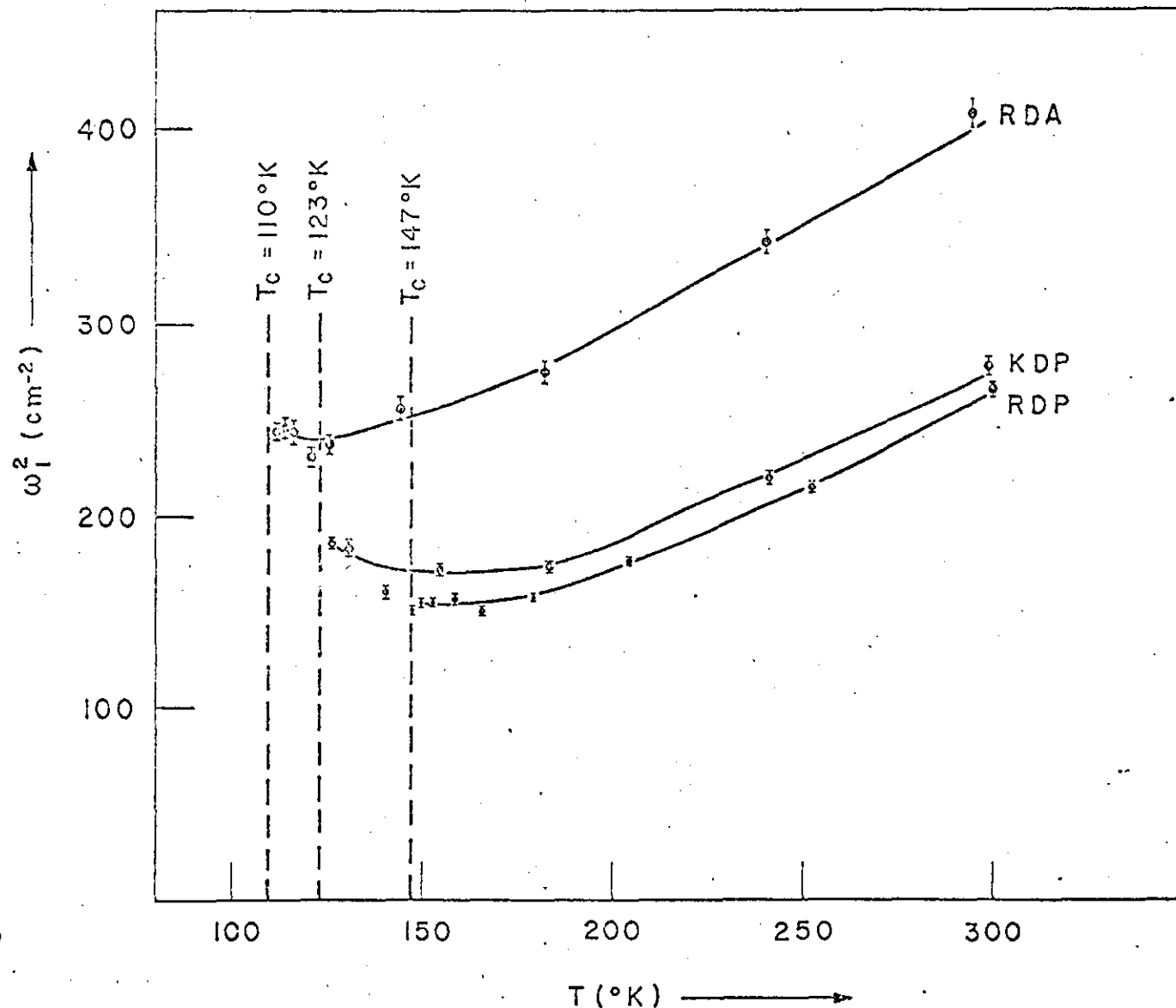


Figura V.10: ω_1^2 vs T para o modo 1, para os cristais de RDA, KDP e RDP, usando o oscilador da rede com acoplamento real (R).

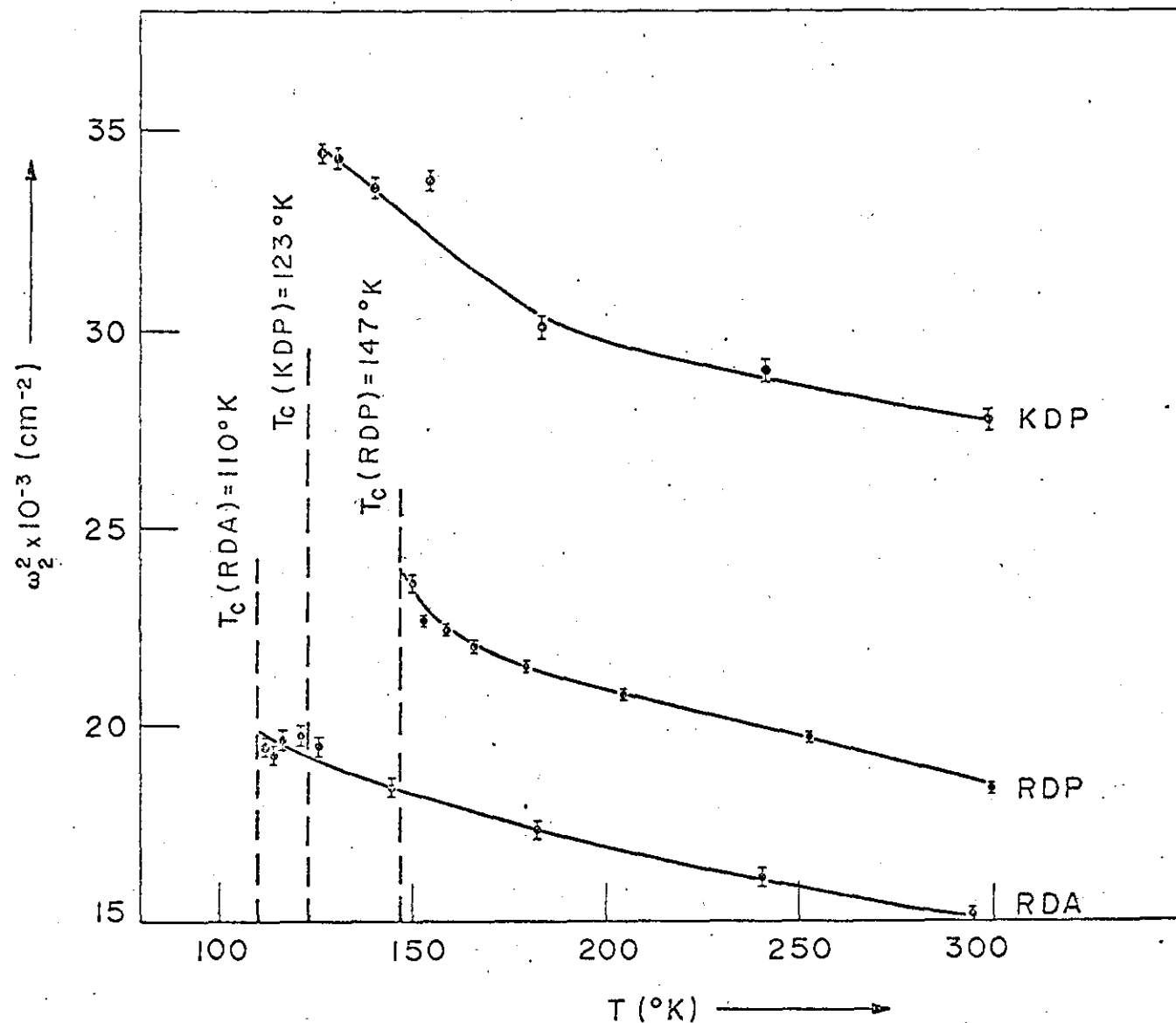


Figura V.11: ω_2^2 vs T para o modo 2, para os cristais de KDP, RDP e RDA usando o oscilador da rede com acoplamento real (R).

na transição de fase.

A dependência com a temperatura dos parâmetros em que realizamos o "fitting", para os dois modos, com a utilização do oscilador da rede, com acoplamentos real e imaginário, são mostrados na figura V.12. Vemos que os parâmetros ω_1 , γ_1 e γ_2 variam muito pouco com a temperatura, mas ω_2^2 decresce consideravelmente de uma forma linear, até poucos graus acima de T_c . A análise das medidas, próximo a T_c entretanto, mostra um aumento forte no valor de ω_2^2 quando a temperatura é abaixada em direção a T_c . Este comportamento de ω_2^2 parece-nos ter muito pouco sentido físico e sugere que o acoplamento entre os dois modos não deva ser considerado como puramente imaginário. Esta conclusão será posteriormente discutida no próximo Capítulo quando nos reportarmos ao estudo dos polaritons.

O espectro do espalhamento Raman para os modos 1 e 2, não acoplados, com a utilização do oscilador da rede para os acoplamentos real e imaginário à temperatura ambiente estão mostrados na figura V.13. Exatamente como no caso do modelo do oscilador harmônico amortecido, o modelo do oscilador da rede para o acoplamento imaginário produz um modo superamortecido e um outro modo fortemente amortecido. Os resultados com o acoplamento real mostram a presença de um modo superamortecido e de um outro modo subamortecido, forte. O amortecimento depende da frequência (γ_i) e o deslocamento (Δ_i) para o oscilador da rede, descrevendo os modos 1 e 2, estão mostrados na figura V.14, como função da frequência para o acoplamento real. Podemos dizer que, uma vez que o modo 2 é subamortecido e Δ_2 é constante para altas frequências então ele simplesmente desloca a posição do pico no espectro. O amortecimento é também independente da frequência para este modo, assim ele pode ser bem descrito em termos do modelo do oscilador harmônico amortecido.

V.2: Aplicações da Teoria de Kobayashi com as modificações realizadas por Silverman

No modelo de Kobayashi, o tunelamento coletivo dos modos protônicos com o valor não acoplado da frequência ω_t , é acoplado eletrostaticamente com o fonon puro de mesma simetria e com a frequência ω_0 . No limite de pequeno amortecimento, a res

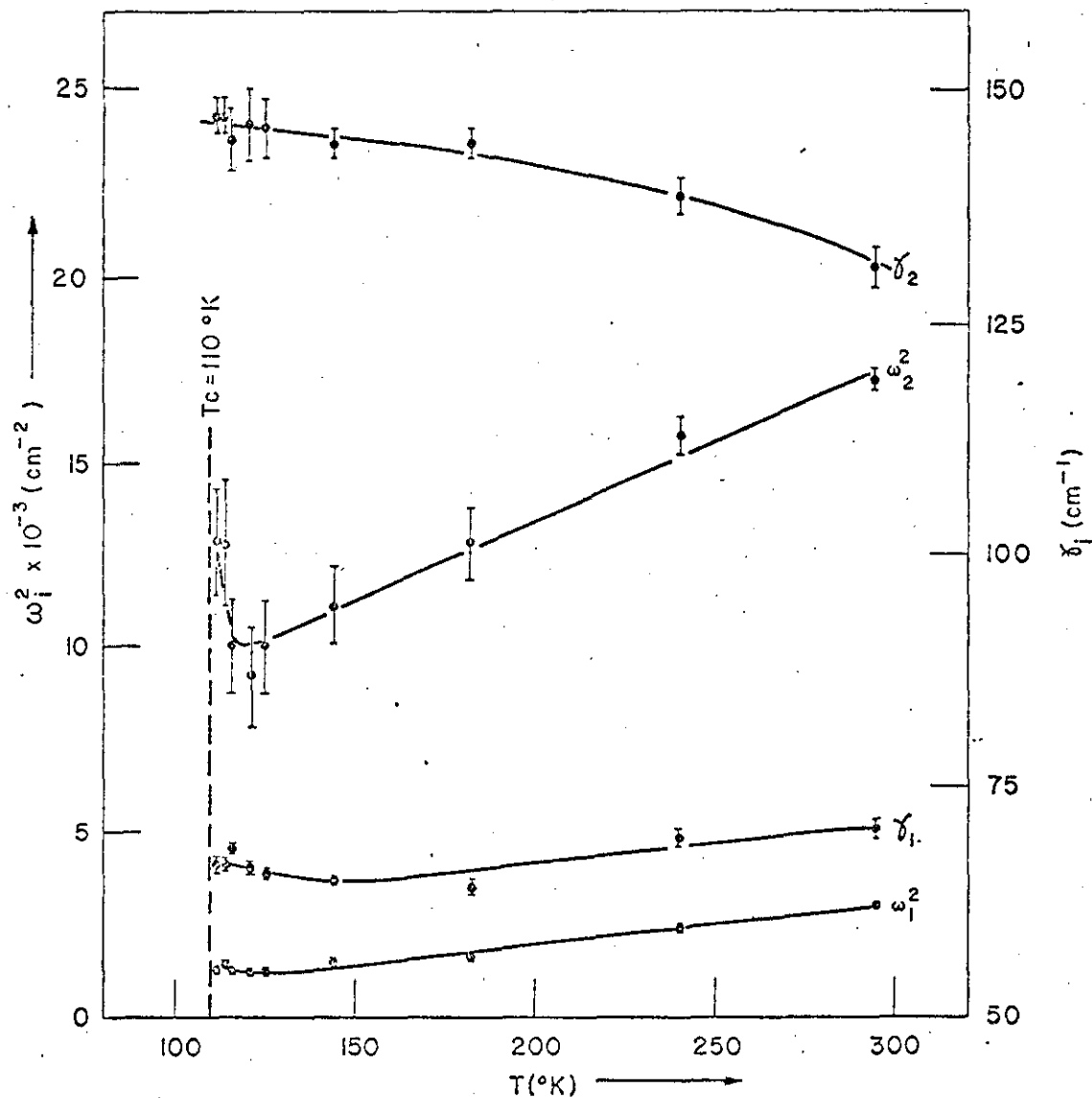


Figura V.12: ω_i^2 vs T e γ_i vs T para os modos 1 e 2, para o cristal de RDA, usando o oscilador da rede, com acoplamento imaginário (I).

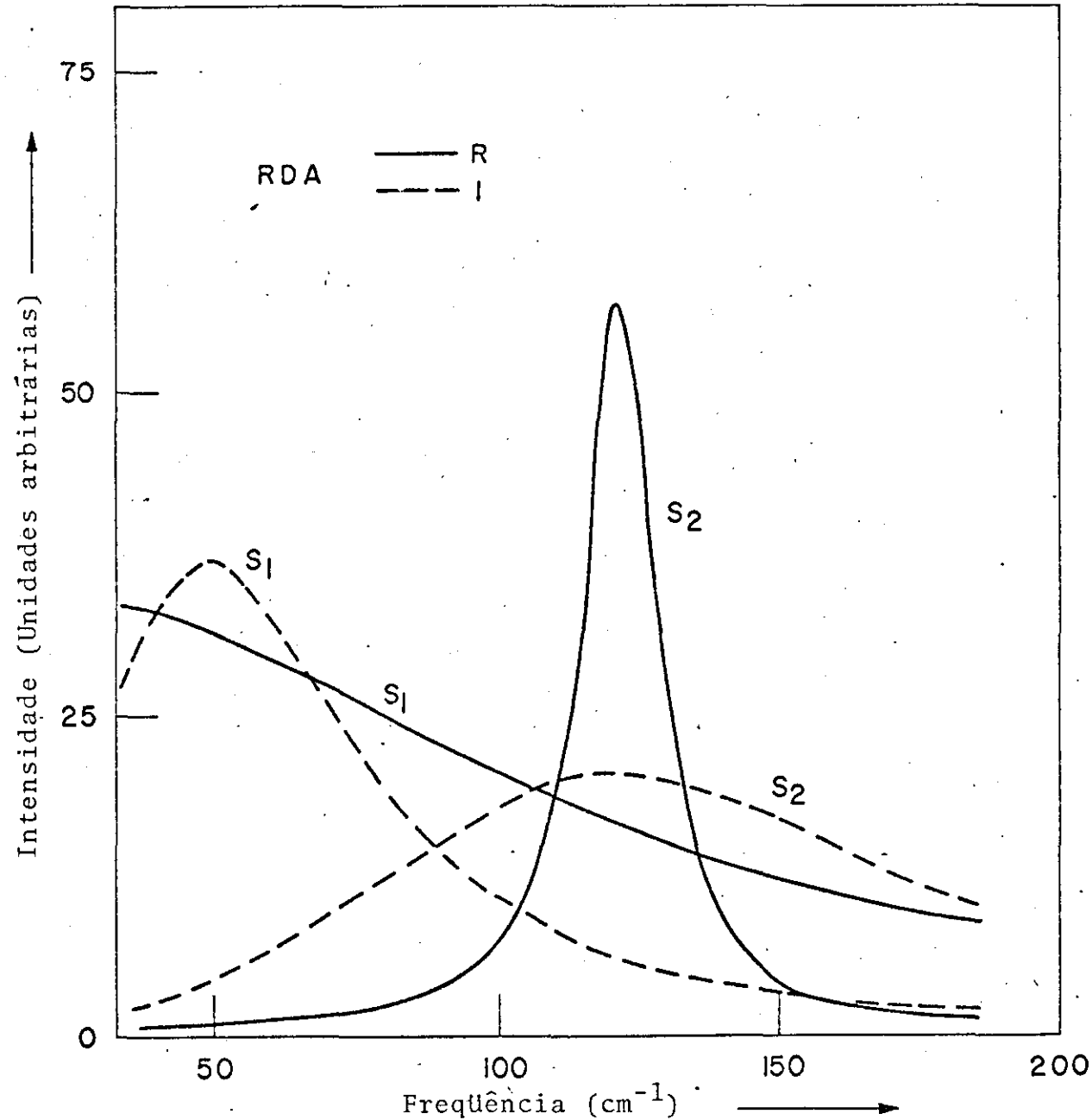


Figura V.13: Espectros calculados dos modos 1 e 2 desacoplados usando o oscilador da rede para o cristal de RDA à temperatura ambiente.

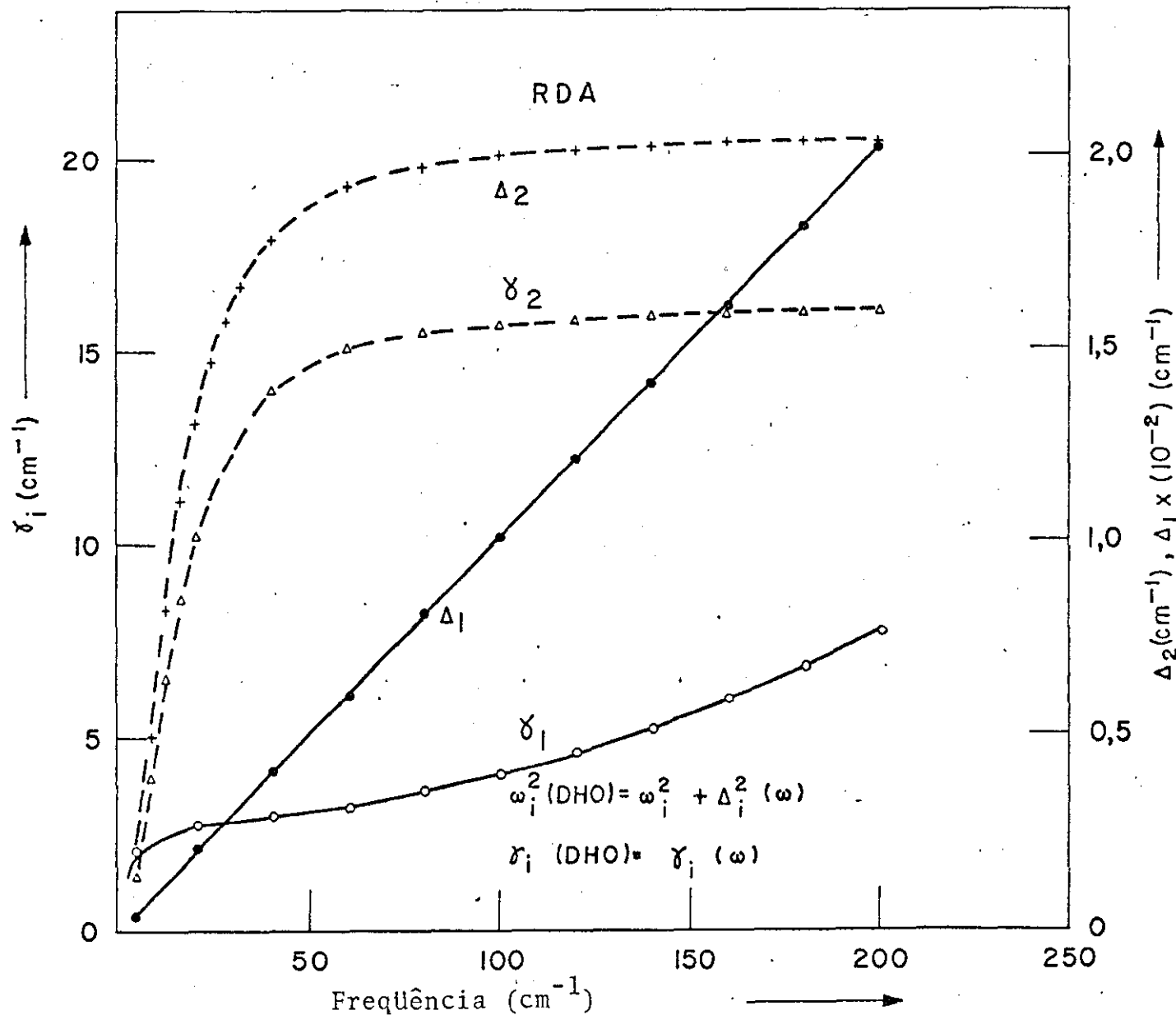


Figura V.14: γ_i vs ω e Δ_i vs ω para os modos 1 e 2 para o cristal de RDA, usando o oscilador da rede, com acoplamento real (R).

posta acoplada do sistema proton-fonon pode ser escrita como:

$$\omega_{\pm} = \frac{1}{2} (\omega_0^2 + \omega_t^2) \pm \left\{ \left[\frac{1}{2} (\omega_0^2 - \omega_t^2) \right]^2 + G^2 \right\}^{1/2} \quad (2.1)$$

onde G é o termo de interação que dá o acoplamento entre o tunelamento e o modo ótico. Pode ser verificado que a resposta ω_-^2 na equação acima tem uma dependência com a temperatura, variando com $(T - T_c)$ e conseqüentemente é identificada como sendo do modo ferroelétrico; ω_+^2 , por outro lado é relativamente independente da temperatura. Infelizmente o modelo de Kobayashi não pode ser aplicado para observações experimentais porque ele não inclui o amortecimento dos osciladores como também não descreve a suscetibilidade como dependente da frequência.

Uma vez que a equação (2.1) é muito semelhante à equação dos modos acoplados (1.1), relacionando as frequências do acoplamento puramente real com as frequências do acoplamento puramente imaginário, muitos autores (1 - 6) e (9), utilizaram o resultado do "fitting" dos modos acoplados e estudaram a dependência com a temperatura dos parâmetros do modelo de Kobayashi. Infelizmente, mesmo para este fim, não houve esperança de obterem qualquer resultado concreto, devido à correlação uma a uma entre a frequência e a largura dos modos superamortecidos na teoria dos modos acoplados.

Estes autores citados, entretanto, não consideraram a publicação de Silverman (10), baseada na teoria de Kobayashi, na qual ele introduz a suscetibilidade como dependente da frequência de uma maneira semelhante à descrita pelo oscilador harmônico amortecido, mas incluindo o amortecimento dos osciladores.

Os detalhes da teoria foram dados no Capítulo II.

Nós escrevemos a parte imaginária da suscetibilidade para a resposta acoplada para os modos da rede e spin, como segue:

$$\chi'' = \frac{\mu^2 (\omega \gamma_0 - g''(\omega))}{(\omega_0^2 - \omega^2 - g'(\omega))^2 + (\omega \gamma - g(\omega))^2} \quad (2.2)$$

$$\text{onde } g(\omega) = \frac{2\omega_q^3 \omega_f S_z^0 + a^2 \Gamma \beta D (i\omega + \Gamma)}{(i\omega + \Gamma) [i\omega + \Gamma (1 - \beta J D)] + \omega_f (\omega_f - \Omega S_z^0)} = g'(\omega) + i g''(\omega)$$

$$\text{onde: } \omega_q^3 = \frac{a^2}{\hbar} ; D = (\tanh \beta f) / \beta f ; \beta = \frac{1}{KT} ; f = \frac{1}{2} \hbar \omega_f ;$$

$$J = \frac{1}{2} \hbar \Omega \text{ e } \mu^2 = \chi_0 \left(\omega_0^2 - \frac{a^2 \beta D}{1 - \beta D J} \right)$$

A equação (2.2) envolve oito parâmetros desconhecidos ou seja: χ_0 , Γ , ω_f , ω_q , γ , ω_0 , Ω e S_z^0 . Entretanto como foi aproximado por Silverman, nós podemos igualar S_z^0 a $\tanh \beta f$. Posteriores reduções no número de parâmetros podem ser feitas pelo conhecimento da temperatura de transição, isto é:

$$T_c = \frac{T \tanh \beta f}{\beta f} \left(\Omega + \frac{2\omega_q^3}{\omega_0^2} \right) \quad (2.3)$$

O espalhamento Raman pode ser relacionado com a parte imaginária da suscetibilidade através do teorema de Nyquist, na seguinte forma:

$$\langle |S(\omega)| \rangle = R \left[\frac{\bar{n}(\omega) + 1}{n(\omega)} \right] \chi''(\omega) \quad (2.4)$$

onde a quantidade entre colchetes se refere ao fator de população de Boltzman para os espalhamentos Stokes e anti-Stokes. As equações (2.2) e (2.4) foram programadas para se fazer o "fitting" dos dados do espalhamento Raman no formalismo de Silverman pela técnica dos mínimos quadrados. Os detalhes do "fitting" e dos dados observados foram descritos na última sessão. A inclusão da equação (1.9) no programa não produziu um bom "fitting" para os espectros observados para qualquer temperatura e qualquer cristal estudado. Entretanto, a exclusão desta equação no "fitting" aumentou o número de parâmetros variáveis para sete e permitiu-nos fazer o "fitting" dos espectros mas somente perto da temperatura de transição. A equação (2.3) foi utilizada para computar a temperatura de transição T_c para cada espectro em que realizamos o "fitting". Os resultados foram colocados em gráfico e a figura V.15 mostra os valores computados de T_c vs T

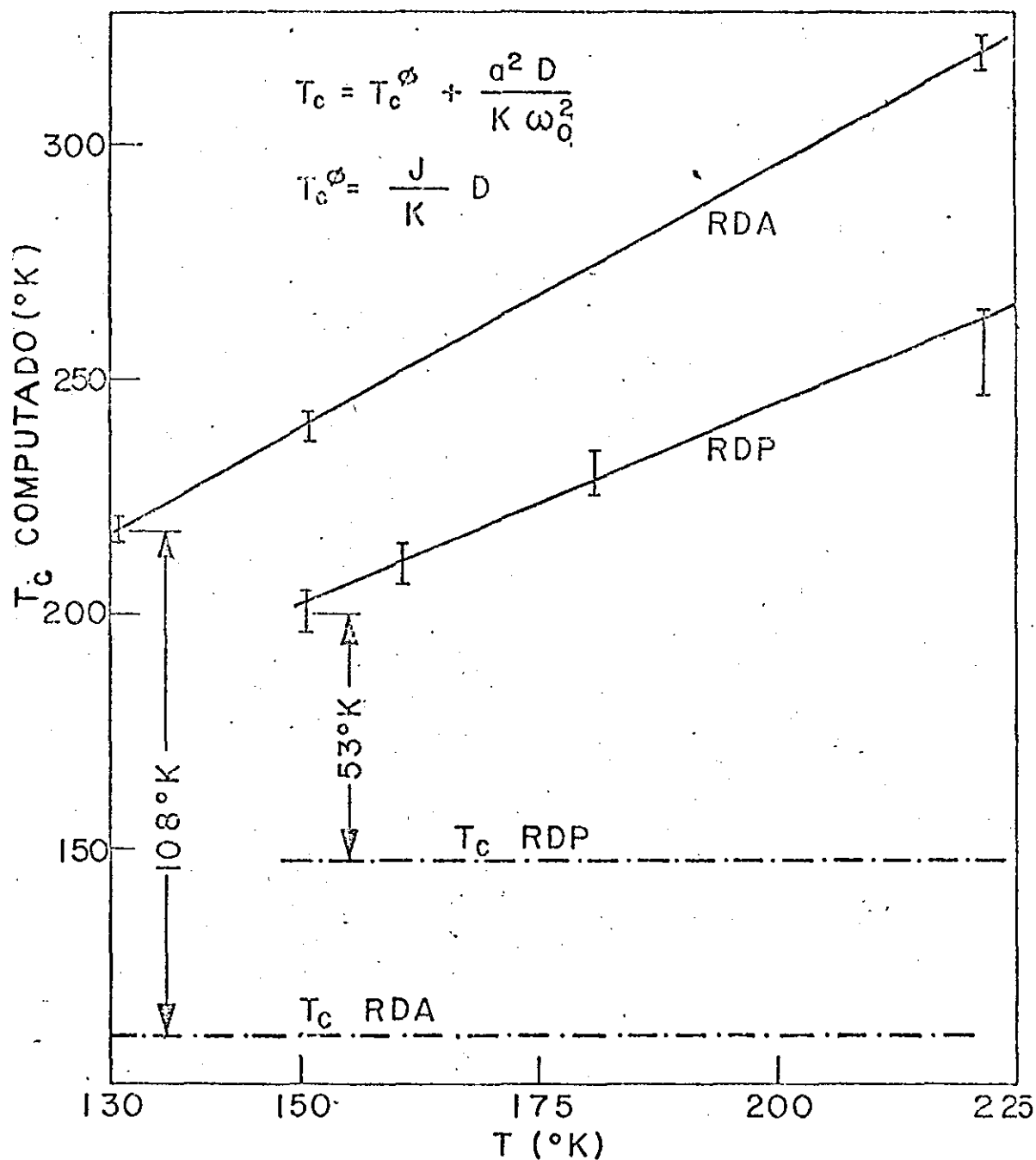


Figura V.15: Valores computados da temperatura de transição T_c vs T para os cristais de RDP e RDA (linha cheia). Valores experimentais das temperaturas de transição para os cristais de RDP e RDA (linhas pontilhadas).

para os cristais de RDP e RDA.

As temperaturas de transição observadas experimentalmente são mostradas no gráfico por linhas pontilhadas.

A diferença entre os valores de T_c observado e calculado para o cristal de RDA é de 108°K para a temperatura mais baixa dos dados que foram realizados o "fitting" e 53°K para o RDP. Pode-se verificar que estas diferenças aumentam para o espectro calculado à medida que aumentamos a temperatura. De fato, o fator de concordância piora quando tentamos realizar o "fitting" dos espectros para altas temperaturas, utilizando as equações (2.2) e (2.4). Por esta razão nós não mostramos resultados para temperaturas maiores que 225°K . Isto nos leva a concluir que os formalismos do spin para os modos acoplados de Kobayashi e Silverman não descrevem adequadamente a suscetibilidade, nestes cristais.

Outro ponto a ser notado, é que, as equações acima mencionadas, podem ser consideradas como melhores aproximações próximo a temperatura de transição de fase do que para altas temperaturas.

V.3: Referências bibliográficas

- 1 - Kaminov, I. P., and Damen, T. C., Phys. Rev. Lett., 20 1105 (1968)
- 2 - Katiyar, R. S., Ryan J. F., and Scott, J. F., Phys. Rev. B 4, 2635 (1971)
- 3 - She, Y., Broberg, T. W., Wall, L. S., and Edwards, D.F., Phys. Rev. B 6, 1847 (1973)
- 4 - Peercy, P. S., and Samara, G. A., Phys. Rev. B 8, 2033 (1973)
- 5 - Lowndes, R. P., Tornberg, N. E., and Leng, R. C., Phys. Rev. B 10, 911 (1974)
- 6 - Lagakos, N., and Cummins, H. Z., Phys. Rev. Lett., 34, 883 (1975)
- 7 - Katiyar, R. S., comunicação privada
- 8 - Silverman, B. D., Phys. Rev. B 9, 203 (1974)
- 9 - Peercy, P. S., Phys. Rev. B 12, 2725 (1975)
- 10 - Silverman, B. D., Phys. Rev. Lett., 25, 107 (1970).

CAPÍTULO VI: CONCLUSÕES

Nos últimos anos, os cristais com a estrutura do KDP, têm sido estudados em detalhes com a utilização da técnica do espalhamento de luz no sentido de se entender o mecanismo da ferroeletricidade. Não se pode negar que um progresso considerável tem sido alcançado, mas ainda estamos longe de formular o mecanismo exato que nos permita obter resultados totalmente consistentes para todos os cristais desta família.

Entretanto, uma coisa está bastante clara, e é exatamente o fato da existência de acoplamentos distintos entre o movimento protônico e a vibração ótica ("stretching") do complexo $K-PO_4$.

Nossos espectros para os modos de baixa frequência de simetria B_2 , mostram que o movimento do proton (embora com a mais baixa frequência), continua até poucos graus abaixo da temperatura de transição de fase, para cada um dos cristais estudados. O deslocamento da posição de equilíbrio do potássio (K) e dos íons PO_4 podem ser notados pela mudança da frequência de vibração ("stretching").

Existe na literatura bastante controvérsia com relação ao tipo de acoplamento em questão. Por exemplo, Katiyar e colaboradores (1) concluíram dos seus "fittings", da resposta dos modos acoplados, que o tipo de acoplamento existente entre os dois modos de baixa frequência e de simetria B_2 , deve ser muito próximo ao real. Esta conclusão foi baseada nos parâmetros resultantes do "fitting" para várias temperaturas analisadas. O "fitting" para o acoplamento imaginário produziu um fonon superamortecido e um outro fonon criticamente amortecido. Neste caso, a variação da temperatura para os parâmetros dos modos 1 e 2 foi encontrada como sendo inconsistente. Além disso, os valores extrapolados de T/τ_1 se aproxima de zero com um valor muito mais baixo para o acoplamento real do que para o acoplamento imaginário. Conclusões semelhantes foram obtidas e colocadas em gráfico por Lowndes e colaboradores (2).

Lagakos e Cummins (3) concluíram em seu recente trabalho, que o acoplamento deveria ser puramente imaginário. Não obstante, estes autores citados (2) e (3) incorrem todos no

mesmo tipo de engano utilizando o acoplamento imaginário para descrever o espectro. Embora tal conclusão possa ter agradado aos pesquisadores teóricos (e os últimos autores citados foram motivados por este fato), os resultados experimentais nesses cristais são melhores descritos pelo acoplamento real. Pode-se também considerar, que há uma discordância entre os autores citados com relação ao comportamento com a temperatura do modo superamortecido.

O trabalho teórico sobre o acoplamento de polaritons realizado por Chaves (4) pode ser considerado como decisivo com relação à determinação da natureza do acoplamento. De acordo com Chaves (5) os polaritons nestes cristais, não deveriam ser possíveis de se observar para ângulos maiores que um grau, para o caso do acoplamento real; a utilização do acoplamento imaginário, entretanto permitiria observá-los para ângulos maiores.

Numa série de experimentos que Barbosa (6) e nós realizamos, independentemente, para observarmos polaritons nestes cristais, na simetria B_2 , ficou provado o insucesso na observação de polaritons, mesmo para ângulos de um grau. Estes experimentos vêm novamente confirmar a presença do acoplamento real entre o modo superamortecido e o fonon ótico $K-PO_4$.

Nossos gráficos do tempo de relaxação τ_1 contra a temperatura para todos os cristais estudados mostraram que T/τ_1 cresce linearmente com a temperatura. Estes gráficos são mostrados nas figuras V.1, V.2, V.3 e V.9. Este comportamento linear de T/τ_1 continua até poucos graus próximos à temperatura de transição e se desvia, mais além, para um valor de "hard core" quando a temperatura é abaixada. Tal comportamento de T/τ_1 é semelhante em todos os cristais estudados e é independente do tipo de formalismo usado para descrever os modos e o acoplamento entre eles. Em virtude deste desvio nas curvas, torna-se infrutífera a tentativa de se extrapolar a linha reta para se obter um valor de T_0 , como tentaram os autores (1), (2) e (3).

Embora nós concordemos com Silverman de que o oscilador harmônico amortecido não seja uma boa descrição para os modos superamortecido ou o criticamente amortecido, seu formalismo do oscilador da rede necessita alguns melhoramentos.

Para todos os casos, a vibração do modo $K-PO_4$ se comporta normalmente. Sua frequência aumenta levemente quando a temperatura é abaixada, com exceção no caso do oscilador da rede em que se usa o acoplamento imaginário, onde seu comportamento é altamente anômalo. A ausência do "soft mode" não é muito incomum nos ferroelétricos do tipo ordem-desordem. Por exemplo, resultados semelhantes foram observados no sal de Rochelle (7), no nitrito de sódio (8) e no $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ (9). O comportamento dielétrico nestes cristais tem sido explicado pelo mecanismo de relaxação, envolvendo o processo de auto-difusão. Tal teoria foi formulada por Mason e é baseada na consideração do duplo poço mínimo de potencial para certos átomos.

As medidas dielétricas no KDP foram realizadas por Pereverzeva e colaboradores (10). Suas medidas a várias temperaturas estão mostradas na figura VI.1. Estas medidas, entretanto, não poderiam ter sido submetidas ao "fitting" pela teoria de Mason, pois mostram mais de um processo de relaxação ocorrendo nestes cristais, na região considerada de frequência.

Considerando-se que o modo superamortecido pode ser assumido como sendo devido ao processo de relaxação do tipo de Mason, nós fizemos o acoplamento desta função resposta com a função resposta do modo $K-PO_4$. O resultado do "fitting" foi entretanto sem sucesso. Este fato mostra que o modo superamortecido não é do tipo discutido por Mason, possivelmente porque Mason não considerou o tunelamento quântico que existe no KDP.

Como foi mencionado nos Capítulos anteriores a teoria de Kobayashi não pode ser aplicada para medidas de suscetibilidade e portanto as modificações sugeridas por Silverman foram utilizadas no "fitting" do formalismo do acoplamento do fonon com o modo do "spin". Do espectro observado, entretanto, não se pode fazer o "fitting" para tal função resposta para temperaturas muito longe da temperatura de transição nos cristais da estrutura do KDP. Entretanto, o "fitting" para temperaturas próximas à temperatura de transição T_c , foi muito bom, embora os resultados não estejam em concordância com suas previsões teóricas. Estes fatos sugerem então, que o formalismo dos fonons acoplados ("spin mode") de Silverman não se aplica para estes cristais.

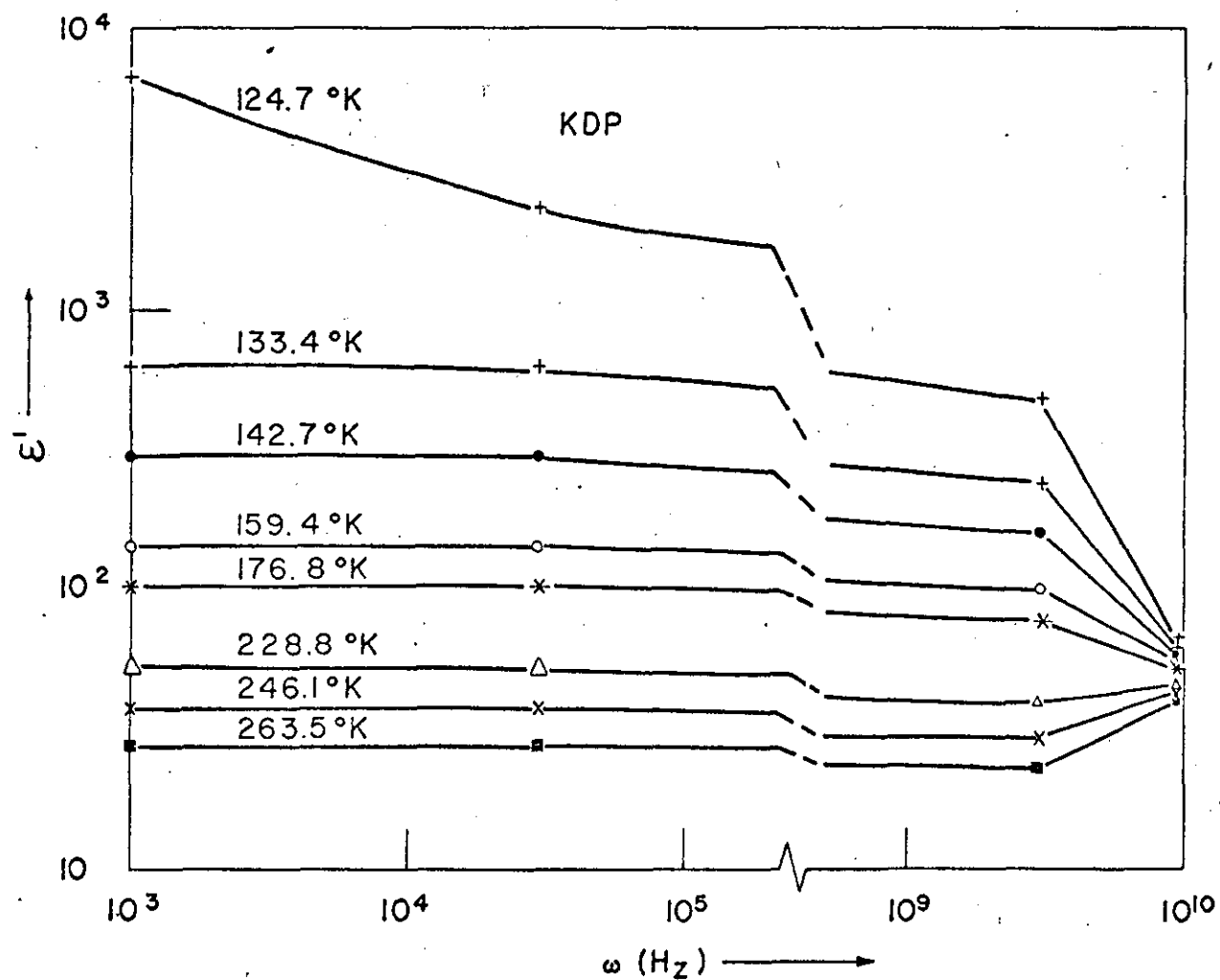


Figura VI.1: Dependência da constante dielétrica (parte real) com a frequência, para várias temperaturas, no KDP.

Sugestões para trabalhos futuros

Finalmente mencionaremos neste Capítulo algumas sugestões que nos surgiram decorrentes da realização deste trabalho. Algumas delas não puderam ser colocadas em prática tanto pelo fato de necessitarem para a sua realização, de outros tipos de equipamento como também pelo fato de serem sugestões que implicariam na realização talvez de uma outra tese.

1) Sugeríamos a realização de medidas da constante dielétrica no KDP através da técnica da microonda, pois estas medidas, realizadas por Pereverzeva e colaboradores (10), recentemente, não deixam claro o problema da ordem da transição de fase no KDP. Segundo os autores, a queda forte no valor da constante dielétrica na transição de fase é uma sugestão de que a transição de fase no KDP é do tipo de primeira ordem. Por outro lado, Reese e May (11) e Reese (12) realizaram medidas de alta resolução da capacidade térmica no cristal de KDP, bem próximas à temperatura de transição de fase, e mostraram que a capacidade térmica apresenta uma anomalia que é interpretada como uma transição de segunda ordem.

Assim, no sentido de se esclarecer este tipo de problema é que achamos que tanto a medida da constante dielétrica, na direção do eixo z como a da capacidade térmica devam ser realizadas com o máximo detalhe possível.

2) Um outro tipo de problema que poderia ser atacado imediatamente, seria o do estudo do modo central no KDP e do acoplamento do modo acústico com o modo superamortecido ótico, de mais baixa frequência através da técnica do espalhamento Brillouin.

Com este tipo de estudo poderíamos talvez esclarecer o que ocorre na região de baixa frequência, se há o acoplamento realmente entre estes dois modos, e assim poderia se tentar definir o tipo de acoplamento ou se o modo superamortecido, ótico, tem uma relaxação do tipo de Debye.

3) Medidas de polaritons, nos cristais do tipo do KDP poderiam ser realizadas para que possibilitassem o estudo da natureza do acoplamento existente entre o modo superamortecido de si

metria B_2 e o modo ótico $K-PO_4$ também de mesma simetria. Este acoplamento foi proposto teoricamente por Chaves, Katiyar e Porto (4) e poderia ser confirmado experimentalmente pelas medidas dos polaritons com a utilização de medidores que possibilitassem não só a contagem, por horas, como também a repetição do espalhamento.

4) Como sugestão final gostaria de propor uma extensão teórica na teoria de Mason no sentido de incluir o problema do tunelamento quântico, que não foi considerado por ele.

Referências bibliográficas

- 1 - Katiyar, R. S., Ryan, J. F., and Scott, J. F., Phys. Rev. B4 2635 (1971);
- 2 - Lowndes, R. P., Tornberg, N. E., and Leung, R. C., Phys. Rev. B10, 911 (1974);
- 3 - Lagakos, N., and Cummins, H. Z., Phys. Rev. Lett., 34, 883 (1975);
- 4 - Chaves, A., Katiyar, R. S. and Porto, S. P. S., Phys. Rev., B10, 3522 (1974);
- 5 - Chaves, A., comunicação privada;
- 6 - Barbosa, G. A., Tese de Doutorado;
- 7 - Mason, W. P., Phys. Rev. 72, 854 (1947);
- 8 - Andrade, P. R., Katiyar, R. S., and Porto, S. P. S., Ferroelectrics, 8, 637 (1974);
- 9 - Katiyar, R. S., Porto, S. P. S., em preparação;
- 10 - Pereverzeva, L. P., Poplavko, Yu, M. Petrov, V. M., Makavevs kaya, E. V., and Rez, I. S., Sov. Phys. Crystallogr., Vol. 18, 407, (1973);
- 11 - Reese, W., and May, L. F., Phys. Rev. 162, 510 (1967);
- 12 - Reese, W., Solid State Comm., 7, 969 (1969).