

ESTUDO DOS FONONS DIPOLARES NO
BaTiO₃ E NO CuCl POR ESPECTROS
COPIA RAMAN E INFRAVERMELHO.

JOSÉ ANTONIO SANJURJO

ORIENTADOR: Prof. Dr. RAM SHARAM KATIYAR

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

JUNHO DE 1980.

A Neusa
e Alicia

A presente Tese é dedicada a me
mória do Prof. Dr. SERGIO PEREI
RA DA SILVA PORTO, que a orien-
tou com grande interesse e entu-
siasmo, até a data de seu lamen-
tável falecimento.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Ram Sharam Katiyar, orientador desta Tese após o falecimento do Professor S. P. S. Porto, pelo estímulo constante e pelas valiosas sugestões durante o desenvolvimento do presente trabalho.

Ao Professor Enrique Silberman, da Universidade de Nashville (USA) pela sua ativa colaboração e participação na realização das experiências de infravermelho.

Ao Professor José Manuel Orza Segade, da Universidade Autonoma de Madrid pelas importantes sugestões e sua colaboração no estudo do CuCl .

Ao Professor Jorge Humberto Nicola, pelas importantes discussões e sugestões durante a realização das experiências de polaritons no seu laboratório.

A minha esposa por seu constante incentivo e pela correção do manuscrito final desta tese.

Ao Colega João de Deus Freire por sua valiosa ajuda nos trabalhos de computação.

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

Ao Centro de Tecnologia da Aeronáutica (CTA) por permitir o uso de alguns dos seus aparelhos utilizados no decurso das experiências.

E a todos aqueles (colegas, técnicos, etc) que, direta ou indiretamente, deram a sua contribuição para que este trabalho pudesse ser desenvolvido.

RESUMO

A dependência com a temperatura dos modos A_1 na fase tetragonal e F_{1u} na fase cúbica, de $BaTiO_3$, é estudada por medidas de refletividade e por espalhamento Raman de polaritons. Os espectros são analisados usando um modelo de modos acoplados para a função dielétrica e para a função resposta dos polaritons. Os resultados obtidos mostram excelente acordo entre ambos e com medidas de espalhamento Raman feitas por outros autores. Como resultado destes estudos é esclarecida a natureza das estruturas remanescentes na fase cúbica e na dispersão de polaritons a ângulos pequenos. O comportamento das frequências "quase-harmônicas" não segue o previsto pela teoria de Cochran. Em substituição, é proposto um modelo de "desordem" (CLG) que explica qualitativamente todas as anomalias apresentadas pelos fonons. Também é feita uma análise crítica dos trabalhos prévios no $BaTiO_3$.

O comportamento anômalo a baixas temperaturas, do fonon polar no $CuCl$ é estudado por refletividade no infravermelho. Um modelo teórico, em que a combinação de dois modos acústicos contribui em primeira ordem na função dielétrica, é utilizado na análise quantitativa dos espectros, obtendo-se um excelente ajuste para todas as temperaturas. As frequências obtidas desta análise, assim como o cálculo dos valores extrapolados da constante dielétrica, estão em concordância com medidas de espalhamento e de capacitância.

ABSTRACT

Temperature dependence of A_1 modes in tetragonal phase and F_{1u} modes in cubic phase of $BaTiO_3$ has been studied by infrared reflectivity and polariton measurements.

The spectra are analysed using coupled mode formalism for the dielectric function as well as for the polariton response function in Raman scattering. The computed results are in excellent agreement with the measured ones and compare well with the previous Raman measurements.

The unshifted scattering around 270cm^{-1} in angular variation of polaritons as well as its presence in cubic phase is explained. The temperature variation of the dipolar modes does not follow Cochran's soft mode theory. But a disorder model (CLG) explains the phonon anomalies qualitatively. A critical study of previous work on $BaTiO_3$ is presented.

The anomalous behaviour of dipolar phonons in $CuCl$ at lower temperatures has been studied by infrared reflectivity measurements. A theoretical model in which the combination of acoustic modes coupled with the optic mode, is used to fit the spectra obtaining a good agreement at all temperatures.

The frequencies and the extrapolated dielectric constant thus obtained compare well with the light scattering and capacitance measurements.

INDICE

	<u>Página</u>
<u>CAPÍTULO I</u>	
Introdução Geral	1
<u>CAPÍTULO II</u>	
Teoria da Interação da Luz com Polaritons e Fonons ..	5
II.1: Seção eficaz de espalhamento Raman para fonons e polaritons	5
II.2: Função resposta para polaritons e fonons acoplados	9
II.3: Função dielétrica para fonons acoplados	15
II.4: Determinação dos parâmetros	19
<u>CAPÍTULO III</u>	
Estudo dos fonons dipolares do BaTiO ₃ por espectroscopia Raman e Infravermelho	22
III.1: Introdução	22
III.2: Descrição do equipamento	29
III.3: Refletividade no infravermelho na fase tetragonal e cúbica	37
III.4: Dispersão de polaritons de simetria A ₁	59
III.5: Conclusões	76
<u>CAPÍTULO IV</u>	
Estudos das anomalias de fonons do CuCl por espectroscopia no Infravermelho	83

	<u>Página</u>
IV.1: Introdução	83
IV.2: Teoria de Hibridização e Resonância de Fermi	89
IV.3: Descrição do equipamento e resultados ex perimentais	93
IV.4: Conclusões	102
 <u>APENDICE A</u>	
Teorema de Flutuação-Dissipação. Resposta Linear e Suscetibilidade Generalizada	103
 <u>APENDICE B</u>	
Materiais Ferroelétricos e Teoria de Cochran ..	110
 <u>APENDICE C</u>	
Discussão elementar da Dispersão de Polaritons.	116
 <u>LISTA DE FIGURAS</u>	 124
 <u>LISTA DE TABELAS</u>	 130
 <u>REFERÊNCIAS</u>	 131

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO GERAL

O estudo da dinâmica de fonons em cristais ferroelétricos e iônicos, por espectroscopia infravermelho e Raman tem sido motivo de intenso estudo nos últimos vinte anos. Os estudos de espalhamento Raman em particular, tiveram forte impulso depois do desenvolvimento de fontes monocromáticas intensas (Lasers) na década dos anos 60, e como consequência da coerência espacial destas fontes, foi possível o estudo da dependência das excitações elementares (fonons, polaritons, etc) com o vetor de onda.

Os estudos de refletividade e absorção no infravermelho, foram revitalizados nos últimos anos como consequência da existência de espectrofotômetros versáteis de alta resolução (em particular, espectrômetros de transformada Fourier) que são tão sensíveis quanto as técnicas de Raman. Por outro lado os estudos de espectroscopia no infravermelho, são complementares a aqueles realizados por espalhamento Raman em cristais centro-simétricos, onde os modos ativos em Raman não o são em infravermelho.

Como a velocidade da luz é muito maior que a velocidade da propagação dos fonons, as leis de conservação da energia e do momento, limitam as medidas de espalhamento Raman e de infravermelho a vetores de onda das excitações no centro da primeira zona de Brillouin. A técnica de espalhamento i

inelástico de neutrons é nesse sentido, muito mais poderosa, pois permite estudar o comportamento dos fonons em toda a primeira zona de Brillouin, mas as técnicas de Raman e infravermelho são muito mais precisas para o estudo dos mesmos no centro da zona.

Os materiais ferroelétricos, apresentam nas transições de fase, anomalias na constante dielétrica. Como esta última está principalmente determinada pela contribuição dos fonons dipolares, o estudo destes fonons por espectroscopia Raman e infravermelho tem sido de fundamental importância para o estudo dos mecanismos responsáveis por tais transições.

A presente tese desenvolveu-se partindo da idéia inicial sugerida pelo Professor S. P. S. Porto, de estudar por espalhamento Raman de polaritons e por espectroscopia infravermelho a transição da fase tetragonal-cúbica do BaTiO_3 , assim como o estudo das anomalias de fonons no CuCl por espectroscopia infravermelho. -

O Capítulo II refere-se a teoria da seção eficaz de espalhamento e a teoria fenomenológica da função resposta, de fonons e polaritons acoplados. Também é calculada a função dielétrica com este modelo. Para esclarecer os estudos feitos por diferentes autores, esta teoria é relacionada com a teoria dinâmica geral de cristais anarmônicos.

No Capítulo III são apresentados os estudos feitos por espectroscopia infravermelho e dispersão de polaritons da transição de fase tetragonal-cúbica no BaTiO_3 . Da

do o caráter fortemente anarmônico deste cristal foi necessário utilizar a teoria desenvolvida no Capítulo II para a análise quantitativa dos espectros. É feito também uma revisão crítica da vasta bibliografia existente no tema, e como resultado das medidas realizadas, é proposto um modelo de "desordem" para as transições de fase do BaTiO_3 . -

No Capítulo IV são estudados os espectros de refletividade do CuCl em função da temperatura. As anomalias que aparecem nos espectros são levadas em conta quantitativamente pela utilização de uma teoria de acoplamento anarmônico do fonon com as combinações de dois fonons acústicos. Também é feita uma revisão crítica de trabalhos anteriores neste cristal. -

No Apêndice A são definidas certas propriedades matemáticas e físicas gerais das funções resposta para polaritons e fonons, que são utilizadas no decurso da tese.-

No Apêndice B é apresentado em forma breve, as propriedades físicas gerais dos cristais ferroelétricos, assim como uma revisão sucinta da teoria de Cochran dos modos "Soft", que são frequentemente citados no texto.

No Apêndice C é feito uma discussão elementar da dispersão de polaritons em cristais iônicos, com o objetivo de esclarecer os conceitos desenvolvidos no Capítulo II e utilizados no Capítulo III.

Alguns resultados destes estudos foram publicados ou serão enviados em breve para publicação de acordo com a seguinte relação:

1. "Measurement of the A_1 -Modes reflectivity of $BaTiO_3$ "
J. A. SANJURJO, S. P. S. Porto e E. Silberman, Solid State Commun. 30, 55 (1979)
2. "Temperature dependence of dipolar modes in ferroelectric $BaTiO_3$ by infrared studies"
J. A. SANJURJO, R. S. Katiyar e S. P. S. Porto, Phys. Rev. B, aceito para publicação.
3. "Temperature behavior of the anomalous TO fonon in $CuCl$ by infrared measurements"
J. A. SANJURJO, J. M. O. Segade e R. S. Katiyar. A ser submetido.
4. "Study of the tetragonal-Cubic phase transition of $BaTiO_3$ by polaritons measurements"
J. A. SANJURJO, R. S. Katiyar e J. H. Nicola. A ser submetido.

CAPITULO II

TEORIA DA INTERAÇÃO DA LUZ COM POLARITONS E FONONS

II.1. Seção eficaz de espalhamento Raman para fonons e polaritons.

Estudaremos neste ítem a interação de um sistema de fonons e polaritons com a radiação eletromagnética. Como a luz incidente utilizada em medidas de espalhamento Raman corresponde em geral ao espectro visível, e as frequências próprias de fonons e polaritons estão na região do infravermelho, a interação da radiação eletromagnética incidente se realiza indiretamente através do acoplamento não linear eletrons-fonons. Qualitativamente pode-se falar que a flutuação da susceptibilidade eletrônica está modulada pelo movimento dos íons. Como consequência desta modulação, aparecem bandas laterais $\omega_{\ell} - \omega$ (Stokes) e $\omega_{\ell} + \omega$ (Anti-Stokes), onde ω_{ℓ} corresponde a frequência do laser (luz incidente) e ω as frequências próprias dos fonons ou polaritons.

Seja $\vec{\Delta P}^{(e)}(\vec{r})$ a variação do momento dipolar eletrônico do cristal quando é produzida uma excitação elementar no meio. Este momento dipolar eletrônico tem duas contribuições: a primeira devido aos deslocamentos atômicos, e tem sua origem na dependência da susceptibilidade eletrônica com a posição relativa dos íons, e a segunda está associada a dependência desta susceptibilidade com o campo elétrico macroscópico. \underline{E} (este campo aparece só no caso de fonons polares). Esta segunda contribuição em cristais não centro-simétricos é em primeira ordem em \underline{E} .

A polarização eletrônica total pode-se escrever^{1,2}:

$$\Delta P_{\alpha}^{(e)} = (a_{\alpha\beta,\gamma}^{\nu} W_{\gamma}^{\nu} + b_{\alpha\beta,\gamma} \epsilon_{\gamma}^L) E_{\beta}^L \quad \text{II.1}$$

onde W_{γ}^{ν} é a componente γ da coordenada normal do fonon ν , \vec{E}^L é o campo elétrico da luz incidente; $a_{\alpha\beta,\gamma}^{\nu}$ é o tensor de susceptibilidades de deslocamentos atômicos (Tensor Raman) e $b_{\alpha\beta,\gamma}$ é o tensor eletro-óptico. Na expressão anterior utilizamos a convenção de soma de Einstein.

Consideremos agora a radiação emitida pelo dipolo oscilante na frequência Stokes ($\omega_s = \omega_l - \omega$) num ponto R suficiente - mente distante e orientado perpendicularmente a direção de $\vec{\Delta P}^{(e)}$. O valor médio do fluxo de potência por unidade de área é dado - por

$$I_s = \frac{V^2}{2\pi c^3 R^2} \int_{-\infty}^{+\infty} n_s \omega_s^4 \langle |\vec{\Delta P}^{(e)} \cdot \hat{e}_s|^2 \rangle_{\omega_s} d\omega_s \quad \text{II.2}$$

onde V é o volume associado com a polarização, n_s o índice de - refração na frequência ω_s e \hat{e}_s a polarização da luz espalhada. A expressão II.2 é o valor médio temporal do vetor de Poynting associado com o dipolo oscilante.

O fluxo médio temporal por unidade de área do feixe incidente é dado por:

$$I_l = \frac{cn_l}{2\pi} |\vec{E}^L|^2 \quad \text{II.3}$$

A seção eficaz total de espalhamento é a energia re- movida do feixe incidente por unidade de tempo dividido pelo - fluxo de potência do feixe incidente:

$$\sigma = \frac{\omega_\ell}{\omega_s I_\ell} \int_{4\pi} I_s R^2 d\Omega \quad \text{II.4}$$

o fator ω_ℓ/ω_s leva em conta que cada quantum $h\omega_\ell$ removido do feixe incidente gera um quantum de menor energia $h\omega_s$.

Usando II.2, II.3 e II.4 obtemos a seção eficaz diferencial de espalhamento:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega_s} = (n_s \omega_s^3 \omega_\ell V^2) \cdot \frac{\langle |\vec{\Delta P}^{(e)} \cdot \hat{e}_s|^2 \rangle_{\omega_s}}{n_e c^4 |E^L|^2} \quad \text{II.5}$$

O fator em parenteses em II.5 pode ser considerado uma constante uma vez escolhida a frequência de trabalho do laser, devido a dependência desprezível de ω_s com a frequência ($\omega_\ell \gg \omega$); portanto a seção eficaz tem o mesmo espectro em frequências que a polarização Raman $\vec{\Delta P}^{(e)}$.

A seção eficaz diferencial para um volume V de cristal é obtida substituindo a expressão da polarização II.1 em II.5:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega_s} = \frac{n_s V^2 \omega_s^3 \omega_\ell}{n_e c^4} \cdot \langle |\hat{e}_\alpha^s \hat{e}_\beta^l (a_{\alpha\beta,\gamma}^v W_\gamma^v + b_{\alpha\beta,\gamma} \epsilon_\gamma) |^2 \rangle_{\omega_s} \quad \text{II.6}$$

Como veremos no próximo item o campo \vec{E} associado as excitações pode ser relacionado as coordenadas dos modos \vec{W}^γ .

$$\epsilon_\gamma = \frac{1}{V} T_{\gamma j} Q_v W_j^v \quad \text{II.7}$$

onde $T_{\gamma j}$ é um tensor simétrico e $\{Q_v\}$ são as cargas efetivas

dos modos.

Desenvolvendo a expressão entre "bra-kets" e usando a relação II.7 obtém-se:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega_s} = A \times \hat{e}_\alpha^s \hat{e}_\beta^l \hat{e}_\alpha^s \hat{e}_\beta^l (a_{\alpha'\beta'\gamma'}^{v'} + \frac{b_{\alpha'\beta'j'}}{V} Q_{v'} T_{\gamma'j'}) \times$$

$$\times (a_{\alpha\beta\gamma}^v + \frac{b_{\alpha\beta j}}{V} Q_v T_{\gamma j}) \langle W_\gamma^v W_{\gamma'}^{v'} \rangle_\omega$$

II.8

onde colocamos os fatores fora dos "bra-ket" dentro de uma única constante.

Nos próximos capítulos vamos aplicar a expressão II.8 no estudo dos polaritons de simetria A_1 na fase tetragonal do $BaTiO_3$, e nesse caso:

$$\vec{P} \parallel \vec{W} \parallel \hat{z}, \quad b_{zz,z} = b \quad \text{e} \quad a_{zz,z}^v = a^v$$

e a expressão II.8 se simplifica consideravelmente:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega_s} = A \times (n(\omega)+1) \times (a^{v'} + 4\pi \frac{b}{V} \frac{Q_{v'}}{(\frac{qc}{\omega})^2 - \epsilon_\infty}) \cdot (a^v + \frac{4\pi b}{V} \frac{Q_v}{(\frac{qc}{\omega})^2 - \epsilon_\infty}) \times$$

$$\times \text{Im } G_{vv'}(q, \omega)$$

II.9

onde utilizamos o teorema de flutuação dissipação (ver Apêndice A) que relaciona a função de resposta linear (Função de Green) como a correlação em frequência das coordenadas dos fonons.

$$\langle W^{\nu} W^{\nu'} \rangle_{\omega} = [n(\omega) + 1] \text{Im } G_{\nu\nu'}(q, \omega).$$

$$e \quad T_{zz} = \frac{4\pi}{\left(\frac{qc}{\omega}\right)^2 - \epsilon_{\infty}} \quad \text{II.10}$$

como veremos no próximo ítem. A expressão II.9 é equivalente a obtida por Benson e Mills⁽³⁾ e similar a obtida por Chaves et al⁽⁴⁾, mas estes últimos autores não consideraram a contribuição eletro-óptica ao tensor Raman.

II. Função resposta para polaritons e fonons acoplados

A possibilidade de acoplamento entre fonons via interações anarmônicas, foi sugerido pela primeira vez por Barker e Hopfield⁽⁵⁾ aplicando-o ao ajuste da refletividade infravermelho dos modos E no BaTiO₃, SrTiO₃ e KTaO₃. Maradudin e Ipatova⁽⁶⁾ demonstraram que a existência de termos não diagonais da matriz de "self-energy" na função de Green, resulta no acoplamento de modos da mesma simetria. Este conceito foi aplicado por Benson e Mills⁽³⁾ para ajustar os dois primeiros polaritons de simetria A₁ no BaTiO₃. Posteriormente, o acoplamento fonon-fonon em espalhamento Raman, Brillouin e de neutrons foi observado em um número grande sistemas⁽⁷⁻¹⁰⁾.

Consideremos que nosso cristal tenha 3MN modos ópticos de vibração, com M células unitárias e N+1 átomos por célula. Como estamos interessados no espalhamento Raman e na absorção infravermelho só consideraremos modos do centro da zona de Brillouin (q⁰), isto é, 3N modos óticos. Vamos considerar também, cristais com simetria maior que ortorrômbica onde o tensor dielétrico é diagonal, e só os modos polares que tem contribui-

ção na constante dielétrica e na dispersão de polaritons.

A resposta linear da coordenada normal \vec{W}^{ν} a uma força generalizada \vec{F}^{ν} é descrita pela equação de movimento fenomenológica^{4,5}:

$$M_{\nu} (\dot{\vec{W}}_j^{\nu} + \gamma_{\nu} \dot{\vec{W}}_j^{\nu} + \omega_{\nu}^2 \vec{W}_j^{\nu}) + \sum_{\mu \neq \nu}^p (M_{\nu} M_{\mu})^{1/2} (\gamma_{\nu\mu} \dot{\vec{W}}_j^{\mu} + \omega_{\nu\mu}^2 \vec{W}_j^{\mu}) - z_{\nu} E_j = F_j^{\nu} \quad \text{II.11}$$

Nesta equação z_{ν} é a carga efetiva do modo ν , \vec{E} é o campo elétrico total macroscópico (as correções por campo local são incluídas nas cargas efetivas), j indica a direção de polarização do modo, e no segundo termo da equação fica implícito que só modos da mesma simetria estão acoplados⁽⁶⁾.

O acoplamento não linear com os modos eletrônicos não é levado em conta na equação II.11, pois, seu efeito é desprezível para frequências no infravermelho. Porém este efeito é muito importante na teoria do efeito Raman, isto é discutido por Barker e Loudon⁽²⁾, e é levado em conta por nós através da expressão fenomenológica da polarização não linear eletrônica no ítem II.1.

Com a transformação:

$$\vec{X}^{\nu} = M_{\nu}^{1/2} \vec{W}^{\nu}, \quad Q_{\nu} = M_{\nu}^{-1/2} z_{\nu}, \quad \vec{f}^{\nu} = M_{\nu}^{-1/2} \vec{F}^{\nu} \quad \text{II.12}$$

que deixa invariante a polarização iônica:

$$\sum z_{\nu} \vec{W}^{\nu} = \sum Q_{\nu} \vec{X}^{\nu}$$

a equação de movimento se transforma:

$$\ddot{X}_j^v + \gamma_{vj} \dot{X}_j^v + \omega_{vj}^2 X_j^v + \sum_{\mu \neq v}^p (\gamma_{v\mu} \dot{X}_j^\mu + \omega_{v\mu}^2 X_j^\mu) - Q_v E_j = f_j^v \quad \text{II.13}$$

Consideremos agora a resposta monocromática do sistema:

$$\dot{f}^v(t) = \dot{f}^v(\omega, \bar{q}) \exp [i(\bar{q} \cdot \bar{r} - \omega t)]$$

$$\dot{X}^v(t) = \dot{X}^v(\omega, \bar{q}) \exp [i(\bar{q} \cdot \bar{r} - \omega t)] \quad \text{II.14}$$

$$\vec{E}(t) = \vec{E}(\omega, \bar{q}) \exp [i(\bar{q} \cdot \bar{r} - \omega t)]$$

Substituindo II.14 em II.13 obtemos:

$$\sum_{\mu} (-\omega^2 \delta_{v\mu} - i\omega \gamma_{v\mu} + \omega_{v\mu}^2) X_j^\mu(\omega, \bar{q}) - Q_v E_j(\omega, \bar{q}) = f_j^v(\omega, \bar{q}) \quad \text{II.15}$$

Nesta expressão adotamos como convenção $\gamma_{vv} = \gamma_v$ e $\omega_{vv} = \omega_v$.

Para resolver II.15 precisamos relacionar o campo elétrico \vec{E} com as coordenadas dos fonons; para tal fim devemos resolver simultaneamente esta equação com as equações de Maxwell:

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad \text{II.16}$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad \text{II.17}$$

$$\vec{D} = \vec{E} + 4\pi \vec{P} = \vec{E} + 4\pi \chi_\infty \vec{E} + \frac{4\pi}{V} \sum_{\mu} Q_{\mu} \vec{X}^{\mu} \quad \text{II.18}$$

onde χ_∞ é a suscetibilidade eletrônica considerada constante - nas frequências características dos fonons. Tomando $\vec{B} = \vec{H}$ (aproximação válida para cristais não-magnéticos) e combinando II.16, II.17 e II.18 obtemos:

$$- \vec{q}(\vec{q} \cdot \vec{E}) + q^2 \vec{E} = \frac{\omega^2}{c^2} (\epsilon_\infty \vec{E} + \frac{4\pi}{V} \sum_{\mu} Q_{\mu} \vec{X}^{\mu}) \quad \text{II.19}$$

onde definimos: $\epsilon_\infty = 1 + 4\pi\chi_\infty$.

Esta equação expressa em componentes cartesianas utilizando a convenção de Einstein e considerando a polarização dos fonons na direção \hat{e} é:

$$- q_i q_j E_j + E_i (q^2 - \epsilon_\infty \frac{\omega^2}{c^2}) = \frac{4\pi}{V} \frac{\omega^2}{c^2} \sum_{\mu} \hat{e}_i \cdot \hat{e} X^{\mu} Q_{\mu} \quad \text{II.20}$$

Como não estamos interessados na dispersão oblíqua, consideremos que a excitação se propaga numa direção cristalográfica definida tendo caráter longitudinal ou transversal.

No caso transversal $\vec{q} \cdot \vec{E} = 0$ e II.20 se transforma:

$$E_i = \frac{4\pi}{V} \frac{1}{(\frac{cq}{\omega})^2 - \epsilon_\infty} \sum_{\mu} \hat{e}_i \cdot \hat{e} X^{\mu} Q_{\mu} \quad \text{II.21}$$

Nesta última expressão vemos que para $q \gg \frac{\omega}{c}$ $E_i \rightarrow 0$, isto é, para vetores de onda grandes comparados com a frequência, as excitações transversais não tem campo elétrico associado (fonons puros).

No caso longitudinal $\vec{q} \parallel \vec{E}$ obtemos

$$E_i = - \frac{4\pi}{V \epsilon_\infty} \sum_{\mu} \hat{e}_i \cdot \hat{e} X^{\mu} Q_{\mu} \quad \text{II.22}$$

expressão que não depende do vetor de onda \vec{q} e corresponde a

$$\vec{E} = -4\pi\vec{P}$$

ou

$$\vec{D} = \vec{E} + 4\pi\vec{P} = 0 \quad \text{II.23}$$

e usando $\vec{D} = \epsilon(\omega)\vec{E}$, então:

$$\epsilon(\omega) = 0 \quad \text{II.24}$$

isto é, os modos longitudinais ocorrem nos zeros da função dielétrica.

Considerando os modos polarizados na direção \hat{i} , a expressão II.21 se transforma:

$$E_i = \frac{4\pi}{V} \frac{1}{\left(\frac{cq}{\omega}\right)^2 - \epsilon_\infty} \sum_\mu X_i^\mu Q_\mu \quad \text{II.25}$$

vemos que a expressão II.10 do ítem anterior (II.1)

$$T_{zz} = \frac{4\pi}{\left(\frac{cq}{\omega}\right)^2 - \epsilon_\infty}$$

é obtida da expressão II.25 colocando $i = z$.

Das considerações anteriores vemos que só excitações transversais tem dispersão com o vetor de onda \vec{q} , e em consequência os polaritons são excitações transversais. Vemos também da expressão II.21 que os polaritons da mesma simetria, portanto da mesma polarização, são acoplados pelo campo elétrico.

Substituindo II.25 em II.15 obtemos.

$$\sum_{\mu} (-\omega^2 \delta_{\nu\mu} - i\omega\gamma_{\nu\mu} + \omega_{\nu\mu}^2 - \frac{4\pi}{V} \frac{Q_{\mu}Q_{\nu}}{(\frac{cq}{\omega})^2 - \epsilon_{\infty}}) X_j^{\mu} = f_j^{\nu}(\omega, \vec{q}) \quad \text{II.26}$$

De onde obtemos

$$X_j^{\nu}(\omega, \vec{q}) = \sum_{\mu} G_{\nu\mu}(\omega, \vec{q}) f_j^{\mu}(\omega, \vec{q}) \quad \text{II.27}$$

Com

$$G_{\nu\mu}^{-1}(\omega, \vec{q}) = -\omega^2 \delta_{\nu\mu} - i\omega\gamma_{\nu\mu} + \omega_{\nu\mu}^2 - \frac{4\pi}{V} \frac{Q_{\mu}Q_{\nu}}{(\frac{cq}{\omega})^2 - \epsilon_{\infty}} \quad \text{II.28}$$

A matriz $\overleftrightarrow{G}(\omega, \vec{q})$ é a função resposta (função de Green) para fonons e polariton acoplados propagando-se em direções cristalográficas definidas.

Esta expressão obtida em forma fenomenológica é equivalente a dada por Benson e Mills⁽³⁾ com uma parametrização apropriada da auto-energia (Self-energy) como vai ser visto no próximo item. A equação II.28 pode-se escrever:

$$G_{\nu\mu}^{-1}(\omega, \vec{q}) = G_{\nu\mu}^{-1}(\omega, \infty) + \pi_{\nu\mu}^{(pol)}(\omega, \vec{q}) \quad \text{II.29}$$

$$\text{com } \pi_{\nu\mu}^{(pol)}(\omega, \vec{q}) = - \frac{4\pi}{V} \frac{Q_{\mu}Q_{\nu}}{(\frac{cq}{\omega})^2 - \epsilon_{\infty}}$$

O acoplamento eletromagnético das excitações está contido totalmente em $\pi^{(pol)}$, sendo este termo responsável pela dispersão de polaritons.

No caso $q \gg \omega/c$

$$\pi^{(pol)}(\omega, \vec{q}) \sim 0 \quad \text{e} \quad \overleftrightarrow{G}^{-1}(\omega, \vec{q}) \approx \overleftrightarrow{G}^{-1}(\omega, \infty) \quad \text{II.30}$$

Neste limite a função resposta é independente do ve tor de onda e corresponde ao caso de espalhamento Raman a 90° e 180° , e também para espalhamento frontal (forward scattering) a ângulos grandes. No próximo parágrafo veremos que a expressão - II.30 é idêntica a função resposta dielétrica. No Apêndice - C é feita uma discussão simplificada da dispersão de polaritons - em cristais iônicos.

II.3. Função dielétrica para fonons acoplados.

Para avaliar a função resposta dielétrica seguimos - um procedimento análogo em II.2, mas considerando o campo total macroscópico no cristal como estímulo, sendo a polarização a - resposta do meio.

Considerando só as direções principais no tensor die - létrico, podemos escrever:

$$P_j = \chi_j E_j \quad \text{II.31}$$

onde χ_j é a suscetibilidade dielétrica para a polarização do - campo na direção j .

Similarmente a II.13 podemos escrever:

$$\ddot{X}_j^v + \gamma_v \dot{X}_j^v + \omega_v^2 X_j^v + \sum_{\mu \neq v}^P (\gamma_{v\mu} \dot{X}_j^\mu + \omega_{v\mu}^2 X_j^\mu) = Q_v E_j^T \quad \text{II.32}$$

onde X_j^v corresponde a coordenada normal do fonon v polarizado - na direção j , γ_v ao coeficiente de amortecimento do mesmo fonon e ω_v a frequência própria do mesmo; $\gamma_{v\mu}$ e $\omega_{v\mu}$ são os parâmetros de interação do modo v com o modo μ ; Q_v é a carga efetiva do mo

do e E_j^T a componente do campo total macroscópico na direção j .

A solução da equação II.32 em componentes monocromáticas:

$$\sum_{\mu} (-\omega^2 \delta_{\nu\mu} - i\omega\gamma_{\nu\mu} + \omega_{\nu\mu}^2) X_j^{\mu} = Q_{\nu} E_j^T \quad \text{II.33}$$

Podemos escrever então para as coordenadas normais:

$$X_j^{\nu} = \sum_{\mu} G_{\nu\mu} Q_{\mu} E_j^T \quad \text{II.34}$$

e usando a definição da polarização:

$$P_j = \chi_{\infty j} E_j^T + \sum_{\nu} Q_{\nu} X_j^{\nu} \quad \text{II.35}$$

obtemos combinando II.34 e II.35 e II.31:

$$\chi_j(\omega) = \chi_{\infty j} + \sum_{\nu\mu} G_{\nu\mu} Q_{\mu} Q_{\nu} \quad \text{II.36}$$

ou utilizando uma notação compacta:

$$\chi_j(\omega) = \chi_{\infty j} + \vec{Q}^{\dagger} \vec{G}(\omega) \vec{Q} \quad \text{II.37}$$

Da equação II.33 obtemos a expressão da inversa da função de resposta matricial:

$$G_{\nu\mu}^{-1}(\omega) = -\omega^2 \delta_{\nu\mu} - i\omega\gamma_{\nu\mu} + \omega_{\nu\mu}^2 \quad \text{II.38}$$

Comparando esta expressão com a obtida no item anterior (II.30), vemos que a função resposta dielétrica é idênti-

ca a função resposta para fonons e polaritons a ângulos grandes.

Da relação:

$$\epsilon = 1 + 4\pi\chi \quad \text{II.39}$$

Podemos escrever em forma compacta a função dielétrica:

$$\epsilon_j(\omega) = \epsilon_{\omega j} + \vec{Q}^{*\dagger} \overleftrightarrow{G} \vec{Q}^* \quad \text{II.40}$$

onde redefinimos as cargas como:

$$\vec{Q}^* = (4\pi)^{1/2} \vec{Q} \quad \text{II.41}$$

Neste ponto, é importante relacionar a teoria fenomenológica adotada aqui com a teoria dinâmica geral de cristais anarmônicos.

A partir da equação de movimento dos operadores correspondentes às coordenadas normais dos fonons, as equações de Dyson para as funções de Green retardadas podem ser escritas⁽¹¹⁾:

$$g_{ik} = g_{ik}^{(d)} - \sum_{\ell \neq m} g_{i\ell}^{(d)} \pi_{\ell m}^{(nd)} g_{mk} \quad \text{II.42}$$

ou em forma equivalente para as funções inversas

$$\overleftrightarrow{g}^{-1} = \overleftrightarrow{g}^{(d)-1} + \overleftrightarrow{\pi}^{(nd)}$$

onde $\overleftrightarrow{\pi}^{(nd)}$ é a parte não-diagonal da matriz de auto-energia (Self-energy), e $\overleftrightarrow{g}^{(d)}$ é a solução das equações de Dyson contendo só a parte diagonal das auto-energias:

$$g_{ik}^{(d)} = g_i \delta_{ik}$$

$$\text{com } g_i = \frac{2\omega_i}{\omega_i^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_i} \quad \text{II.44}$$

Nesta última expressão consideramos a parte real da matriz de auto-energia independente da frequência $\Delta_{ii}(\omega) \approx \Delta_{ii}$ e este valor é absorvido na frequência própria, do fonon \underline{i} , renormalizando-a a um novo valor ω_i . A parte imaginária dos termos - diagonais da auto-energia se consideram proporcionais a frequência $\gamma_{ii}(\omega) \approx \omega\gamma_{ii}$, dando uma largura finita constante para o modo \underline{i} . Esta aproximação corresponde às lorentzianas típicas no estudo de espalhamento Raman e infravermelho quando não existe acoplamento entre fonons. A seguir veremos que o acoplamento entre fonons produz uma dependência da largura de linha ressonante - nas frequências próprias dos mesmos.

A equação II.42 corresponde a II.38 com a seguinte parametrização das componentes não-diagonais da auto-energia:

$$\pi_{ik}^{(nd)}(\omega) = \Delta_{ik}(\omega) - i\Gamma_{ik}(\omega) \quad \text{II.45}$$

Com a aproximação:

$$\Delta_{ik}(\omega) = (4\omega_i\omega_k)^{-1/2} \omega_{ik}^2, \quad \Gamma_{ik}(\omega) = \omega(4\omega_i\omega_k)^{-1/2} \gamma_{ik}$$

$$e \quad \text{II.46}$$

$$G_{ik}(\omega) = (4\omega_i\omega_k)^{-1/2} g_{ik}(\omega)$$

Esta aproximação corresponde a forma mais simples de

acoplamento linear, onde Δ_{ik} corresponde a uma "força" de interação elástica entre os modos e γ_{ik} é uma dissipação de energia dependente da velocidade através do mecanismo de interação, levando em conta que as partes real e imaginária da auto-energia estão legadas pelas relações de Kramer-Krönig, sendo funções pares e ímpares respectivamente da frequência (ver Apêndice A). As aproximações II.46 correspondem no primeiro termo do desenvolvimento em série da auto-energia em potências de ω .

A análise anterior vale para a função resposta de polaritos derivada no parágrafo II.2, devendo adicionar na auto-energia o termo correspondente ao acoplamento eletromagnético:

$$\pi_{\nu\mu}^{(pol)}(\omega, \bar{q}) = - \frac{4\pi}{V} \frac{Q_\mu Q_\nu}{\left(\frac{cq}{\omega}\right)^2 - \epsilon_\infty}$$

É importante ressaltar que a teoria fenomenológica adotada aqui, corresponde a uma aproximação forte da dependência da auto-energia com a frequência e portanto sua aplicabilidade é limitada por esta aproximação; mas o conhecimento da dependência com a frequência de $\pi(\omega)$ implica num cálculo usando a anarmonicidade de terceira e quarta ordem, assim como das curvas de dispersão de fonons na primeira zona de Brillouin, tais círculos só foram feitos em cristais cúbicos. Benson e Mills⁽³⁾ partem da teoria geral anarmônica, mas nos cálculos utilizam a parametrização II.46.

II.4. Determinação dos parâmetros.

As funções resposta II.38 pode ser escrita:

$$\overleftrightarrow{G}^{-1}(\omega, \omega) = \overleftrightarrow{\Omega}^2 - \omega^2 \overleftrightarrow{I} - i\omega \overleftrightarrow{\Gamma} \quad \text{II.47}$$

com

$$\overleftrightarrow{\Omega}^2 = \omega_{ij}^2, \quad \overleftrightarrow{I} = \delta_{ij} \quad \text{e} \quad \overleftrightarrow{\Gamma} = \gamma_{ij}$$

Dado o caráter hermitiano da função resposta, as matrizes de "fonons" ($\overleftrightarrow{\Omega}^2$) e de amortecimentos ($\overleftrightarrow{\Gamma}$) são simétricas, portanto para p modos temos $2p^2$ parâmetros, mais p parâmetros correspondentes as cargas dos fonons na função dielétrica. Por exemplo, para os modos A_1 do BaTiO_3 temos $p=3$ e portanto temos 18 parâmetros mais as três cargas efetivas dos fonons. Este número pode ser reduzido não considerando o acoplamento entre os modos de frequência menor e maior, levando em consideração que existe uma transformação unitária que diagonaliza a matriz de "forças" $\overleftrightarrow{\Omega}^2 = \omega_i^2 \delta_{ij}$ (Acoplamento imaginário), ou a matriz de amortecimentos $\overleftrightarrow{\Gamma}_{ij} = \gamma_i \delta_{ij}$ (Acoplamento real)^{4,5,10}.

Seja U uma matriz unitária tal que:

$$\overleftrightarrow{U} \overleftrightarrow{\Omega}^2 \overleftrightarrow{U}^\dagger = \overleftrightarrow{\Omega}'^2 = \omega_i^2 \delta_{ij},$$

$$\overleftrightarrow{G}'(\omega, \omega) = \overleftrightarrow{U} \overleftrightarrow{G}(\omega, \omega) \overleftrightarrow{U}^\dagger \quad \text{II.48}$$

$$\text{e} \quad \overleftrightarrow{Q}' = U \overleftrightarrow{Q}$$

Com esta transformação:

$$\epsilon' = \epsilon_{\infty} + \vec{Q}'^{\dagger} \vec{G}' \vec{Q}' = \epsilon_{\infty} + \vec{Q}'^{\dagger} U^{\dagger} U \vec{G}' U^{\dagger} U \vec{Q}'$$

e sabendo que $U^{\dagger}U = UU^{\dagger} = I$, obtemos

$$\epsilon' = \epsilon$$

Vemos que esta transformação deixa a função dielétrica invariante, e do ponto de vista "físico" os modelos de acoplamento real ou imaginário deve dar o mesmo resultado para o ajuste da refletividade no infravermelho.

Voltando ao nosso exemplo dos 3 modos A_1 vemos que o número de parâmetros fica reduzido a 11, levando em conta que o valor de ϵ_{∞} é obtido de resultados experimentais.

A equivalência dos dois modelos de acoplamento não é um resultado geral como foi demonstrado por Katiyar et al⁽¹⁰⁾, analisando o comportamento da largura de linha do fonon de simetria B_2 no KDA. Isto se explica pelo fato de que para modos que são simultaneamente ativos em Raman e infravermelho, os parâmetros ficam totalmente determinados a partir das medidas de uma das duas técnicas (Raman ou infravermelho), dada a equivalência das funções resposta II.28 e II.38, mas não foi encontrado nenhum fundamento teórico para a escolha a priori do modelo a utilizar. Os dois modelos serão aplicados por nós para o estudo da refletividade e dos polaritons de simetria A_1 no $BaTiO_3$ no próximo capítulo.

CAPÍTULO III

ESTUDO DOS FONONS DIPOLARES DO BaTiO_3 POR ESPECTROSCOPIA RAMAN E INFRAVERMELHO.

III.1 Introdução

Neste capítulo discutiremos a refletividade no infravermelho e os espectros Raman dos polaritons do BaTiO_3 na fase tetragonal e cúbica. Estes estudos dão uma informação importante da dinâmica de redes do cristal no centro da primeira zona de Brillouin, e é utilizada para testar a validade da teoria de Cochran (Apendice-B) que relaciona as transições de fase ferroelétricas com a instabilidade de alguns modos ópticos dipolares do cristal ("Soft" fonons).

O BaTiO_3 possui quatro fases cristalinas: cúbica, tetragonal, ortorombica e romboédrica. Na fase cúbica, com simetria de ponto O_h , o cristal tem estrutura da perovskita ideal mostrada na Figura 1. A transição de fase cúbica-tetragonal ocorre entre 120°C e 135°C dependendo do cristal (Impurezas, história, etc.); A célula unitária tetragonal resulta de uma distorção da célula cúbica onde a simetria de reflexão ao longo de um dos eixos $[100]$ é removida (eixo c). Portanto, nesta fase, o cristal é uniaxial com simetria de ponto C_{4v} . As outras transições de fase, tetragonal-ortorombica e ortorombica-romboédrica, ocorrem em aproximadamente -5°C e -90°C respectivamente.

O BaTiO_3 tem 5 átomos por célula unitária e em conse

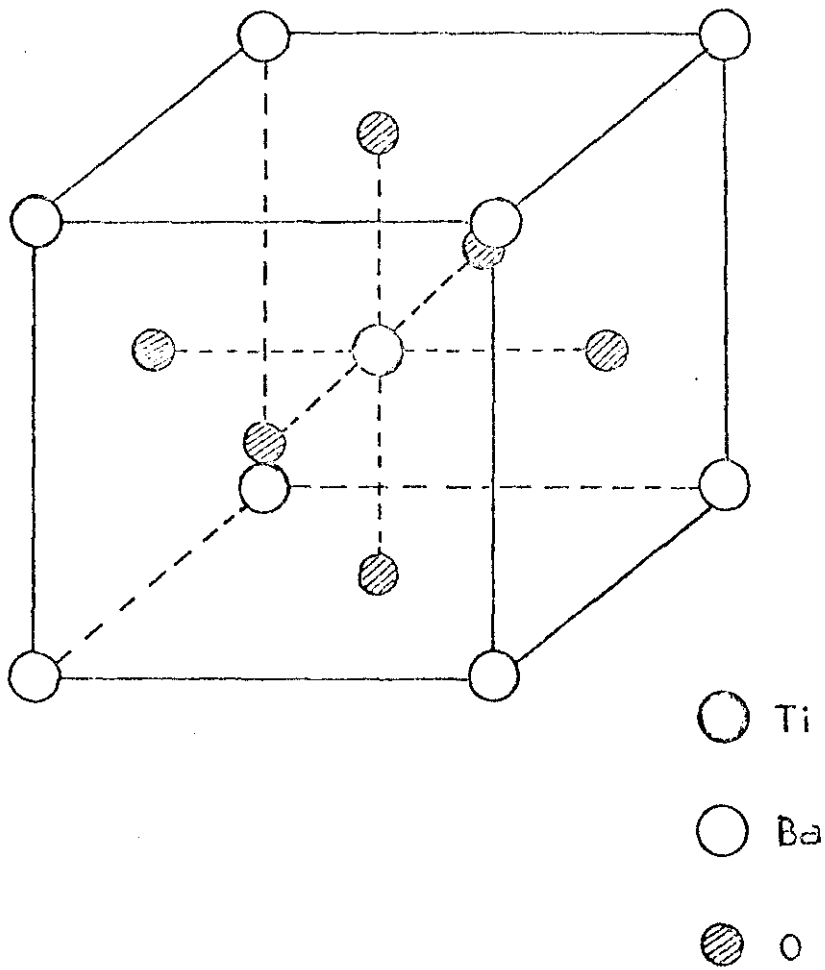


FIGURA 1

quência possui 15 graus de liberdade vibracionais correspondente a modos do centro da zona de Brillouin, sendo tres modos - acústicos e os 12 restantes, modos ópticos.

As vibrações de rede com vetor da onda $q = 0$ transformam-se como as representações irredutíveis do grupo de ponto, e foi demonstrado por Last⁽¹²⁾ e Silverman e Koster⁽¹³⁾ que os modos vibracionais de uma perovskita ideal se transformam como as representações irredutíveis:

$$4 F_{1u} + F_{2u} \quad \text{III-1}$$

Um dos modos F_{1u} corresponde a um modo acústico e os tres restantes correspondem a modos ópticos. Um destes últimos modos pode ser descrito qualitativamente como uma vibração do íon de Ba em fase contrária ao do grupo TiO_3 ; os outros dois - modos de simetria F_{1u} ópticos correspondem a vibrações internas do grupo TiO_3 , sendo que uma delas, a chamada vibração - "Stretching", é considerada como o modo "Soft" ferroelétrico⁽¹⁴⁾. O modo F_{2u} é inativo em infravermelho e Raman e os modos F_{1u} são ativos no infravermelho e inativos Raman. Na fase tetragonal (C_{4v}) os modos ópticos se desdobram de acordo com a seguinte regra:

$$3 F_{1u} \rightarrow 3A_1(z) + 3E(x,y)$$

$$F_{2u} \rightarrow B_1 + E(x,y) \quad \text{III-2}$$

onde as letras entre parentesis indicam as direções de polarização dos fonons. Em consequência, para direções de polarização ao longo dos eixos principais (x,y,z//ĉ) os fonons possuem simetria pura dada por III-2. O tensor dielétrico fica definido por dois componentes diagonais:

$$\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = \epsilon_a$$

$$\epsilon_{zz} = \epsilon_c$$

III-3

e os tensores Raman correspondentes dos diferentes modos possuem as seguintes componentes

$$A_1(z) = \begin{pmatrix} a_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & a_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & a_{zz} \end{pmatrix}, \quad a_{xx} = a_{yy} \quad \text{III.4}$$

$$B_1 = \begin{pmatrix} b_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & b_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad b_{xx} = b_{yy} \quad \text{III.5}$$

$$E(x) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & e_{xz} \\ 0 & 0 & 0 \\ e_{xz} & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad E(y) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e_{yz} \\ 0 & e_{yz} & 0 \end{pmatrix} \quad \text{III-6}$$

O modo B_1 é só ativo Raman, e os tres modos A_1 e E provenientes dos modos F_{1u} são ativos tanto Raman como infravermelho.

Os primeiros estudos dos modos ópticos no $BaTiO_3$ foram feitos por absorção e refletividade no infravermelho. Last¹² estudou os espectros de absorção e refletividade na região de $300\text{cm}^{-1} - 1000\text{cm}^{-1}$ nas quatro fases ferroelétricas - observando o desdobramento do modo $F_{1u} \approx 500\text{cm}^{-1}$ na fase cúbica, em dois modos A_1 e E em aproximadamente 520cm^{-1} e 480cm^{-1} respectivamente. Spitzer et al¹⁵. foi o primeiro a postular a existência de um modo E sobre-amortecido a partir das medidas de refletividade a temperatura ambiente, não encontramos diferença entre os dois componentes do tensor dielétrico (\vec{E}/\vec{c} modos A_1 e $\vec{E} \perp \vec{c}$ modos E). O ajuste feito por estes autores com um modelo de dispersão clássica, foi melhorado posteriormente por Barker e Hopfield⁵, acoplando os dois modos E de frequências maior. Ballantyne¹⁶, usando um espectrômetro na região sub-milimétrica, estudou o comportamento da refletividade dos modos sobre-amortecidos E (fase tetragonal) e F_{1u} (fase cúbica) em função da temperatura. Barker¹⁷, usando uma função lorentziana para o modo "soft", ajustou os dados de refletividade de Ballantyne¹⁶, mas o comportamento "soft" não foi demonstrado, dada a incerteza das medidas na região de baixa frequência.

Shirane et al⁽¹⁸⁾ estudaram por espalhamento de neutrons o modo TO de menor frequência na fase cúbica na região de $430^\circ\text{C} - 230^\circ\text{C}$, mas esta última temperatura está ainda muito longe da temperatura critica para comprovar o comportamento "Soft" deste modo.

O modo E sobre-amortecido foi estudado usando espec-

troscopia Raman por Pinczuk et al.⁽¹⁹⁾ e DiDomenico et al.⁽²⁰⁾, encontrando estes autores, um valor de aproximadamente 35cm^{-1} para a frequência deste modo.

Scalabrin et al.⁽²¹⁾ estudou a dependência com a temperatura do modo E sobre-amortecido encontrando: a) Existe grande discrepância entre o valor medido da constante dielétrica no plano a-b e a obtida pela relação de Liddane-Sachs-Teller (LST) usando os dados de Raman; b) A largura de linha deste modo cresce linearmente com a temperatura. Estes resultados foram obtidos usando um modelo de oscilador harmônico amortecido, obtendo-se um "resultado único", contrário ao sugerido por Fleury e Lazay⁽²²⁾ e Burns⁽²³⁾. Recentemente Burns e Dacol⁽²⁴⁾ confirmaram a validade deste procedimento obtendo resultados similares a os de Scalabrin et al.⁽²¹⁾

O caráter "propagante" do modo E sobre-amortecido foi demonstrado através do estudo da dispersão de polaritons por Laughman et al.⁽²⁵⁾ e Heiman e Ushioda⁽²⁶⁾. Fleury e Lazay⁽²⁷⁾ encontraram um forte acoplamento entre o modo E sobre-amortecido com fonons acústicos das medidas de espalhamento combinado Raman-Brillouin. Os estudos de espalhamento de neutrons dos modos E e F_{1u} sobre-amortecidos realizados por Shirane et al.⁽²⁸⁾ e Harada et al.⁽²⁹⁾ consideramos que não provam o comportamento "Soft" destes modos, como consequência da incerteza das medidas de frequência devido ao caráter sobre-amortecido dos modos e a forte anisotropia com a direção do vetor de onda; por outro lado a técnica de espalhamento de neutrons não é precisa para a determinação de modos no centro da zona de Brillouin.

O comportamento dos modos A_1 na fase tetragonal tem

despertado forte polemica na literatura. Pinczuk et al.⁽¹⁹⁾ obtiveram o primeiro espectro "puro" destes modos e identificaram-no como espalhamento de "primeira" ordem, contrário ao sugerido por DiDomenico et al.⁽²⁰⁾, que consideraram as estruturas em $\sim 270 \text{ cm}^{-1}$ e $\sim 520 \text{ cm}^{-1}$ como espalhamento da segunda ordem.

Trabalhos posteriores de Benson e Mills⁽³⁾, Chaves et al.⁽³⁰⁾, Scalabrin et al.⁽²¹⁾ e Verble et al.⁽³¹⁾ confirmaram o carater de primeiro ordem das estruturas em 270 cm^{-1} e 520 cm^{-1} no espectro Raman (ZZ) dos modos A_1 .

A permanência das estruturas em 270 cm^{-1} e 520 cm^{-1} na fase cúbica, onde pela simetria de inversão de todos os sítios, o espalhamento Raman de primeira ordem é proibido, também despertou forte polemica.

Fontana e Lambert⁽³²⁾ estudaram a variação com a temperatura das intensidades destas "estruturas" concluindo que esta variação não corresponde, nem a espalhamento "normal" de primeira ordem, nem a espalhamento de segunda ordem. Por outro lado o espalhamento de segunda ordem nas perovskitas, como acontece no SrTiO_3 , é em geral fraco, mas no BaTiO_3 as duas "estruturas" tem quase a mesma intensidade que as correspondentes na fase tetragonal.

Recentemente Burns e Darcol⁽²⁴⁾ interpretaram as "estruturas" que ficam na fase cúbica como espalhamento de 2^o ordem, e baseando-se em estudos de polaritons⁽³³⁾, estes autores concluíram que nas regiões de 270 cm^{-1} e 520 cm^{-1} existe superposição de fonons de primeira ordem com estruturas de 2^o ordem.

Esta interpretação está em contradição com a maioria dos trabalhos citados anteriormente, em particular a referência⁽³⁰⁾, onde a banda que permanece em 270 cm^{-1} na dispersão -

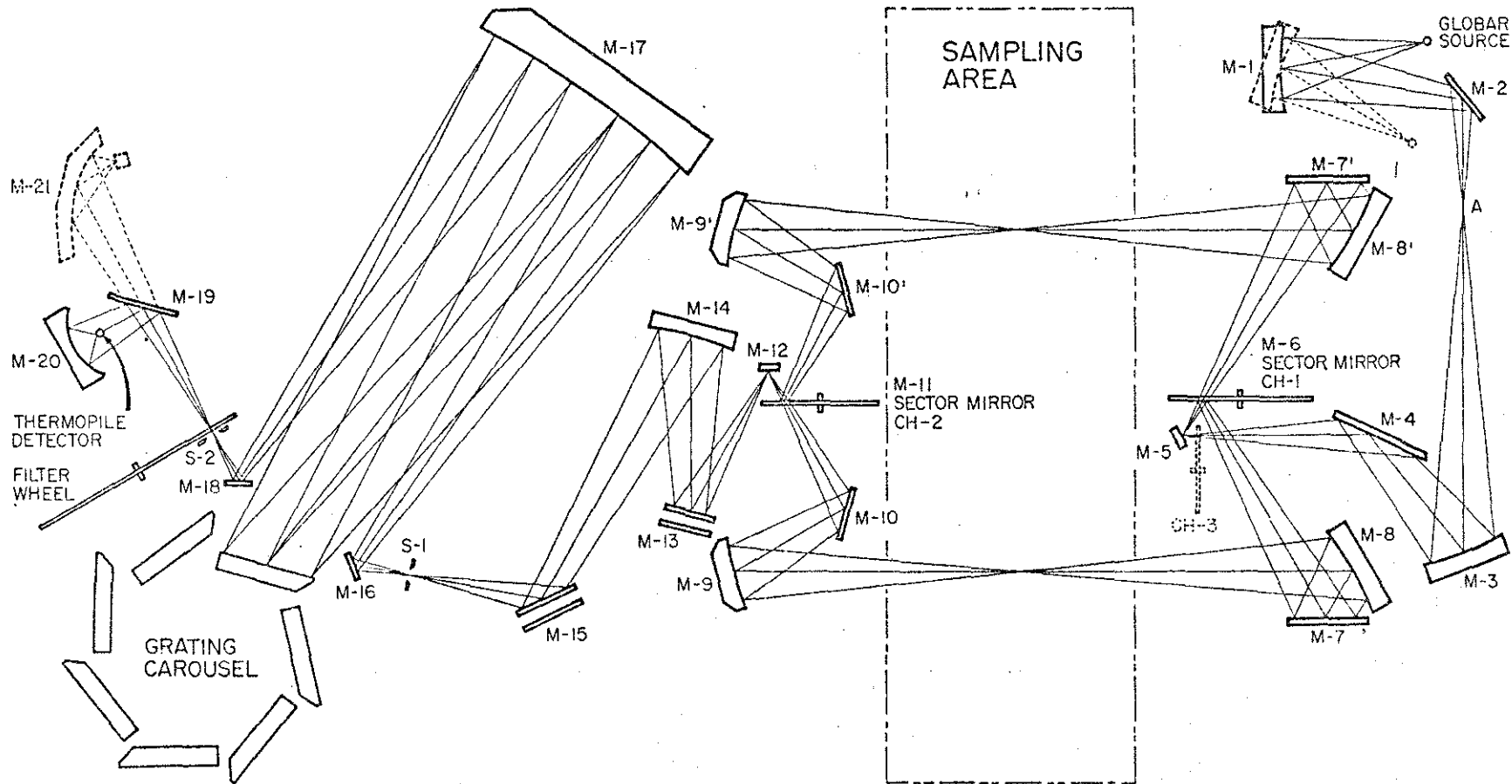
de polaritons a ângulos pequenos, é interpretada como retro-espalhamento (backscattering) produzido pela reflexão do feixe laser na face posterior do cristal.

Para esclarecer a natureza do comportamento dos modos A_1 na fase tetragonal, realizamos o estudo da refletividade e da dispersão de polaritons dos mesmos em função da temperatura e os resultados obtidos serão apresentados nos próximos itens.

III.2 Descrição do Equipamento.

As medidas de refletividade foram realizadas utilizando um espectrofotômetro Perkin-Elmer 180, cujo diagrama óptico é mostrado na Figura 2. A região de operação (com opção para infravermelho distante) corresponde no intervalo $4000 \text{ cm}^{-1} - 32 \text{ cm}^{-1}$. A luz proveniente de uma fonte (global ou lâmpada de mercúrio) é direcionada por uma série de espelhos planos e toroidais ao "chopper" (CH-1) que gira a uma frequência de 15Hz e que separa o feixe da amostra do feixe de referência. Depois de passar pelo compartimento da amostra, os feixes da amostra e de referência são combinados por um segundo "chopper" (CH-2, 30Hz). A radiação da amostra é então modulada a 30 Hz e não é demodulada posteriormente pela eletrônica. Os feixes combinados são transferidos posteriormente por uma série de espelhos planos e toroidais na fenda de entrada (S-1). A luz depois de passar por um polarizador de "grelha" é analisada por um monocromador constituído de 7 redes de difração montadas num "carrossel". Todas as redes são utilizadas em primeira ordem e suas regiões de operação escolhidas automaticamente. A luz proveniente do monocromador passa através de uma roda com 14 filtros combina-

FIGURA 2



dos automaticamente com as redes e utilizados para rejeitar ordens de difração não desejados. A luz é refletida posteriormente pelo espelho plano (M-19) para um espelho elipsoidal fora de eixo (M-20) que focaliza o feixe no detetor (termopila). Para a detecção na região de infravermelho distante é utilizada a combinação de outro espelho elipsoidal (M-21) com um detetor piroelétrico (TGS). O sinal do detetor é amplificado e demodulado para produzir dois sinais independentes para os feixes de referência e a amostra; quando o espectrofotômetro é operado em feixe-duplo, estes sinais são comparados e divididos por um "ratiometer" digital, e um conversor digital-analógico produz o sinal adequado para o registrador.

As medidas de refletividade foram realizadas utilizando um acessório Standar (Ver Figura 3.) que reduz o tamanho do feixe na relação 2:1 (~6mm - ~4mm). O feixe central incide a um ângulo de 15° fora da normal, tendo um erro de aproximadamente 2% pela utilização da fórmula de Fresnel para incidência normal

$$R(\omega) = \left| \frac{\epsilon(\omega)^{1/2} - 1}{\epsilon(\omega)^{1/2} + 1} \right|^2 \quad \text{III-7.}$$

A refletividade absoluta foi obtida comparando o espectro da amostra com o espectro padrão de um espelho de alumínio (R > 98%) tirado nas mesmas condições.

Na figura 3 é mostrado também um forno especialmente construído para as medidas de refletividade em função da temperatura, onde foram utilizados dois termopares, um perto do elemento calefator para o controle de temperatura, e um outro em contato com a amostra para a medição da mesma. O controle de temperatura foi realizado por um sistema proporcional (Artronix)

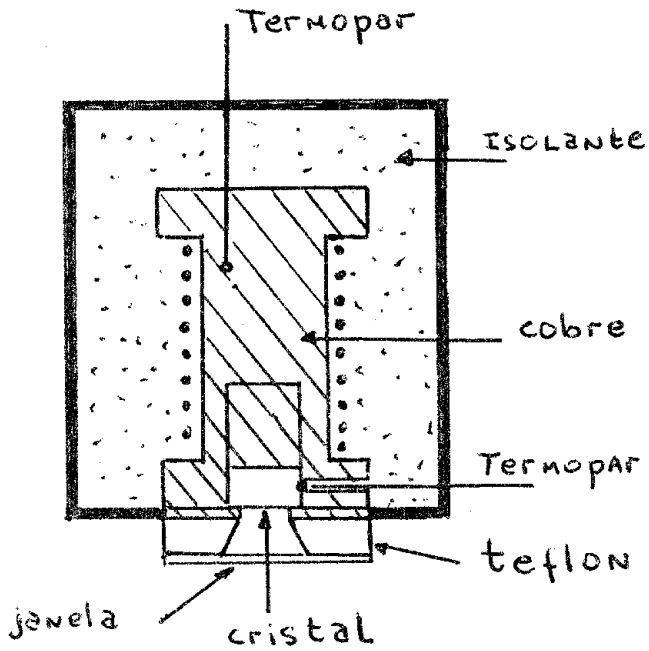
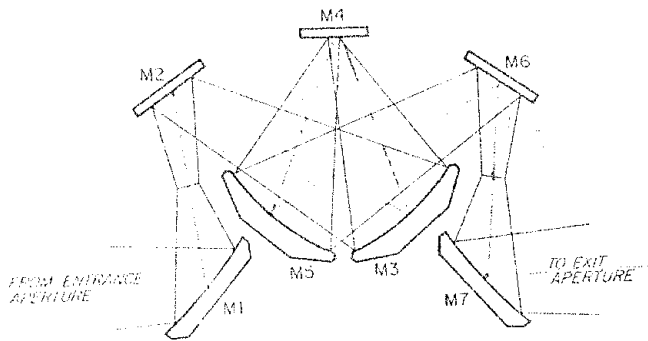


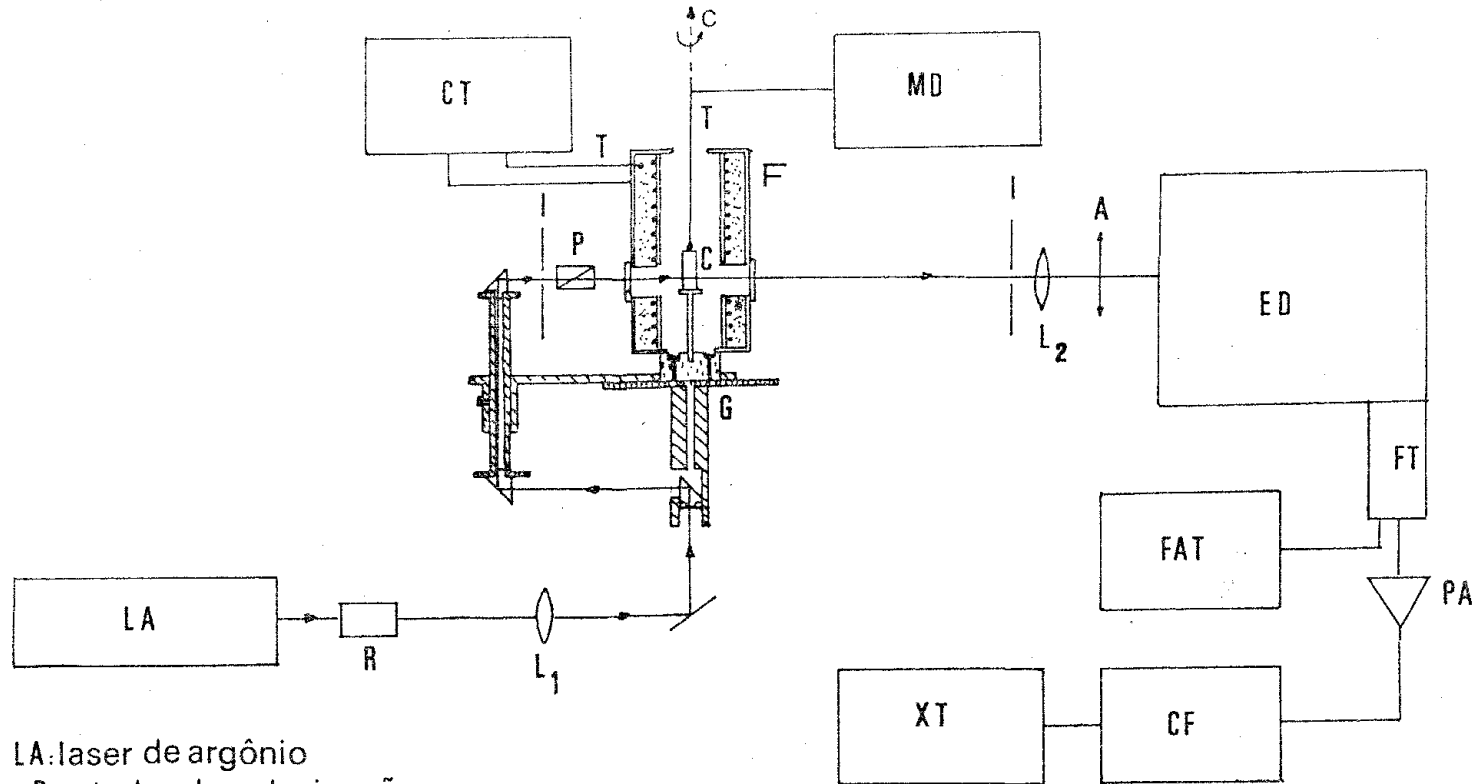
FIGURA 3

e a estabilidade de temperatura foi de aproximadamente $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ em cada espectro. As medidas de refletividade foram realizadas até 50 cm^{-1} com uma resolução mínima de 6 cm^{-1} .

A Figura 4. mostra o diagrama em blocos da montagem utilizada para as medidas de dispersão de polaritons em função da temperatura. A luz incidente provém de um laser de Argônio (Spectra Physics) operando na linha 5145A° (19436 cm^{-1}), colocado a uma distância suficientemente grande, para reduzir a intensidade da fluorescência proveniente do tubo de descargas. O feixe do laser passa por um rotator de polarização e uma lente focalizadora, de distância focal suficientemente grande ($f=80\text{cm}$) para reduzir a incerteza do ângulo de espalhamento provocada pela convergência do feixe. A luz incide posteriormente num sistema goniométrico desenhado por Nicola et al⁽³⁴⁾. Este sistema consiste num conjunto de prismas associados a um goniômetro, onde a luz incide no eixo determinado pelo goniômetro e o eixo c da amostra. O goniômetro tem uma precisão de $20''$ de arco. Neste arranjo o cristal gira com o feixe incidente, de modo que este último incide perpendicularmente a face do cristal. Os tres prismas da montagem são de reflexão a 90° , e entre o último e a amostra é colocado uma íris de 1mm de diâmetro que permite somente a passagem da luz colimada de laser. A seguir um polarizador de calcita (grau de polarização $1:10^6$) montado num sistema giratório permite, em combinação com o rotator de polarização, escolher a polarização incidente paralela ou perpendicular ao eixo óptico do cristal.

A amostra é colocada num forno especialmente construído para a experiência. Um termopar colocado perto do elemento calefator, para reduzir a histérese térmica, é usado para -

FIGURA 4



LA: laser de argônio
 R: rotador de polarização
 L₁: lente focalizador
 G: goniômetro
 I: iris
 P: polarizador
 C: cristal
 T: termopar

CT: control de temp.
 F: Forno
 MD: milivolt.
 L₂: lente de coleção
 A: analizador
 ED: espectr. duplo

FAT: fonte de a. tensão
 PA: pre. - discriminador
 CF: contador de fons
 FT: fotomultiplicador
 XT: registrador

fixar a temperatura com um controlador proporcional (Artronix). Outro termopar colocado em contato direto com a amostra é usado para medir sua temperatura com um milivoltímetro digital. A variação total de temperatura em cada experimento foi aproximadamente de $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$. A amostra utilizada tinha dimensões de 2mm x 3mm - 5mm e eixo óptico paralelo a aresta de 3mm. A luz espalhada pela amostra incide numa iris de 1mm de abertura colocada - aproximadamente a 60cm da amostra, e é utilizada para definir o ângulo sólido de coleção e selecionar o vetor de onda da luz - espalhada. Em seguida uma lente de coleção ($f=4\text{cm}$) é usada para focalizar o feixe na fenda de entrada, sua distância focal é escolhida de modo que a divergência do feixe ilumine totalmente o espelho do espectrômetro. Como analisador é utilizado um polaroid colocado numa montagem giratória.

A luz espalhada é analisada por um espectrômetro duplo (Spex-Modelo 1401 - Step Motor), e as fendas são escolhidas para ter uma resolução mínima de $\sim 5\text{cm}^{-1}$. A montagem de polarizans descrita, tem a vantagem de iluminar sempre a mesma área da rede de difração, qualquer que seja o ângulo de espalhamento. A luz analisada pelo espectrometro é detectada por uma fotomultiplicadora (Bendix 7500-5101), com um ganho superior a 10^7 - para uma polarização negativa de 2,8 KV. O sinal da fotomultiplicadora é amplificado e discriminado por um Amplificador-discriminador (SSR-Instruments Co-PAR Modelo 1120). Este sinal é processado por um contador de fons (Modelo 1110 digital Synchronons Computer SSR Instruments Co-PAR). O sinal analógico do contador de fons é graficado por um registrador X-T (Hewlett-Packard).

A geometria de espalhamento utilizada é mostrada na Figura 5.

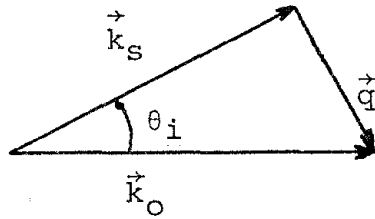


Figura .5

onde \vec{k}_0 e \vec{k}_s são os vetores de onda correspondentes a luz incidente e espalhada respectivamente,

$$k_0 = \frac{n_0 \omega_0}{c}, \quad k_s = \frac{n_s \omega_s}{c}$$

Do triângulo da Fig.5 obtemos:

$$q^2 = k_s^2 + k_0^2 - 2k_0 k_s \cos\theta_i \tag{III-8}$$

Para ângulos pequenos podemos aproximar

$$\cos\theta = 1 - \frac{\theta^2}{2} \tag{III-9}$$

e obtemos

$$q^2 \approx (k_s - k_0)^2 + k_0 k_s \theta_i^2 \tag{III-10}$$

Por outro lado é válida a condição $q \ll k_0 \approx k_s$, então III-10 fica:

$$q^2 \approx (n_0 + \left. \frac{\partial n}{\partial \omega} \right|_{\omega_0})^2 \omega^2 + n_0^2 \omega_0^2 \theta_i^2 \tag{III-11}$$

Nesta expressão $\omega = \omega_0 - \omega_s$ é a frequência do polariton

e o vetor de onda q é medido em cm^{-1} . Da referencia 35 obtemos para

$$\lambda = 5145 \text{Å}^0 \quad (\omega_0 = 19.436 \text{ cm}^{-1})$$

$$n_0 = 2.385 \text{ e } \left. \frac{\partial n}{\partial \omega} \right|_{\omega_0} = 1.71 \times 10^{-5} \text{ cm.} \quad \text{III-12}$$

A abertura da iris e sua posição definem a resolução em ângulo sólido pela relação

$$t_g \frac{\Delta \theta_e}{2} = \frac{1 \text{ mm}}{505 \text{ mm}} \quad \text{III-13}$$

de onde obtemos para o ângulo externo uma incerteza de $\Delta \theta_e \approx 0.3^\circ$ correspondendo a uma incerteza de $\Delta \theta_i \approx \frac{\Delta \theta_e}{n_0} \approx 0.1^\circ$ no ângulo interno e uma incerteza do vetor de onda de

$$\Delta q \approx n_0 \omega_0 \Delta \omega_i \approx 70 \text{ cm}^{-1} \quad \text{III-14}$$

III.3 Refletividade no infravermelho na fase tetragonal e cúbica.

Trabalhos anteriores de espectroscopia infravermelho na fase tetragonal do BaTiO_3 (16,36), com exceção o de Spitzer et al (15), foram realizados em amostras multi-dominio e em consequência não distinguiram entre as duas polarizações do tensor dielétrico ($\vec{E} // \vec{c}$ modos A_1 e $\vec{E} \perp \vec{c}$ modos E). Porém, Spitzer et al (15) usando amostras com dominios ferroelétricos orientados não teve sucesso em distinguir entre as duas contribuições do tensor dielétrico, sendo muito sugestivo a similaridade de seus espectros

com os obtidos por Ikegami et al⁽³⁶⁾ em amostras cerâmicas.

A montagem experimental para as medidas foi escrita no ítem III.2. As correções da refletividade por incidência fora da normal é menor de 2% para ambas as polarizações, como consequência do alto valor da função dielétrica em toda a região de medida. Uma das faces polida de um cristal mono-dominio (dimensões 10mm-6mm-2mm), contendo o eixo ferroelétrico (\underline{c}), foi atacada durante 1 minuto com uma solução de 10% HCl - 5% HF, com o objetivo de remover uma espesura de uns poucos microns.

A Figura. 6 mostra a refletividade para as duas polarizações ($\vec{11\bar{c}}$ curva contínua, $\vec{1\bar{c}}$ curva tracejada) antes do ataque químico, na região de 250 cm^{-1} - 100 cm^{-1} . Na Figura. 7 mostramos os espectros para as mesmas polarizações após o ataque químico, junto com o espectro correspondente a polarização da luz orientada a 45° com relação do eixo \underline{c} (curva de ponto-traço). Usando os dados da Ref.15 calculamos o "Skin-depth" para a luz polarizada perpendicularmente ao eixo \underline{c} , para frequência inferiores a 500 cm^{-1} obtendo-se valores inferiores a 1.5μ . Deste resultado, concluímos que as medidas de refletividade dependem fortemente do estado da superfície. Como para os modos E existe um plano de polarização (XY) e uma única direção para os modos A_1 (Z), o espectro de refletividade de uma superfície polida - ("desordenada") terá para qualquer polarização, essencialmente o caráter dos modos E. No BaTiO_3 este efeito é reforçado pelo fato de que na região de 400 cm^{-1} - 30 cm^{-1} ocorre o modo E sobre-amortecido com grande "Strength". Estas considerações, explicam o acordo entre os resultados de Ikegami et al⁽³⁶⁾ e Spitzer et al⁽¹⁵⁾, e entre o espectro com polarização paralela a \underline{c} da

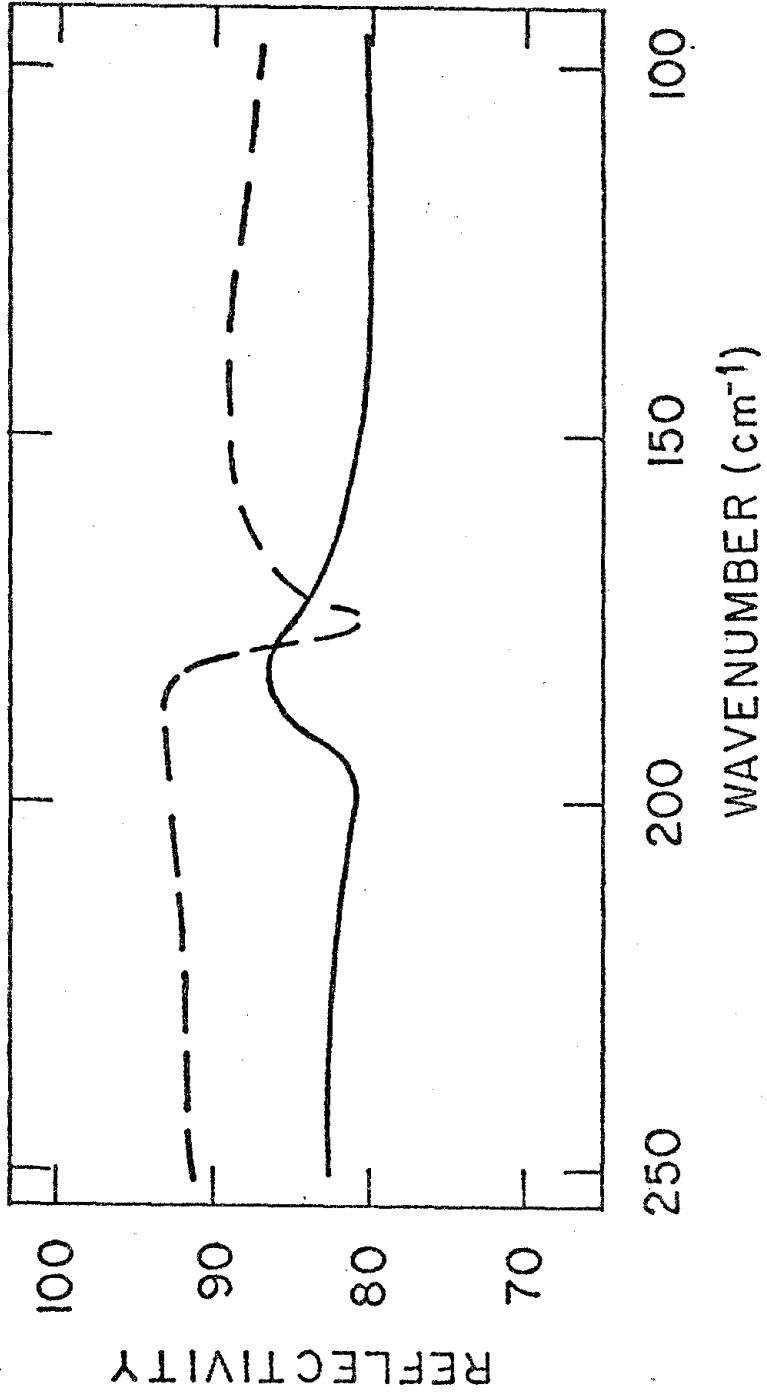


FIGURA 6

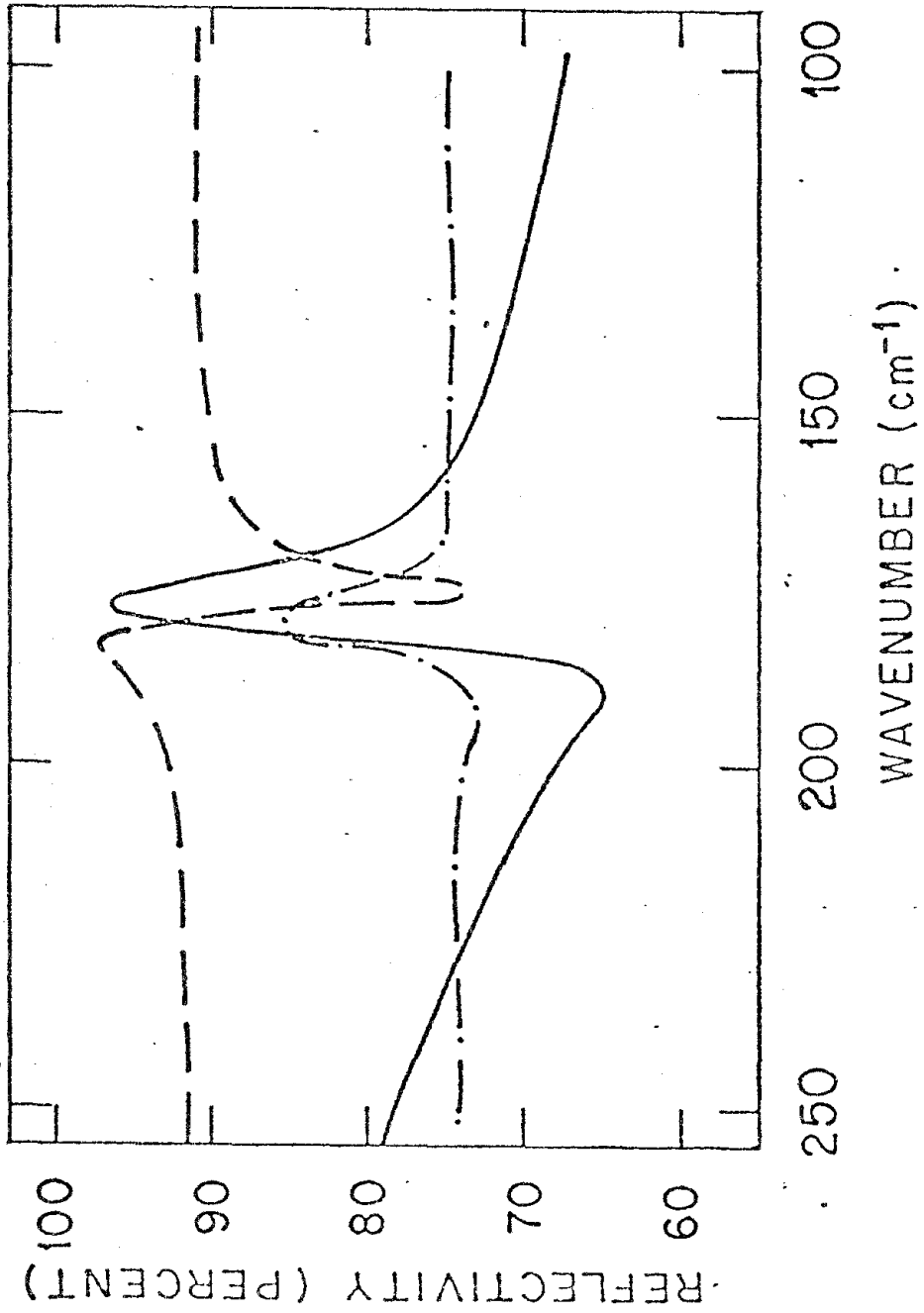


FIGURA 7

Fig. 6 e o espectro com polarização a 45° com relação ao eixo \underline{c} na Fig.7. Este fenômeno de mistura, não considerado na literatura, é um fenômeno que ocorre em geral em cristais que possuem uma absorção infravermelho muito intensa. Neste caso a penetração da luz na região correspondente na "splitting" TOLO deste modo é muito pequena, e os efeitos de superfície são maximizados. Considerando os valores extrapolados a baixa frequência da constante dielétrica, que reflete a existência de modos de grande "strength" (Para o BaTiO_3 , $\epsilon_0(\parallel \underline{c}) \cong 80$, $\epsilon_0(\perp \underline{c}) \cong 2000$), pode-se saber a priori as possíveis dificuldades a serem encontradas nas medidas dos espectros.

Na figura 8 são mostrados os espectros de refletividade finais obtidos para os modos $E(\vec{E} \perp \vec{c}$, curva contínua) e para os modos $A_1(\vec{E} \parallel \vec{c}$, curva tracejada) na região de $500\text{cm}^{-1} - 50\text{cm}^{-1}$.

O modelo de modos acoplados descrito no Capítulo II foi utilizado para ajustar a refletividade dos modos A_1 e dos modos E à temperatura ambiente.

Com essa finalidade a fórmula de Fresnel III-7 é escrita em função das componentes real e imaginária da função dielétrica II-40, e o ajuste dos parâmetros é feito utilizando um método de mínimos quadrados não linear desenvolvido por Katiyar e Mathai³⁸.

Na figura 9 é mostrada a refletividade medida para os modos A_1 na temperatura ambiente, assim como o melhor ajuste com os modelos propostos no Capítulo II, isto é, acoplamento real ($\Gamma_{ij} = \gamma_i \delta_{ij}$), acoplamento imaginário ($\Omega_{ij}^2 = \omega_i^2 \delta_{ij}$)

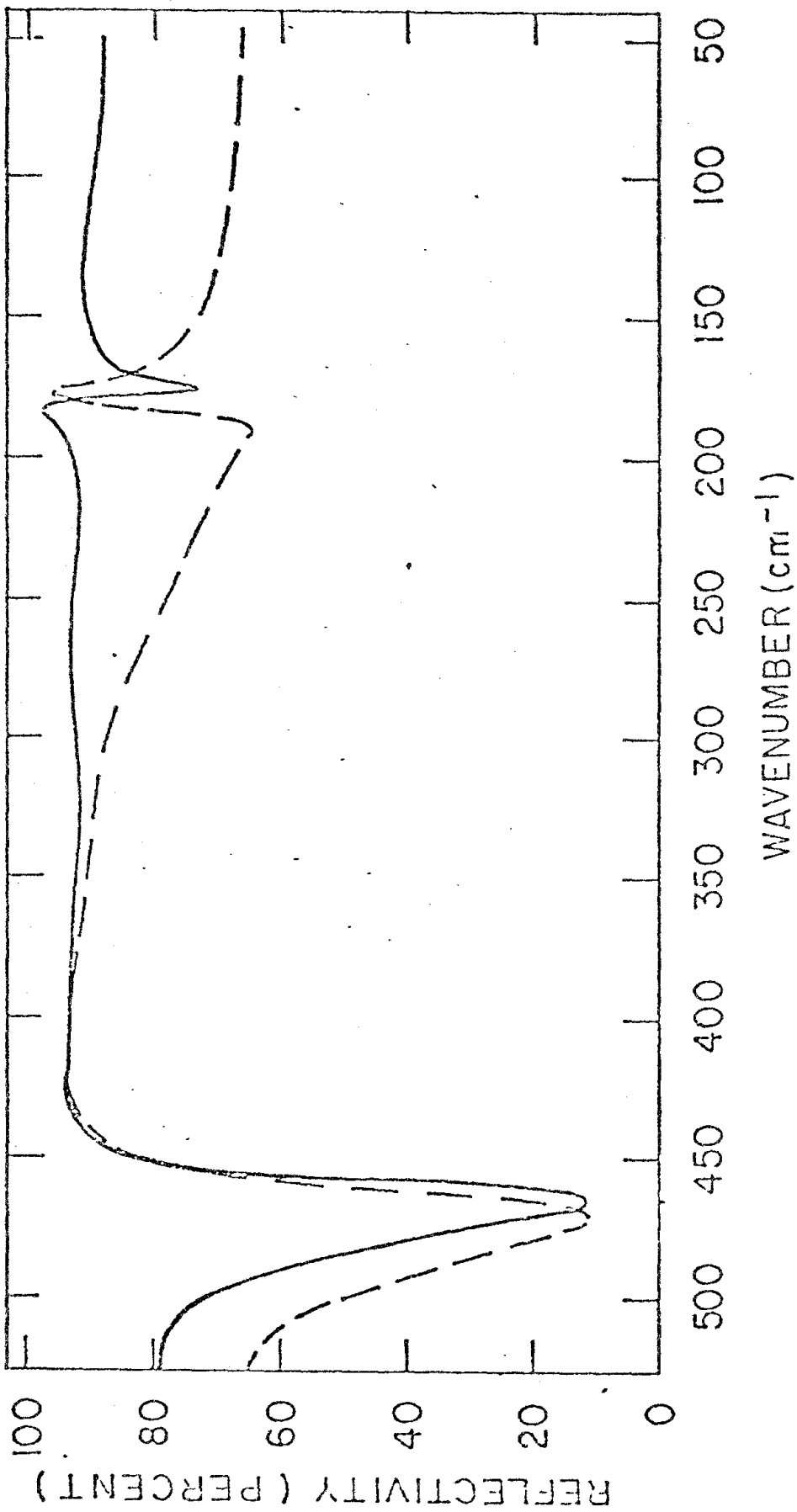
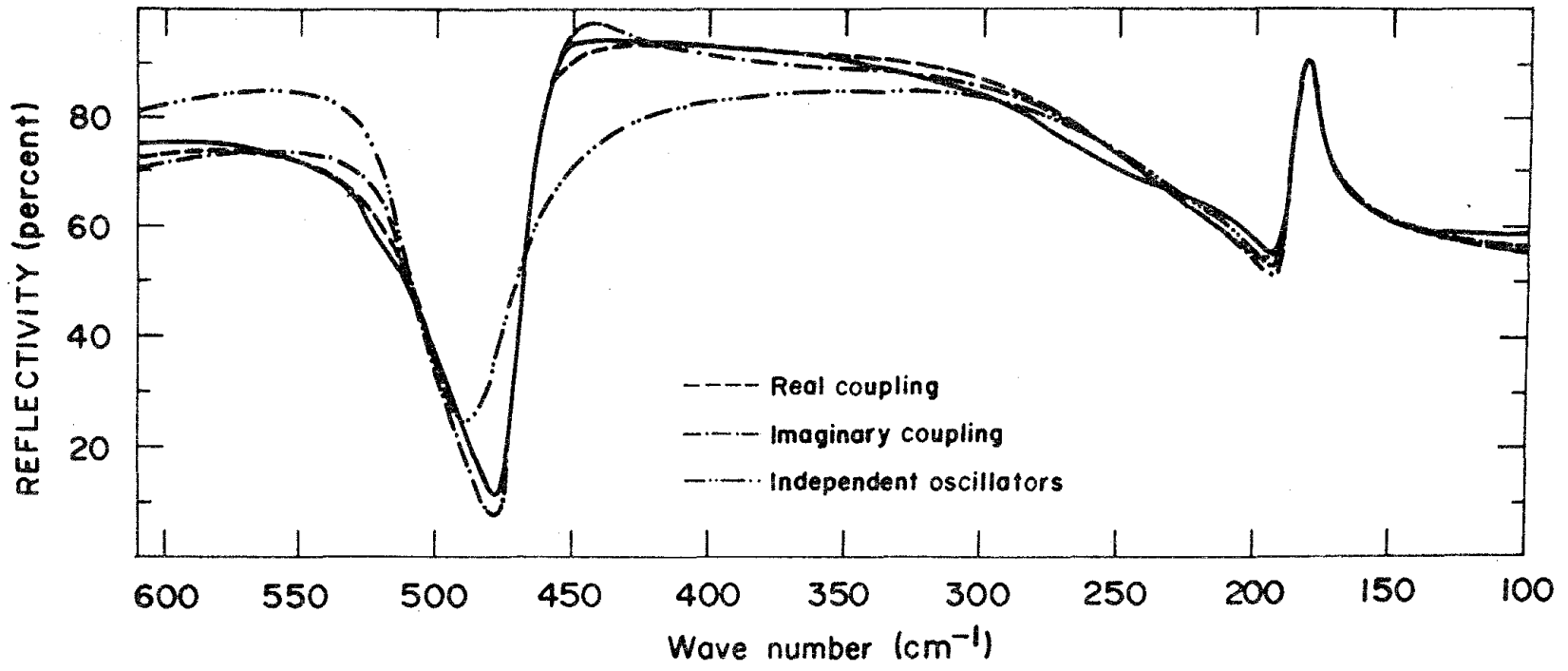


FIGURA 8

FIGURA 9



e osciladores independentes ($\Omega_{ij}^2 = \omega_i^2 \delta_{ij}$, $\Gamma_{ij} = \gamma_i \delta_{ij}$).

No formalismo de modos acoplados não é considerado a interação entre os fonons de menor e maior energia, levando em conta que não existe superposição entre eles. Na figura 9 pode-se ver que o modelo de osciladores independentes não dá um bom ajuste dos resultados experimentais.

Na Tabela. I enumeramos os parâmetros obtidos a partir dos ajustes com cada modelo e fazemos a comparação com aqueles obtidos em trabalhos prévios de Raman.

A parte imaginária da função dielétrica obtida dos cálculos com os parâmetros da Tabela I para os três modelos é mostrada na Figura. 10, onde indicamos as posições dos picos em cada caso, estes picos correspondem as frequências "quase-harmônicas" transversais dos fonons.

As frequências "quase-harmônicas" longitudinais dos fonons, foram calculadas a partir dos zeros da parte real da função dielétrica. Isto é mostrado na Figura. 11.

As frequências "quase-harmônicas" obtidas do ajuste com o modelo de acoplamento real são comparadas na Tabela. II com medidas prévias de Raman²¹. O acordo entre os resultados de infravermelho e Raman é bom, com exceção do modo A_1 (TO) intermediário, pois sua frequência não é determinada com muita precisão, pois este modo aparece como uma variação suave da refletividade (Ver Fig. 9) devido a seu grande amortecimento e o forte acoplamento com os outros dois modos. A determinação do A_1 (LO) de maior frequência tem também uma grande incerteza devida a variação lenta da parte real da função dielétrica

TABELA I

MODEL	Q_1	γ_1	ω_1	ω_{12}	γ_{12}	Q_2	γ_2	ω_2	ω_{23}	γ_{23}	Q_3	γ_3	ω_3
Real coupling													
The authors	4.1	0.3	183	101	0	3.3	74	389	306	0	-0.95	7.6	423
Chaves et al ⁽⁴⁾		2.0	179	82.7	0		126.4	368	294	0		5.5	463
Imag. coupling													
The authors	2.7	3.1	178	0	0.87	5.0	50	266	0	42	1.1	20	515
Chaves et al ⁽⁴⁾		3.2	177	0	12.2		89.7	283	0	54.5		40.6	520
Independent oscillators													
This work	2.7	2.9	178	0	0	5.2	62.8	260	0	0	0.92	18.4	515
Pinczuk et al (40)	2.78	-	170	0	0	4.63	-	270	0	0	1.00	-	520

TABELA II

Present IR work		Raman work ²⁴	
ω_{TO} cm ⁻¹	ω_{LO} cm ⁻¹	ω_{TO} cm ⁻¹	ω_{LO} cm ⁻¹
178	189	178	189
267	473	276	471
512	740	515	725
$\epsilon_0^c(\text{LST}) = 37$		$\epsilon_0^c(\text{LST}) = 32$	

FIGURA 10

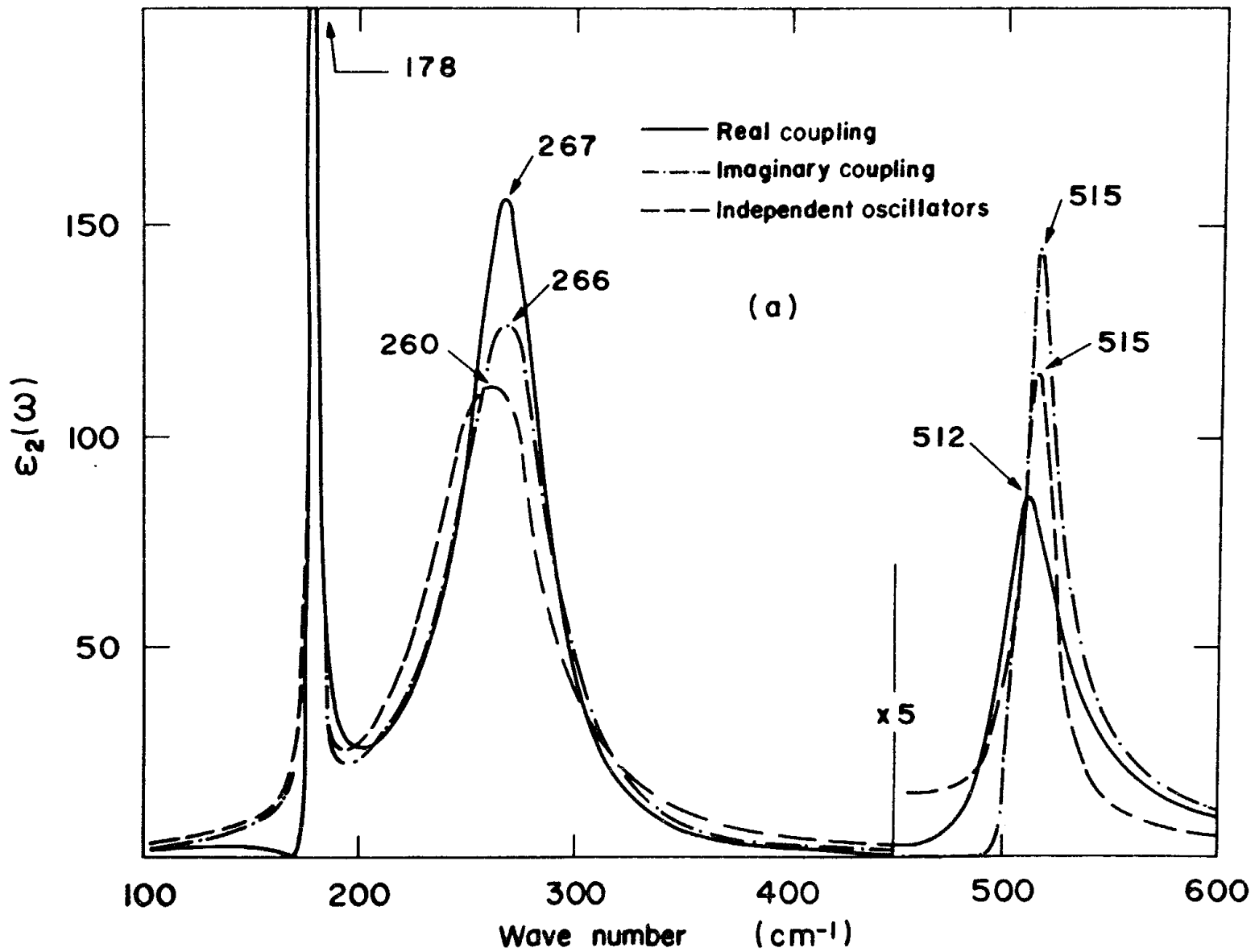
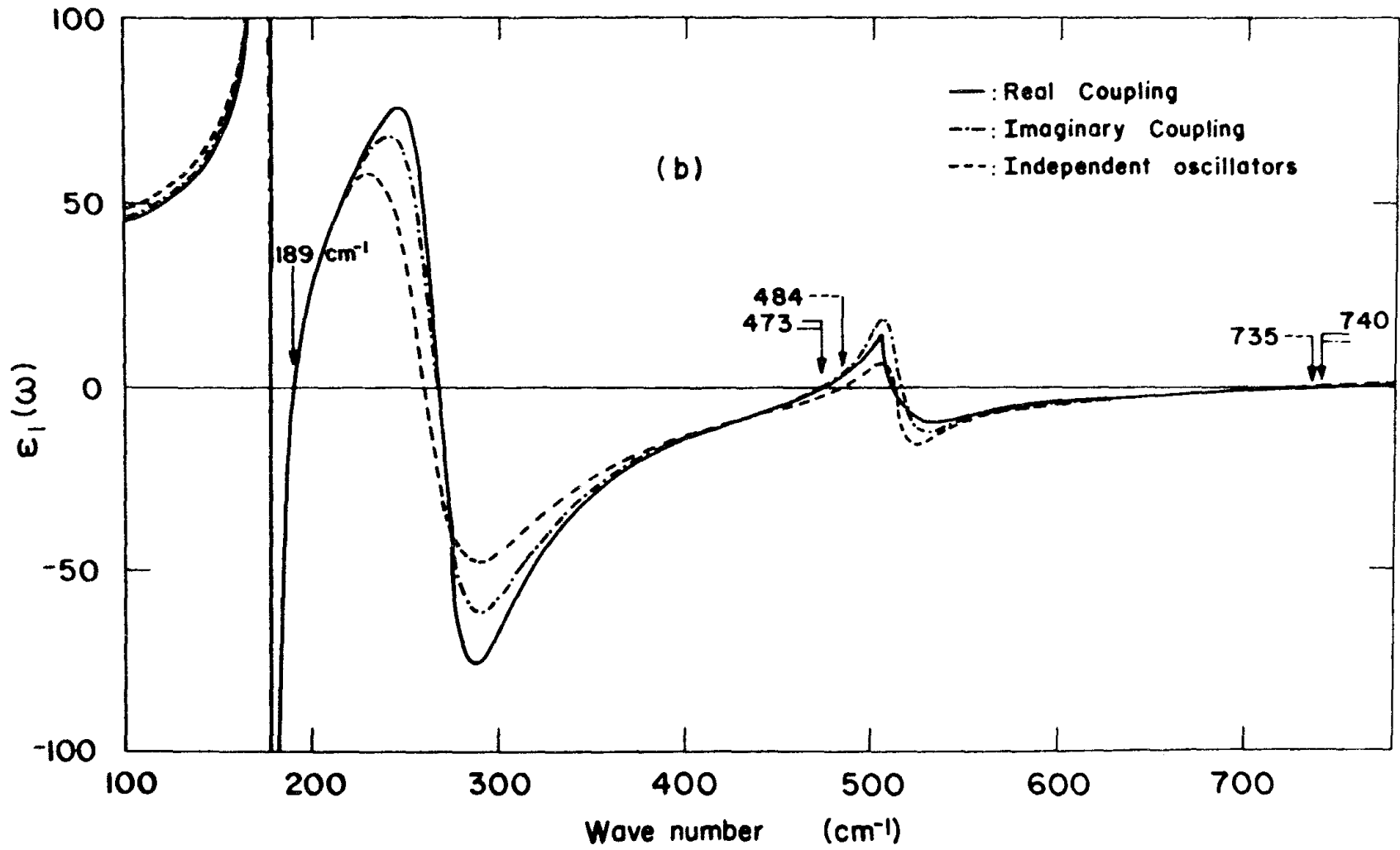


FIGURA 11



trica na região de $700\text{cm}^{-1} - 750\text{cm}^{-1}$.

Realizamos também a análise de Kramers-Krönig da refletividade dos modos A_1 a temperatura ambiente, a fim de comparar com os resultados obtidos com os modelos anteriormente descritos. Esta análise tem a vantagem de calcular as componentes da função dielétrica sem utilizar nenhum modelo teórico a priori.

As relações de Kramers-Krönig podem ser expressas em função da componente da refletividade complexa:

$$\tilde{R}(\omega) = r(\omega) e^{i\theta(\omega)} \quad \text{III-15.}$$

onde $r(\omega)$ é a relação das amplitudes da onda refletida e incidente e $\theta(\omega)$ a diferença de fase entre elas. Obtém-se então:

$$\theta(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\ln r(\omega') - \ln r(\omega)}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega' \quad \text{III-16.}$$

Esta relação entre o módulo da refletividade e o ângulo de fase é um caso particular da relação mais geral entre as partes real e imaginária da função resposta linear de um sistema casual (Ver Apêndice. A).

As partes real e imaginária do índice de refração complexo podem ser escritas em termos das componentes da refletividade:

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

$$k(\omega) = \frac{2r \operatorname{sen} \theta}{1 + r - 2r \cos \theta} \quad \text{III-17.}$$

A partir destas expressões calcula-se as componentes da função dielétrica

$$\epsilon_1(\omega) = n(\omega)^2 - k(\omega)^2 \quad \text{III-18.}$$

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

O método resume-se então no cálculo da integral III.16 partindo dos dados experimentais do módulo da refletividade

$$R(\omega) = r^2(\omega) \quad \text{III-19.}$$

Como nossos espectros foram obtidos na região de $50\text{cm}^{-1} - 4000\text{cm}^{-1}$, para calcular a integral III.16 extrapolamos em forma constante a refletividade a partir de 4000cm^{-1} ; com este limite a integral III.16 transforma-se em:

$$\theta(\omega_i) = \frac{\omega_i}{\pi} \int_0^{\omega_M} \frac{\ln [R(\omega)/R(\omega_i)]}{\omega^2 - \omega_i^2} d\omega +$$

$$\frac{1}{2\pi} \left[\ln \frac{R(\omega_M)}{R(\omega_i)} \right] \ln \left| \frac{\omega_M - \omega_i}{\omega_M + \omega_i} \right|$$

onde $\omega_M = 4000\text{cm}^{-1}$. Entre 0cm^{-1} e 50cm^{-1} foram gerados dados a partir da extrapolação da refletividade de 50cm^{-1} no valor calculado de ϵ_0 pelos modelos de dispersão clássica. Os valo

res experimentais foram tomados a intervalos de 2cm^{-1} nas regiões de absorção e de 5cm^{-1} nas regiões de pouca variação da refletividade. Para evitar flutuações nos resultados da integração numérica, foram gerados pontos a intervalos de 0.2cm^{-1} , utilizando um polinômio de 4º grau determinado a partir de quatro medidas sucessivas.

A parte imaginária da função dielétrica dos modos calculadas pelo método K-K é mostrado na Figura 12, justamente com a parte imaginária da inversa da função dielétrica. Nestas figuras, são indicadas as frequências transversais e longitudinais dos modos respectivos estando em bom acordo com os resultados obtidos com os modelos de osciladores acoplados.

Os parâmetros resultantes do ajuste da refletividade com o modelo de acoplamento real, foram utilizados para calcular o espectro Raman dos modos $A_1(TO)$ na geometria X(ZZ)Y. Com esta finalidade, usamos para a intensidade de espalhamento na componente Stokes (Ver Capítulo II):

$$I(\omega) = [n(\omega) + 1] \text{Im} \sum_{i,j} \beta_i \beta_j G(\omega) \quad \text{III-21.}$$

onde A é uma constante, β_i são os "strengths" Raman de cada modo e $n(\omega)$ o número de ocupação de Bose.

O cálculo do espectro Raman foi realizado deixando os " β " como parâmetros livres de ajuste. Os resultados deste cálculo são mostrados na Fig. 13, justamente com a curva experimental e o melhor ajuste obtido com a expressão

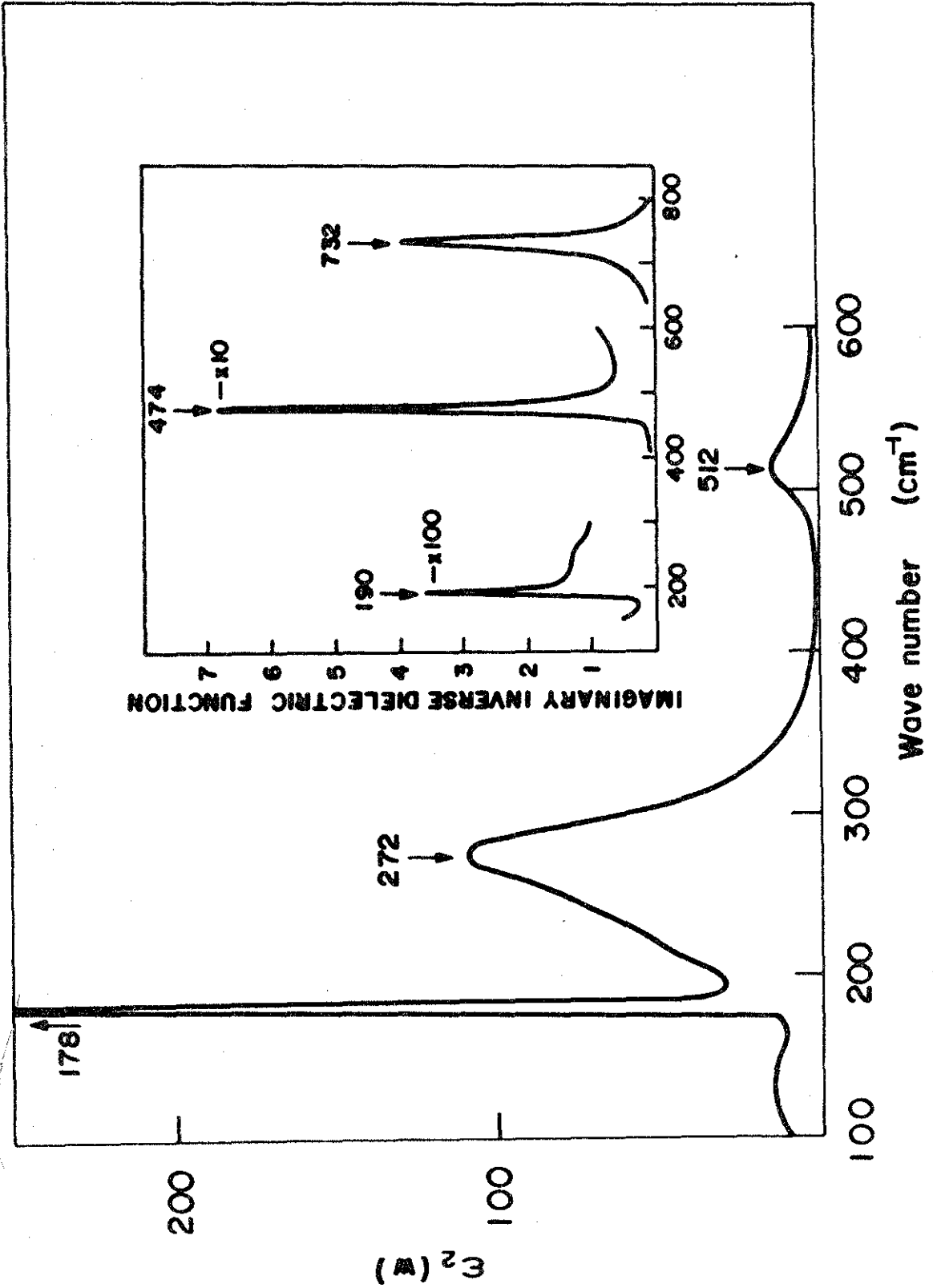


FIGURA 12

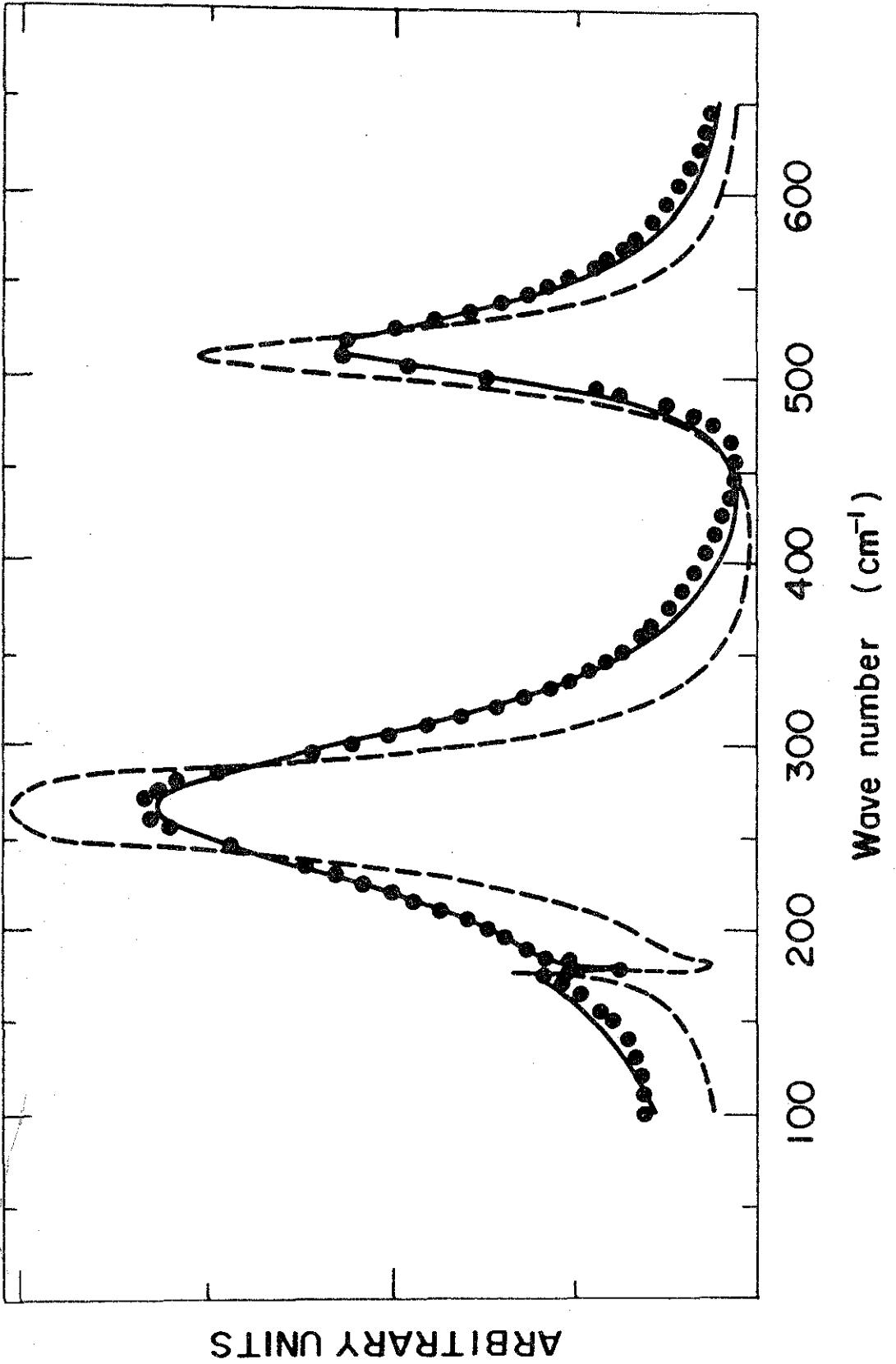


FIGURA 13

III.21, deixando variar todos os parâmetros. O espectro calculado com os dados de infravermelho compara-se bem com o resultado experimental, particularmente pela posição dos picos e a forma da interferência.

A montagem mostrada na Fig. 3 foi utilizada para a medição dos espectros de refletividade dos modos A_1 e E em função da temperatura. Como nosso equipamento não permite medidas a frequências inferiores a 50cm^{-1} , não analisamos os espectros correspondentes aos modos E , já que o modo E mais baixo ocorre em aproximadamente 32cm^{-1} ²¹, e o comportamento dos outros modos de simetria E em função da temperatura medidos por espalhamento Raman não apresentam nenhuma anomalia²¹.

Na Figura. 14 mostramos os espectros de refletividade dos modos A_1 para temperaturas menores que a temperatura crítica ($T_c \cong 131^\circ\text{C}$) e também os espectros dos modos de simetria F_{1u} acima de T_c , para algumas temperaturas escolhidas. Vemos que os espectros correspondentes aos modos F_{1u} tem uma similaridade muito grande com os correspondentes aos modos E na fase tetragonal (Figura. 8), apresentando um modo de baixa frequência sobrearmortecido¹⁶.

As curvas de refletividade foram ajustadas com os modelos de modos acoplados (Acoplamento Real e Imaginário) obtendo-se resultados equivalentes; isto é, a diferença de ajuste entre os dois modelos está dentro do erro experimental ($\approx 3\%$). Para o ajuste na fase cúbica, dado as limitações de nosso espectrofotômetro, extrapolamos a refletivida-

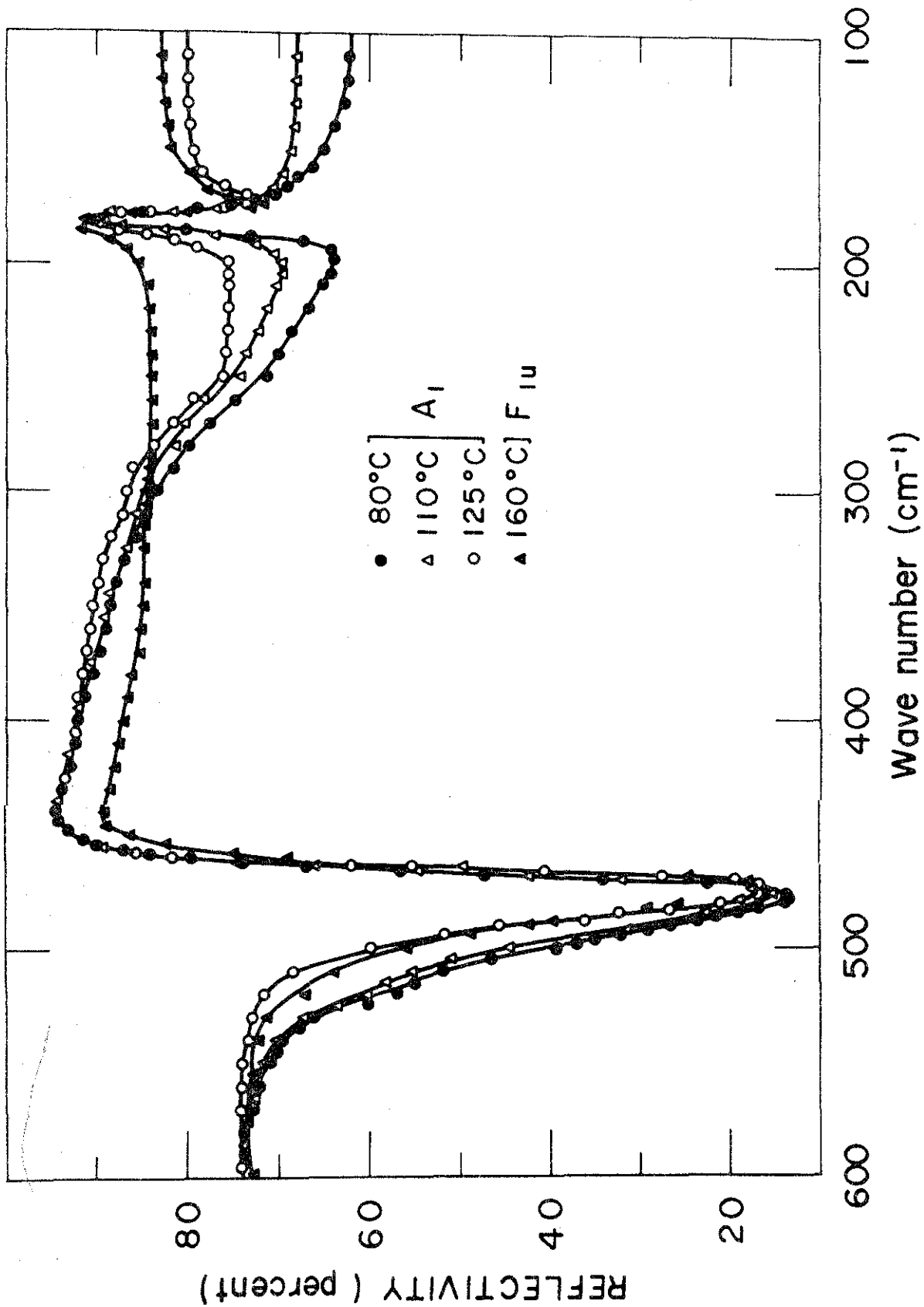


FIGURA 14

de para frequências menores que 50cm^{-1} utilizando os dados de Ballantyne¹⁶.

Dos máximos da parte imaginária, e dos zeros da parte real, da função dielétrica obtivemos as frequências "quase-harmônicas" transversais e longitudinais em função da temperatura. Estes resultados são mostrados na Figura. 15, justamente com os obtidos a partir de espalhamento Raman³³, mostrados com triângulos na Figura.

Estes resultados mostram que a frequência do menor modo A_1 com a temperatura é praticamente constante, em concordância com resultados prévios de espalhamento Raman a 90° ²¹ e de espalhamento frontal (forward scattering) a ângulos grandes.³³ Este comportamento está em contradição com o resultado esperado pela teoria de Cochran (Apêndice B). Isto pode-se ver qualitativamente dos espectros da Fig. 14, onde o modo A_1 de $\sim 178\text{cm}^{-1}$ se "deforma" continuamente para dar o espectro do modo F_{1u} de $\sim 180\text{cm}^{-1}$ na fase cúbica. Voltaremos a esta discussão na análise do comportamento dos polaritons de simetria A_1 em função da temperatura. É importante também notar que as medidas de refletividade mostram que o cristal obedece as regras de seleção esperadas na transição de fase; isto é, os modos A_1 "desaparecem" a $T = T_C$, e na fase cúbica só os modos F_{1u} são observados nos espectros, não existindo picos extras ou "estruturas" que possam ser assinaladas como contribuições de segunda ordem.

Os valores extrapolados para a constante paralela ao eixo ferroelétrico (ϵ_{OC}) em função da temperatura obtidos

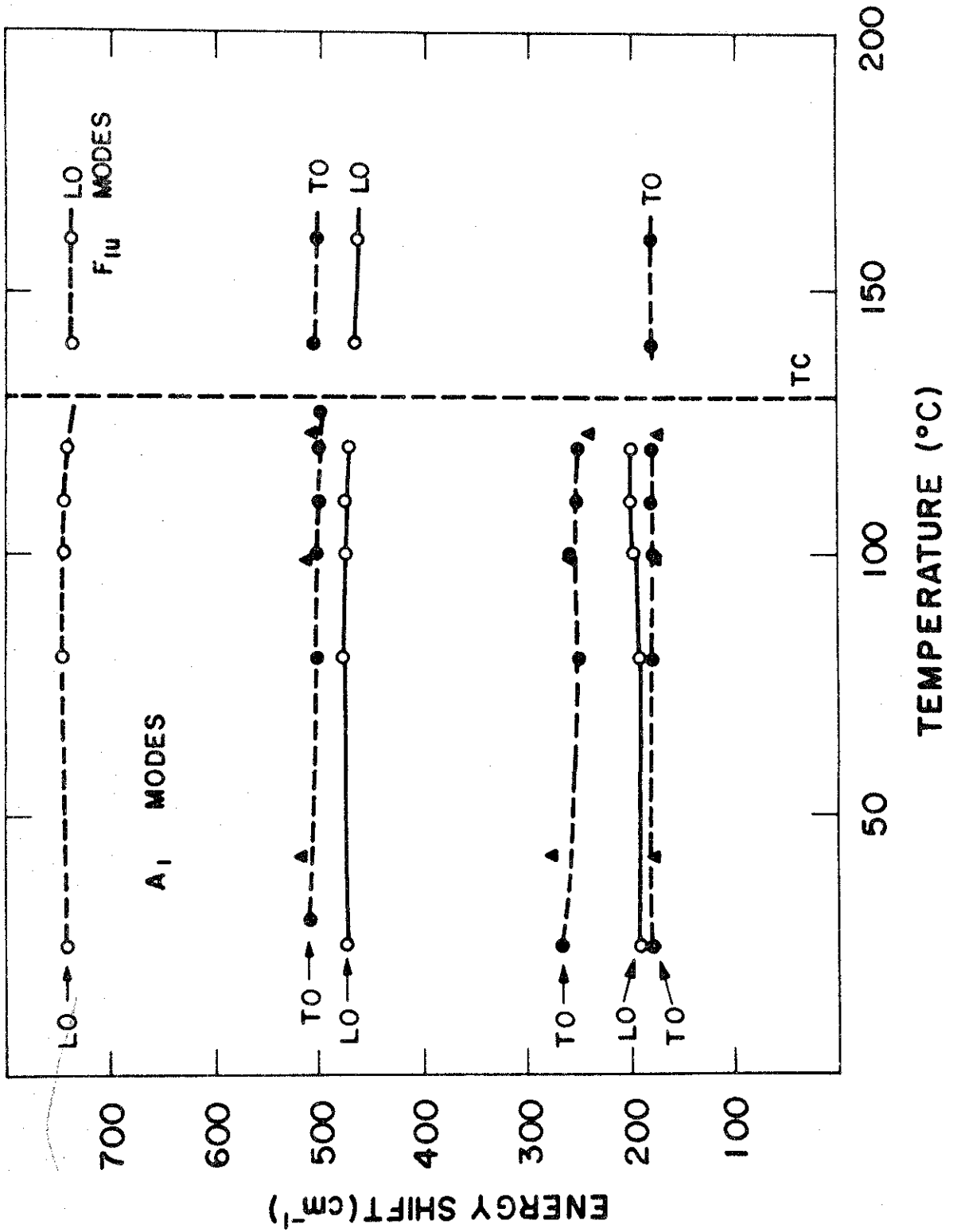


FIGURA 15

pelo ajuste da refletividade (pelo cálculo LST com os valores das frequências quase-harmônicas), possuem muito bom a cordo com os obtidos de medidas Raman ²¹, porém são muito menores (Inclusive à temperatura ambiente) que os valores medidos por capacitância ³⁷.

Queremos salientar neste ponto, que o modelo de modos acoplados dá um excelente ajuste da refletividade e da concordância entre o espectro Raman dos modos A_1 calculado a partir dos parâmetros do ajuste, concluimos que o espectro Raman na polarização ZZ na fase tetragonal é totalmente de "primeira ordem".

Esta conclusão vai ser confirmada no próximo item com o estudo da dispersão de polaritons em função da temperatura.

III.4. Dispersão de polaritons de simetria A_1 .

Com o objetivo de completar os estudos no infravermelho e de esclarecer a origem das "estruturas" no espectro Raman dos modos A_1 , estudamos a dispersão de polari - tons de simetria A_1 nas componentes ZZ e XX do tensor Raman.

A montagem experimental utilizada assim como a resolução escolhida do vetor de onda foram descritos no item III.2.

Na Fig. 16 mostramos a dispersão de polaritons a temperatura ambiente na geometria $Y(ZZ)Y + \Delta X$ para os modos de $\sim 180\text{cm}^{-1}$ e $\sim 270\text{cm}^{-1}$. O modo de frequência maior ($\sim 515\text{cm}^{-1}$) não é mostrado dado que tem uma pequena dispersão. Vemos na figura, que o segundo polariton se dispersa até aproxima damente 190cm^{-1} (posição da frequência longitudinal do pri meiro modo) ficando uma "estrutura" em $\sim 270\text{cm}^{-1}$ coincidente com a posição inicial do fonon.

Na Figura . 17 graficamos as frequências obtidas dos máximos dos espectros da Fig. 16 em função do vetor de onda dos polaritons. A tangente inicial do primeiro ramo determina a valor extrapolado da constante dielétrica (ϵ_{OC}), que está em bom acordo com os valores obtidos por infravermelho (Tabela II) e com os obtidos por Chaves et al³⁰ e Pinczuk et al⁴⁰.

Na Figura.18 mostramos os espectros de polaritons em função do ângulo interno de espalhamento para a compo -

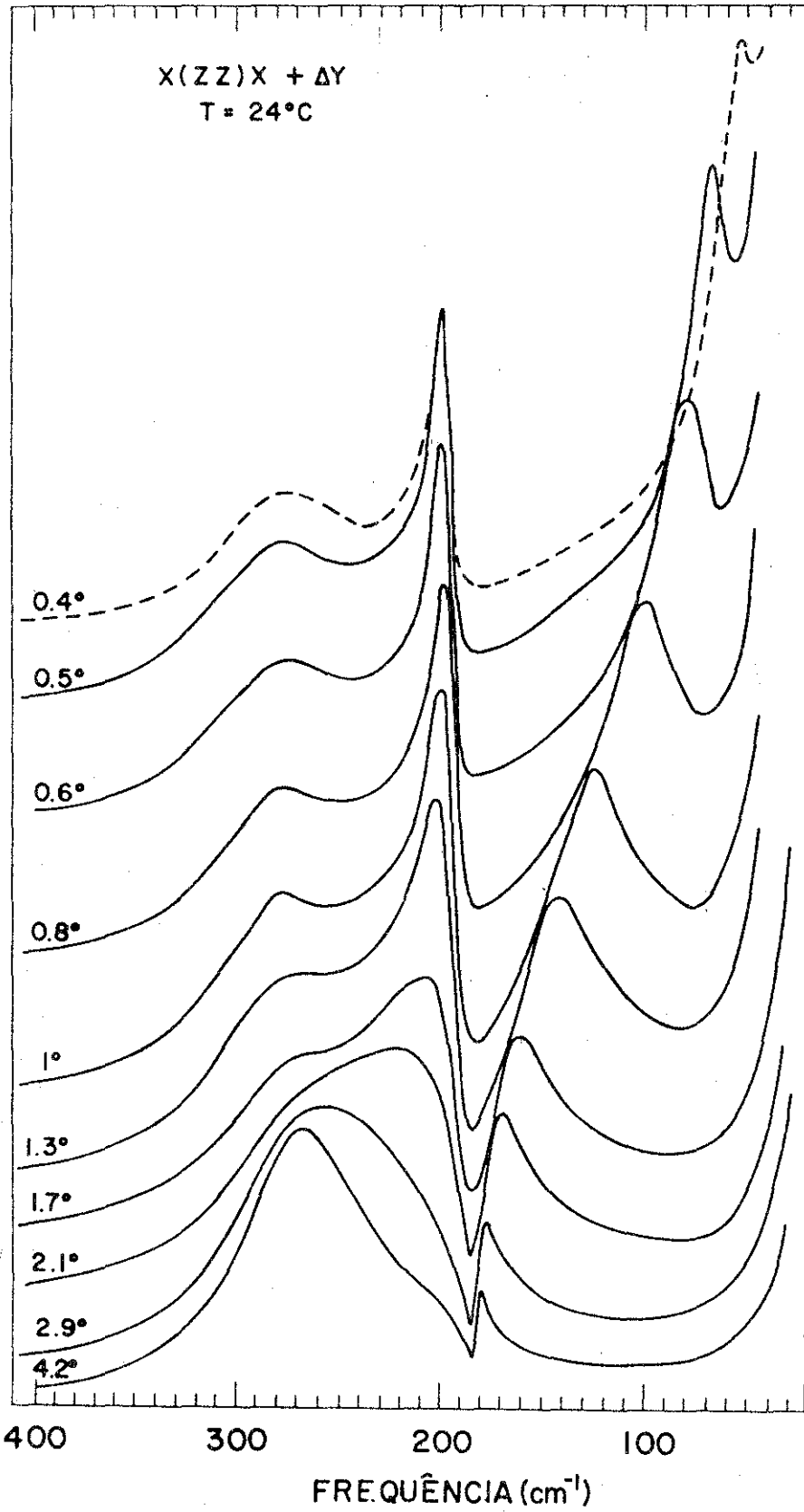


FIGURA 16

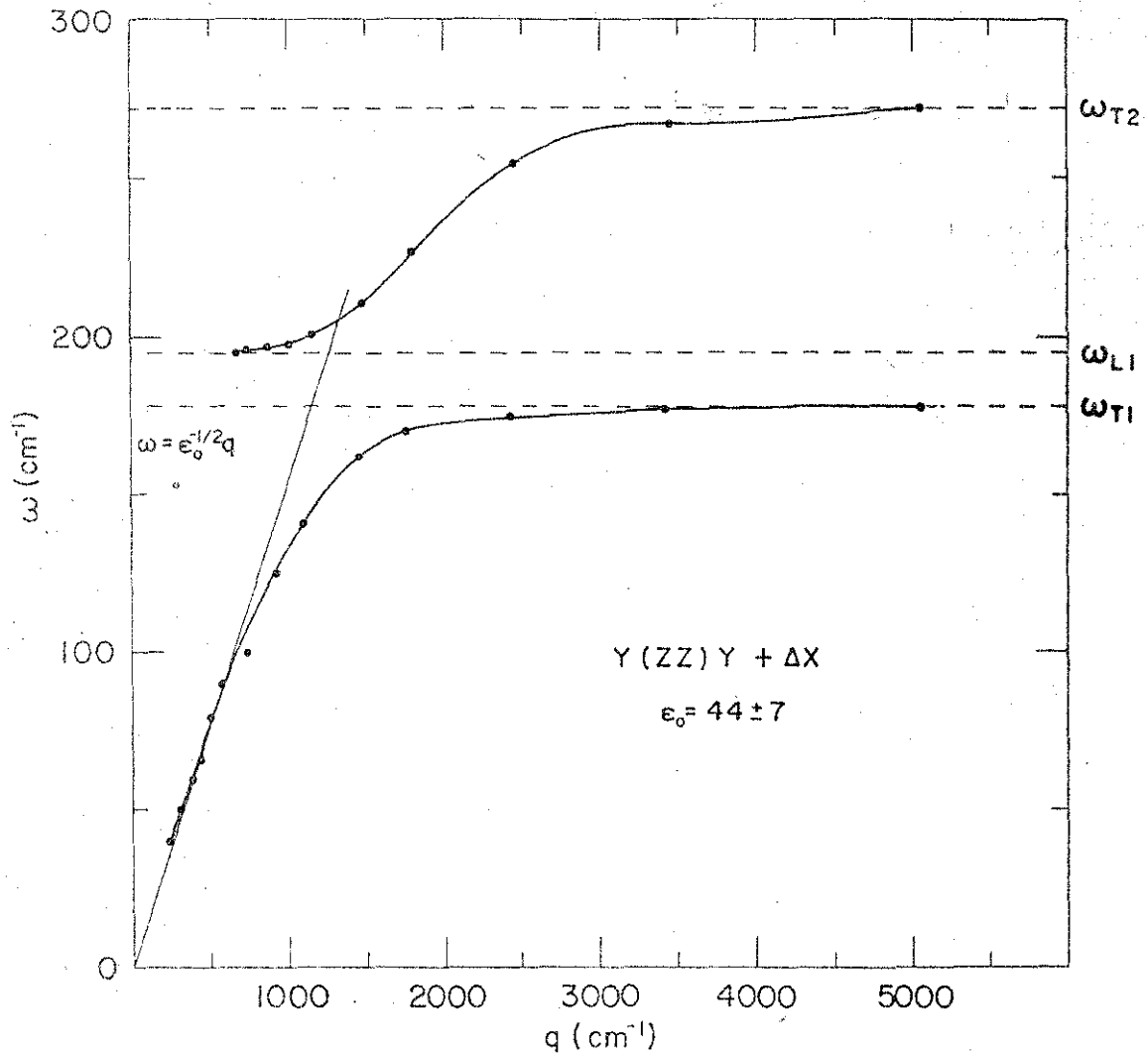


FIGURA 17

nente XX do tensor Raman, na geometria $Y(XX)Y + \Delta X$. Estes espectros deveriam ser, como é previsto pela teoria de grupos, iguais aos obtidos para a componente ZZ do tensor Raman, apenas com diferenças nas intensidades dos modos. Mas várias anomalias aparecem: a interferência do primeiro modo com o segundo desaparece; aparece um "background" intenso não existente na componente ZZ; a posição dos fonons para ângulos grandes de espalhamento ($\theta_i = 6.6^\circ$) ocorrem a frequências maiores que na componente ZZ. Estas anomalias foram vistas no espalhamento Raman a 90° por Scalabrin et al²¹ e posteriormente daremos a sua interpretação. O pico que aparece em 304cm^{-1} , que não tem dispersão de polaritons, correspondem ao modo de simetria B_1 que é só ativo em Raman.

A dispersão de polaritons do ramo inferior com o vetor de onda é obtida a partir dos máximos da Fig. 18 e mostrada na Fig. 19. Obtemos um valor de 30 para a constante dielétrica extrapolada (ϵ_{OC}^{XX}) em bom acordo com a obtida a partir de relação LST da Ref. 21.

Na Figura. 20 é mostrada a variação com a temperatura dos polaritons de simetria A_1 na geometria $Y(ZZ)Y + \Delta X$ em função da temperatura para um ângulo grande de espalhamento ($\theta_i = 6.2^\circ$), correspondente portanto ao limite de fonons.

Os pontos correspondem ao melhor "fitting" com modos acoplados, usando a função resposta (II-28) na ex -

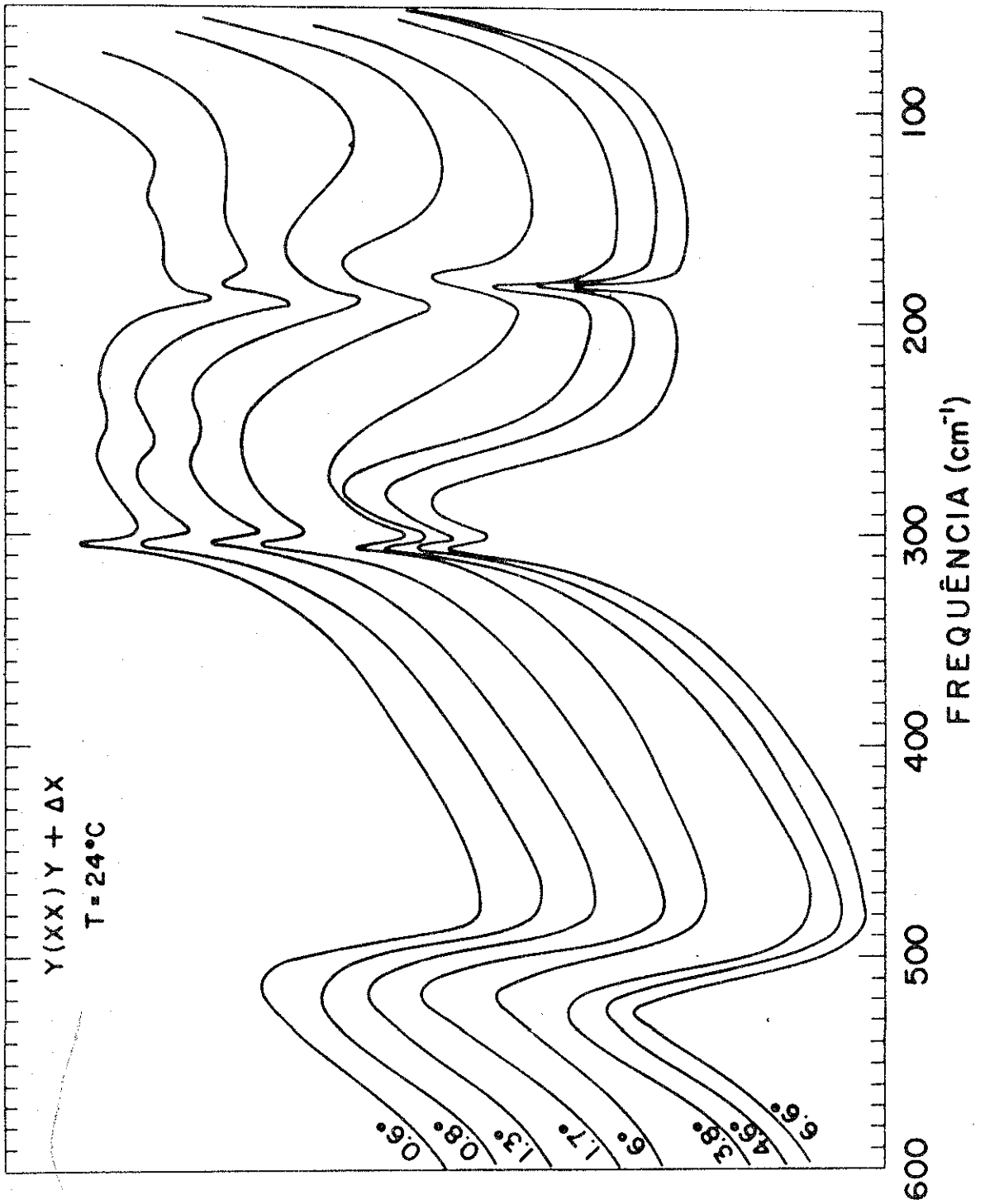


FIGURA 18

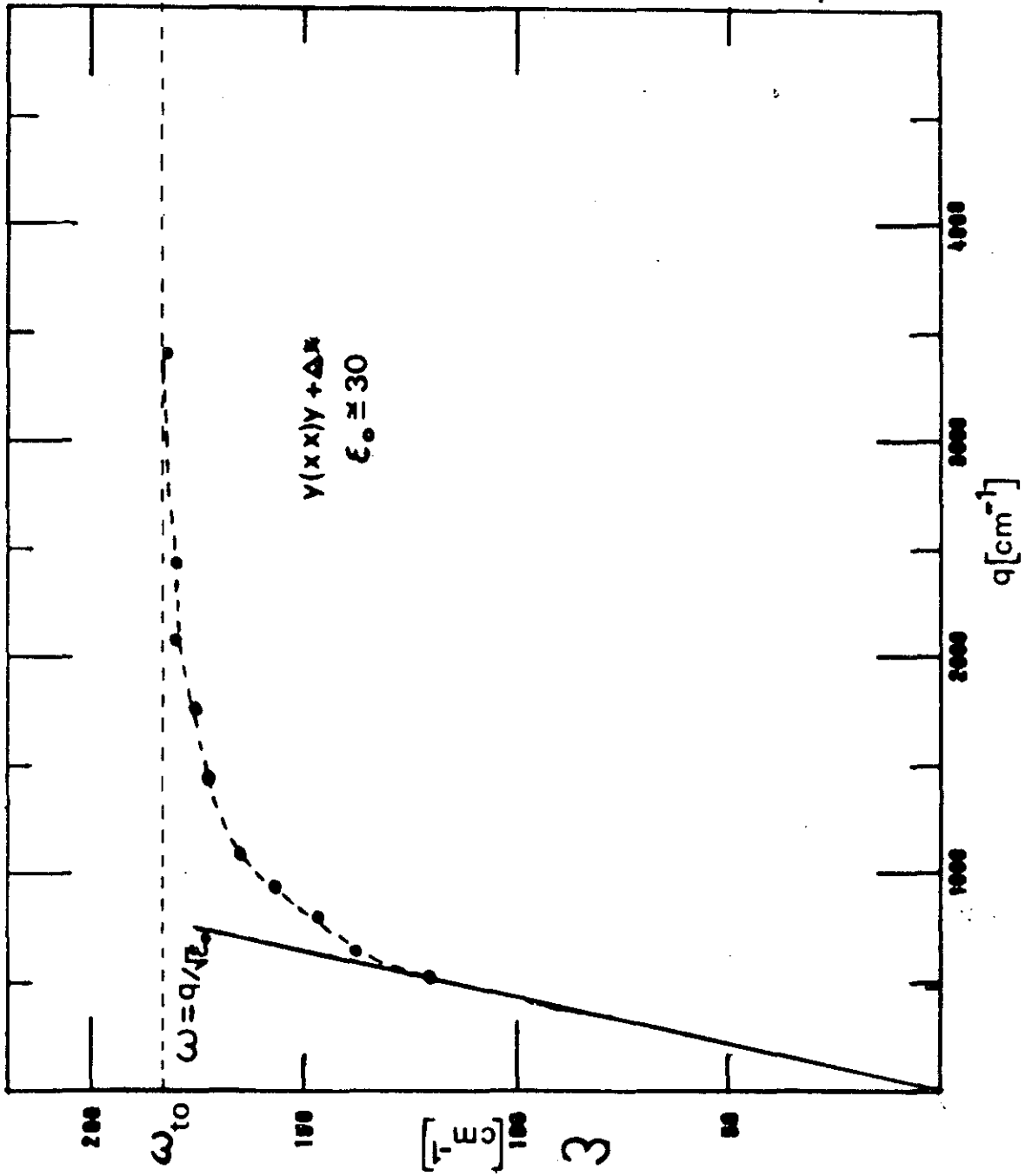


FIGURA 19

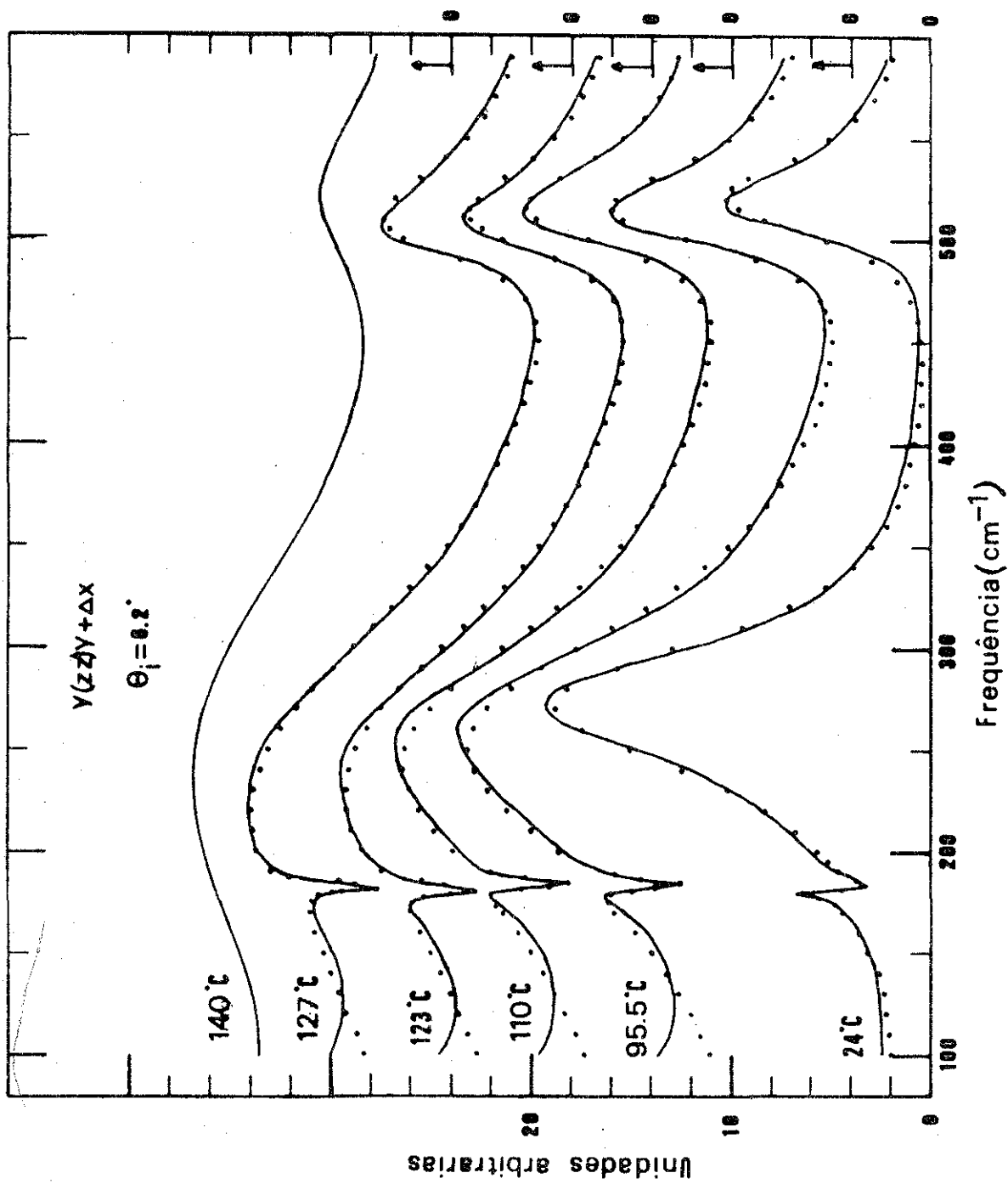


FIGURA 20

pressão II.-9 da intensidade de espalhamento. Para o ângulo de espalhamento escolhido, tanto a contribuição eletro-óptica ao tensor de Raman (II-20), como o termo de acoplamento eletromagnético na função resposta (II-29) são desprezíveis, ($cq \gg \omega$). A diferença de ajuste entre os modelos de acoplamento real e imaginário é mínima e está dentro dos erros experimentais. Podemos notar também nesta figura, que na fase cúbica permanecem duas estruturas em $\sim 270\text{cm}^{-1}$ e $\sim 520\text{cm}^{-1}$, cuja posição coincide aproximadamente com a posição dos fonons correspondentes na fase tetragonal. Estas estruturas já foram estudadas por outros autores (Ver introdução) e foi verificado por nós que aparecem só com polarização paralela (ZZ ou XX) e não possuem dispersão de polari- tons nesta fase.

Na Figura. 21 é mostrada a variação com a temperatura dos parâmetros resultantes do "fitting" dos espectros da Fig. 20, com o modelo de acoplamento real. Vemos que as frequências tem pouca variação com a temperatura, mas as larguras de linha do segundo e terceiro modo (γ_2 e γ_3) apresentam uma dependência não-linear. Estes resultados estão em excelente acordo com os obtidos à temperatura ambiente por Chaves et al.⁴ e por espalhamento a 90° em função da temperatura por Scalabrin et al.²¹.

A Figura. 22 mostra a variação dos parâmetros para o caso do ajuste com acoplamento imaginário. Neste caso as larguras de linha do primeiro e terceiro modo (γ_1 e γ_3)

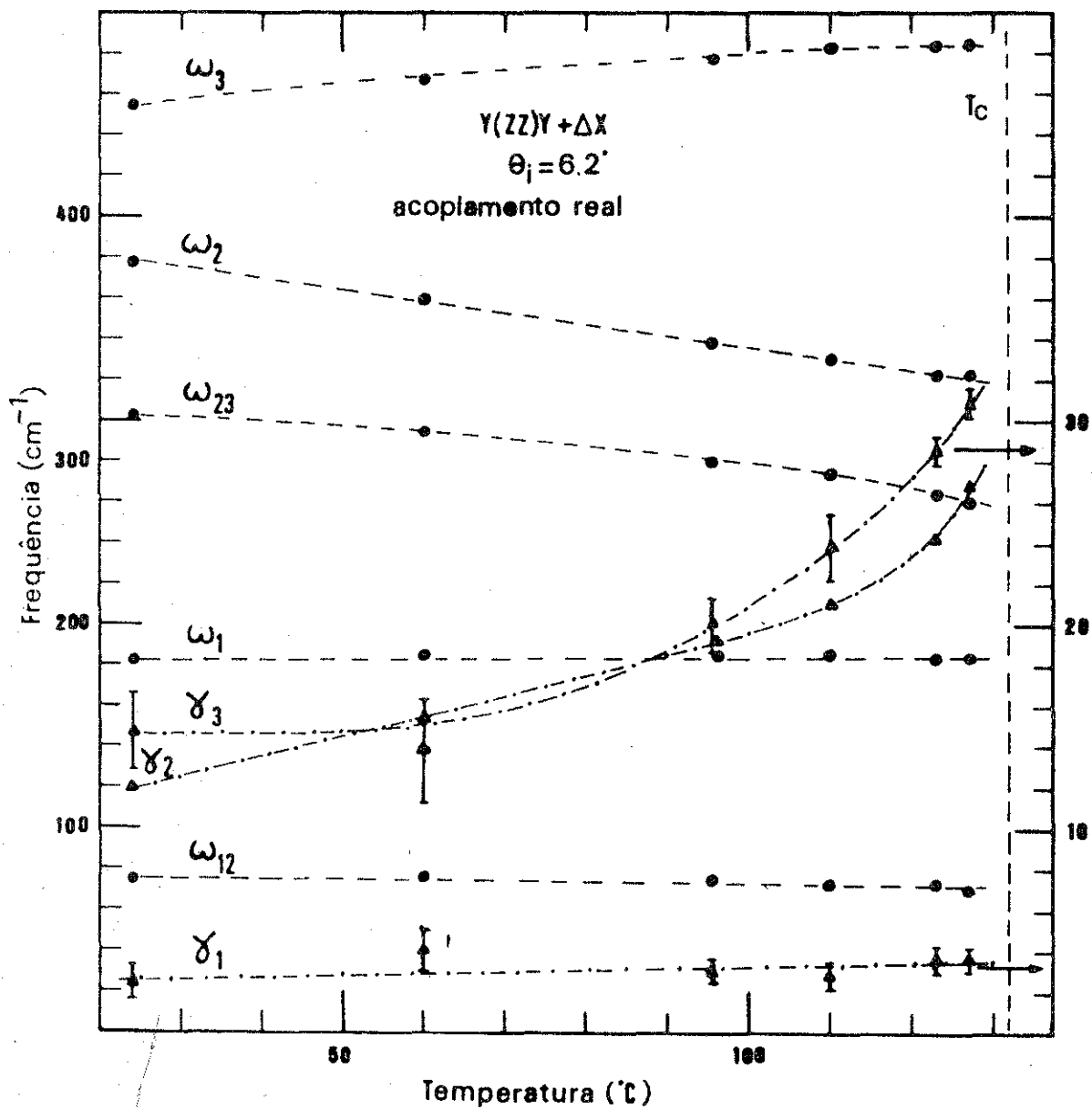


FIGURA 21

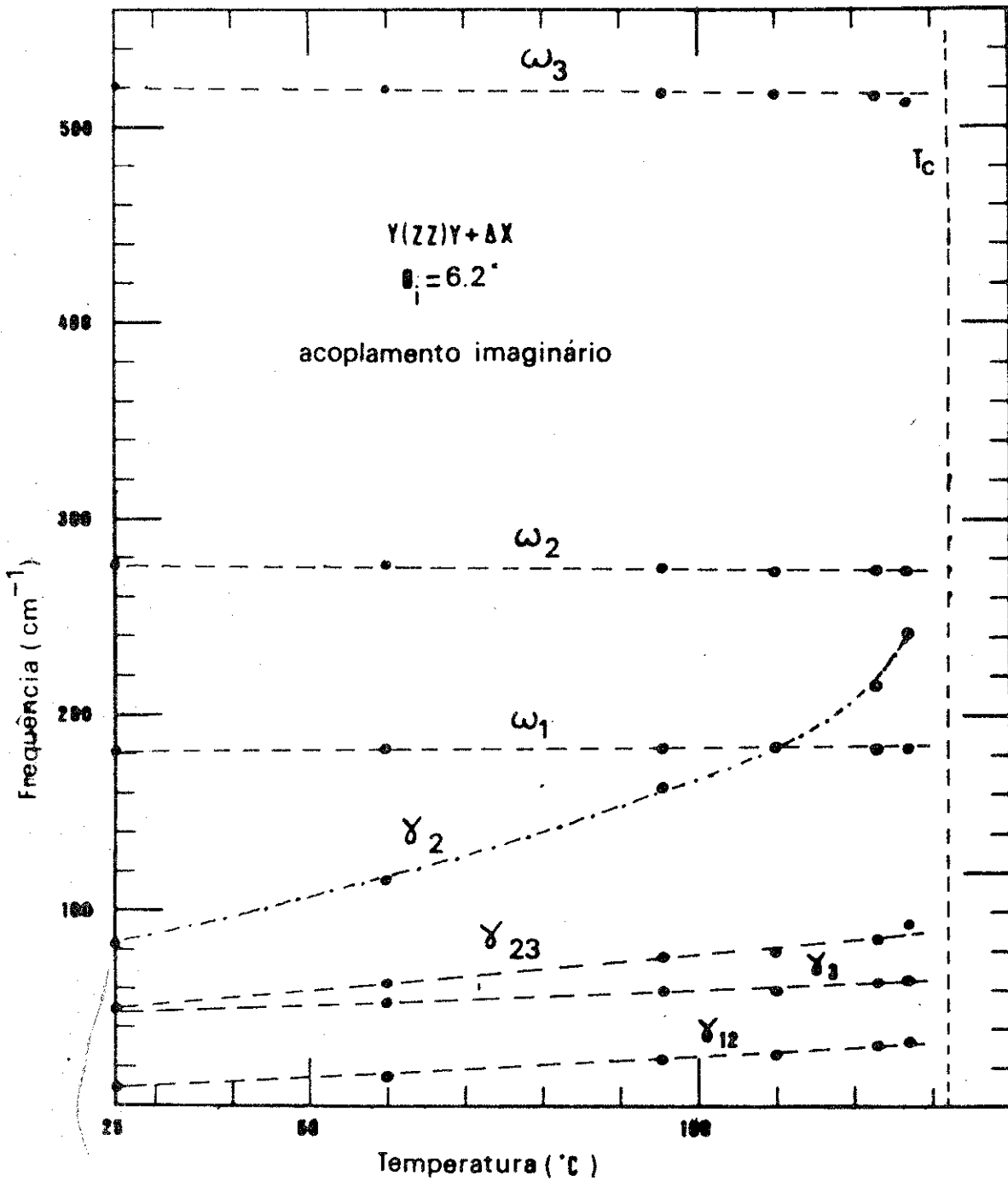


FIGURA 22

e os parâmetros de interação (γ_{12} e γ_{23}) variam linearmente com a temperatura, encontrando-se também a dependência não linear da largura de linha do segundo modo (γ_2).

É importante ressaltar neste ponto, que a dependência linear em função da temperatura é esperada pela teoria anarmônica (Ver Apêndice B).

As larguras de linha do 2º modo (γ_2) em função da temperatura obtida da análise com acoplamento real e imaginário são graficadas na Fig. 23 em papel semi-log apresentando um comportamento exponencial. Este comportamento foi obtido também por Scalabrin et al.⁴¹ da análise do espalhamento Raman a 90° com acoplamento real.

A fim de esclarecer a origem da "estrutura" remanescente em $\sim 270\text{cm}^{-1}$ durante a dispersão do segundo polariton, que foi recentemente atribuída por Burns e Dacol²⁴ a espalhamento de segunda ordem, estudamos a dependência com a temperatura da largura de linha desta estrutura, utilizando um ângulo de espalhamento pequeno para separar o polariton da mesma. As Figuras 24 e 25 mostram a dispersão de polaritons para ângulos de 1.7° e 1° respectivamente, onde o segundo polariton está praticamente na posição limite correspondente a frequência longitudinal do primeiro modo ($\sim 190\text{cm}^{-1}$).

Na Figura. 26 graficamos a dependência com a temperatura da largura da linha da estrutura remanescente, correspondente a Fig. 25, em papel semi-log. Vemos

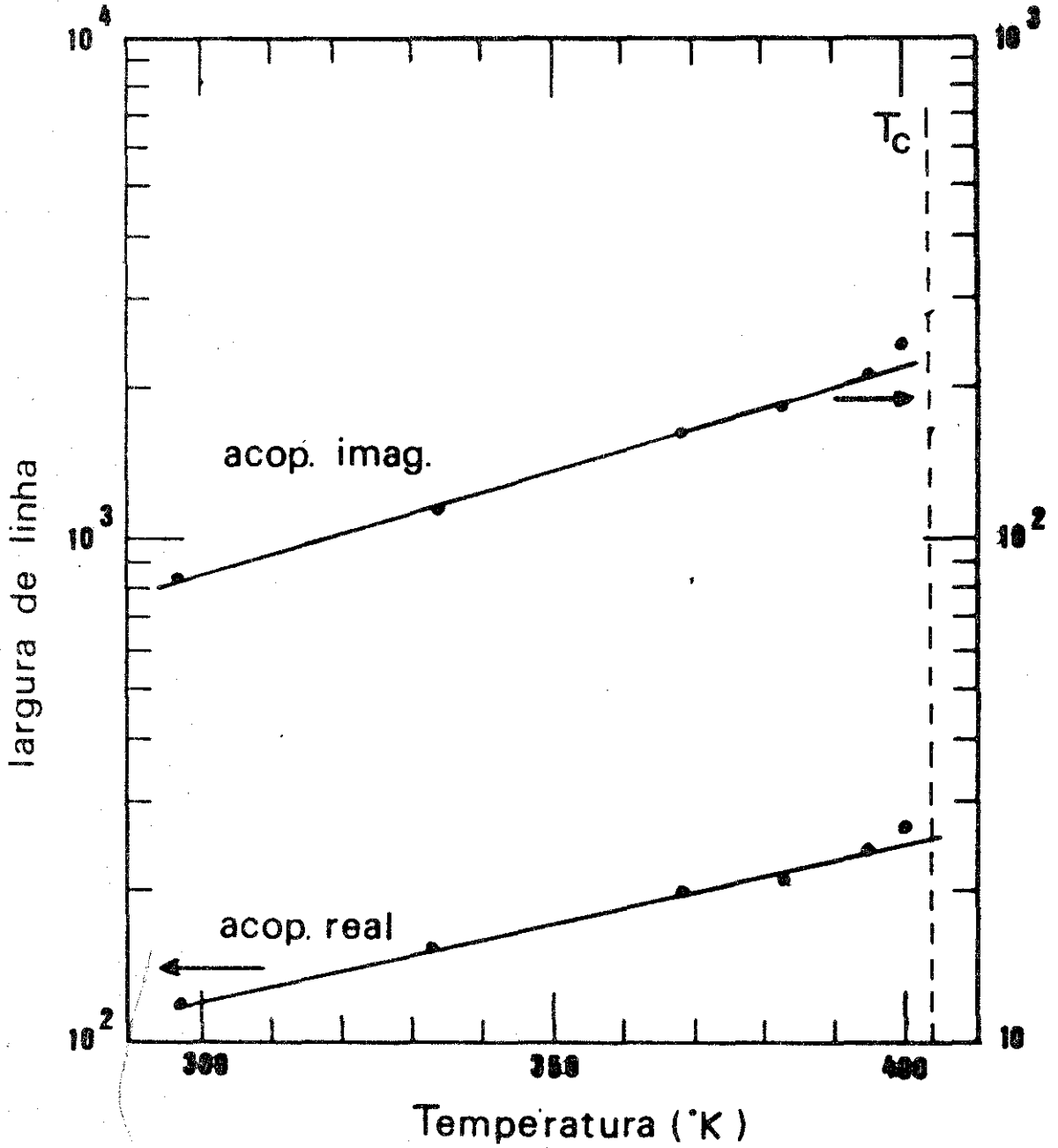


FIGURA 23

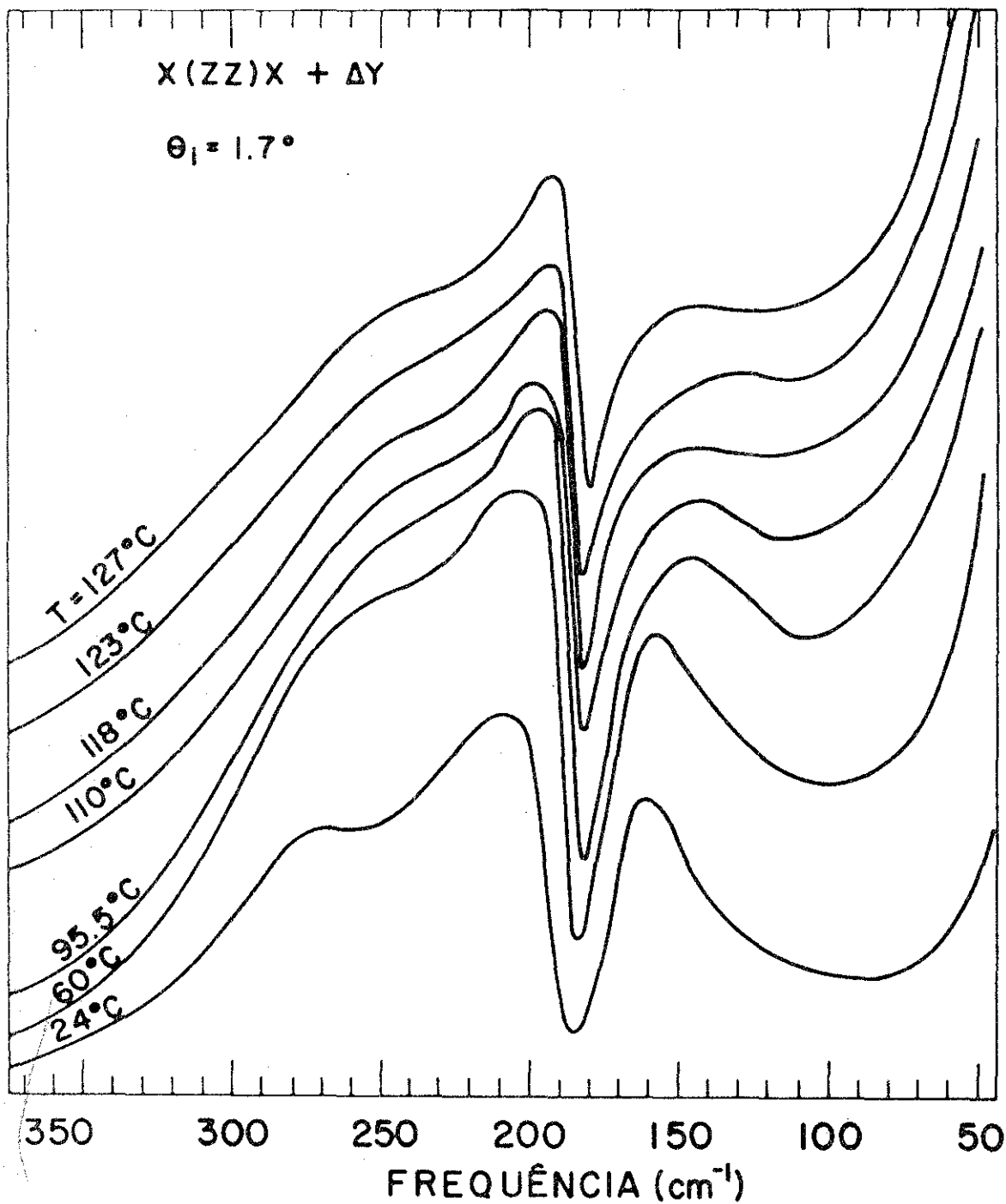


FIGURA 24

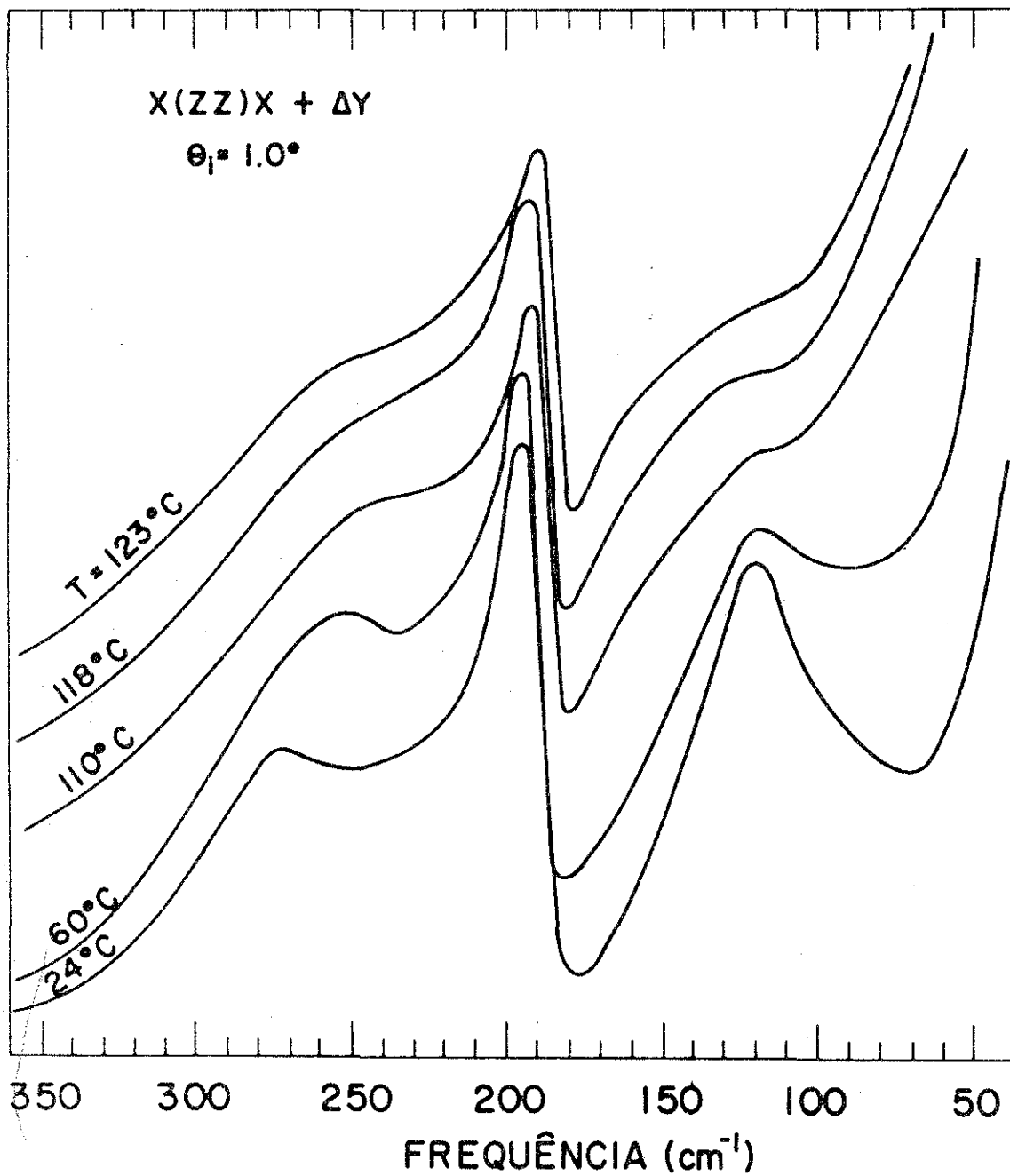


FIGURA 25

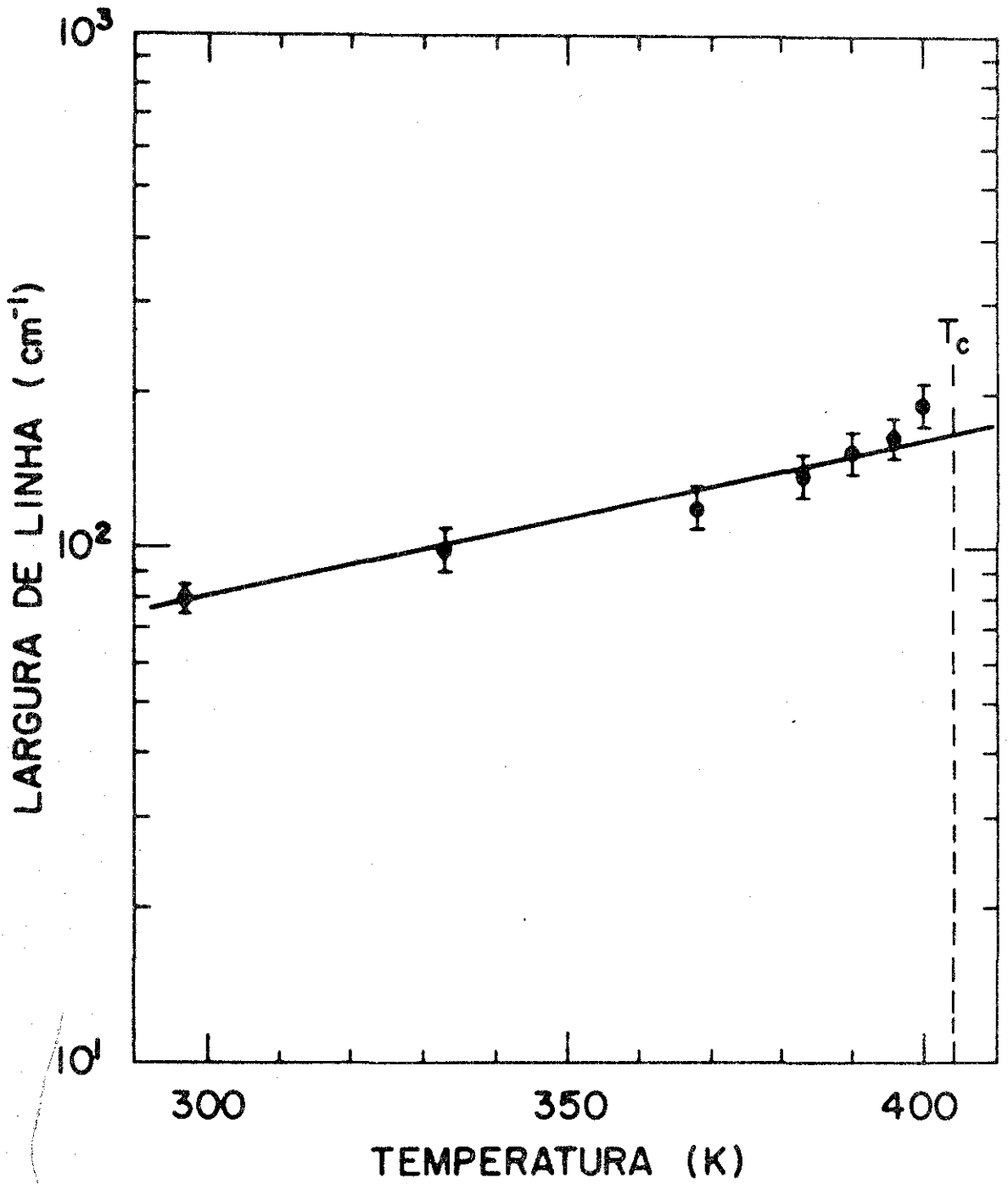


FIGURA 26

que a dependência é exponencial coincidindo com o comportamento da largura de linha de fonon de 270cm^{-1} . Este resultado confirma a suposição de Chaves et al³, onde a origem da estrutura é atribuída a "backscattering" provocado pela reflexão do feixe laser na fase posterior do cristal. Esta reflexão de aproximadamente 15% foi considerada quantitativamente por estes autores nos espectros de polaritons a ângulos pequenos a temperatura ambiente.

A expressão II-9 junto com a expressão II-28 foram usadas para calcular a dispersão do polaritons a temperatura ambiente, com este fim, foram utilizados como parâmetros da função resposta, os obtidos dos ajustes dos fonons (Fig. 21 e 22) e os valores das "cargas" dos fonons foram extraídos dos cálculos de infravermelho. (Tabela I); para o coeficiente eletro-óptico foi utilizado o valor $b \approx 5$ dado por Benson e Mills³. Estes cálculos foram anteriormente realizados por Chaves et al⁴ e Benson e Mills³, sendo que estes últimos autores consideraram só a interação entre os dois primeiros modos. Chaves et al⁴ consideraram o acoplamento entre os tres modos, mas não levaram em conta a contribuição eletro-óptica ao tensor Raman, muito importante para explicar a forte variação de intensidade do primeiro polariton (Ver Fig. 16). Estes cálculos teóricos com os dois modelos de acoplamento, dão um bom acordo com as medidas experimentais (Fig. 16) no que se refere as posições dos picos em função do ângulo de espalhamento e a largura de

linha do segundo polariton, mas falha na predição do comportamento da largura de linha do primeiro polariton. Este polariton, ao contrário do que acontece em outros cristais, aumenta sua largura de linha à medida que se dispersa para vetores de onda menores; mas é esperado o comportamento contrário dado que quando o vetor de onda diminui, aumenta o caráter de "foton" do polariton.

Este comportamento poderia ser explicado em parte devido ao ângulo de coleção finito utilizado nas experiências, mas a resolução utilizada ($\Delta q \approx 70\text{cm}^{-1}$) corresponde a menos de 15% da largura de linha observada. Duas causas foram propostas para este alargamento: a primeira, seria consequência do diferente "background" da densidade de estados de dois fonons acústicos "visto" pelo polariton na região de baixa frequência. Esta interpretação teria suporte pelo fato de que em torno de 36cm^{-1} ocorre o modo E(TO) "sobre amortecido" indicando a presença de um pico na densidade de estados de dois modos acústicos. A segunda, teria sua origem na existência de domínios ferroelétricos de 180° paralelos ao eixo ferroelétrico (\underline{c}), e postulando uma dependência empírica da largura de linha com a velocidade de grupo do polariton^{4 2} levando em conta que os polaritons de simetria A_1 se propagam no plano X-Y, seu amortecimento seria fortemente afetado pelas paredes de domínio. No próximo item, discutiremos um modelo de "desordem" que explicariam este compor-

tamento assim como a totalidade das anomalias que aparecem no estudo da transição de fase tetragonal-cúbica por espalhamento Raman e infravermelho.

III.5. Conclusões

Um modelo de "desordem" para explicar as transições de fase do BaTiO_3 foi proposto em 1948 por Mason e Mathias⁴³ no qual o ion Ti^{+4} pode ocupar seis posições nos vértices de um octaedro deslocadas do centro da célula unitária. Este modelo predizia a existência de uma fase com grupo de ponto C_{4v} (tetragonal) mas foi rejeitado pela existência de duas fases ferroelétricas adicionais. Comes, Lambert e Guinier⁴⁴ propuseram um modelo de "desordem" (CLG) em que o ion de Ti^{+4} pode ocupar uma das oito posições deslocadas do centro da célula ao longo do cubo. A célula unitária proposta por estes autores é mostrada na Figura. 27. Este modelo foi sugerido pelos autores para explicar a ocorrência de espalhamento anisotrópico difuso de raios X tanto no BaTiO_3 como no isomorfo KNbO_3 . Cochran⁴⁵, Hüller⁴⁶ e Harada et al²⁹ criticaram este modelo explicando o espalhamento difuso de raios X como consequência da existência de um modo "soft" sobre-amortecido. Porém no modelo CLG, a existência de um modo sobre-amortecido é consequência da "desordem" como vere -

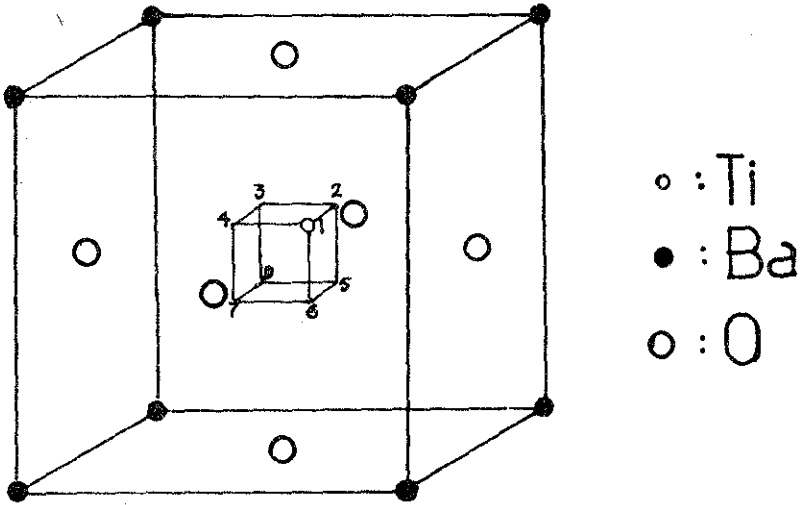


FIGURA 27

mos mas adiante.

No modelo CLG o ion Ti^{4+} na fase cúbica desloca-se ("tunnels") através da barreira de potencial nas tres direções diagonais com igual probabilidade, como efeito deste processo, a célula tem na média temporal a estrutura perovskita e um dos modos F_{1u} , aquele em que o ion Ti se movimenta contra os outros ions 12 , é fortemente amortecido. Na fase tetragonal, o ion Ti está preferencialmente nas fases 1-4 da Figura. 27 com "tunneling" no plano X-Y: e como consequência um dos modos E possuirá amortecimento crítico. À medida que nos aproximamos da transição de fase, o "tunneling" ao longo do eixo c aumenta e como resultado espera-se um comportamento anômalo da largura de linha de um dos modos A_1 (O modo em $270cm^{-1}$ como foi visto). Na fase romboédrica o Ti ocupa preferencialmente os sítios 1 e 2 com "tunneling" ao longo de X; isto provoca um modo B_1 sobre-amortecido, porém os modos A e B_2 serão sub-amortecidos. Finalmente, na fase romboédrica o Ti ocupa o sitio 1 resultando todos os modos com largura de linha normal.

As propriedades termodinâmicas do modelo CLG aplicado ao $BaTiO_3$ e ao $KNbO_3$ foram estudadas por Chaves et al ⁴⁷ encontrando que a sequência das transições de fase estão na ordem $C_{3v} \rightarrow C_{2v} \rightarrow C_{4v}$ com temperatura crescente. Este modelo foi aplicado por Oliveira et al ⁴⁸ para calcular termodinamicamente a contribuição do ion Ti ao

tensor dielétrico em todas as fases ferroelétricas, explicando a diferença existente entre as contribuições dos fonons e as medidas de capacitancia. A adição de um termo de relaxamento a constante dielétrica com parâmetros dependentes da frequência foi aplicado com êxito por Lima et al⁴⁹, para ajustar a dependência com a temperatura e a frequência, das curvas de ϵ_{OC} obtidas por medidas de capacitância por Wemple et al³⁷.

Almeida⁵⁰ estudou as regras de seleção do espalhamento Raman na presença da desordem proposta pelo modelo CLG, encontrando duas contribuições: uma proveniente do espalhamento coerente de todas as células do cristal, e outra incoerente devida ao movimento desordenado do íon de titânio (levando em conta uma certa correlação no plano XY). Esta última contribuição, possui regras de seleção, e aparece como um "background" difuso nos espectros. Com este modelo, o autor explica a diferença de "background" nas componentes XX e ZZ do espalhamento Raman dos modos A_1 , e interpreta as larguras de linha dos modos A_1 em 270cm^{-1} e 515cm^{-1} como devidas a destruição da coerência espacial dos fonons provocada pela desordem. Este modelo explica também, a permanência destas estruturas na fase cúbica. O fato que da análise de infravermelho, os modos A_1 obedecem a regra da seleção esperada na transição de fase, e de que na fase cúbica só os modos F_{1u}

aparecem, pode ser explicada pois a luz coletada no experimento provém de uma superfície muito grande (4mm x x 6mm) e só a simetria média é "vista", por outro lado as "estruturas" que ficam na fase cúbica não possuem dispersão de polaritons, não contribuindo portanto, à constante dielétrica.

Duas contribuições que esclarecem o mecanismo das transições de fase no BaTiO_3 foram realizadas recentemente por Silva et al⁵¹. Eles propuseram um Hamiltoniano no espírito do modelo CLG, e com a aproximação de campo médio, calcularam as funções termodinâmicas nas tres fases ferroelétricas, obtendo um bom acordo com medidas experimentais.

Laulicht e Benguigui⁵² estudaram os espectros de absorção em função da temperatura, na região de 2.8 μm , em monocristais monodomínio de BaTiO_3 com impurezas de Hidrogênio. Destes estudos os autores atribuem um forte caráter de "desordem" a transição de fase tetragonal-cúbica. Como comentário final queremos resaltar as contribuições mais importantes de nosso trabalho e sugerir algumas linhas de pesquisas complementares.

Obtivemos pela primeira vez os espectros de refletividade dos modos A_1 e estudamos o comportamento dos mesmos na transição de fase tetragonal-cúbica utilizando na análise, um modelo de modos acoplados. Estudamos também o comportamento dos polaritons de simetria A_1

em função da temperatura, obtendo um bom acordo tanto com as medidas de infravermelho como com resultados prévios de polaritons a temperatura ambiente e de espalhamento Raman a 90° . Da coincidência do valor extrapolado da constante dielétrica (ϵ_{oc}), seja a partir de infravermelho, seja a partir das medidas de fonons e polaritons, concluímos que a contribuição dos fonons a constante dielétrica não explica a anomalia da mesma na transição da fase, e portanto descarta a aplicabilidade da teoria de Cochran a este cristal. A questão da permanência da estrutura em 270cm^{-1} na fase cúbica, foi esclarecida a partir dos resultados de infravermelho e do estudo da largura de linha da mesma em função da temperatura, obtida da dispersão de polaritons a 1° . Fizemos também, uma cuidadosa revisão crítica da vasta bibliografia existente no tema. Demos também uma explicação qualitativa de todas as anomalias que aparecem no estudo dos modos dipolares usando o modelo CLG. Todos os argumentos dados anteriormente favorecem o mecanismo proposto pelo modelo CLG como responsável pela transição de fase ferroelétrica.

Queremos também sugerir algumas linhas de trabalho que serviriam para esclarecer definitivamente a natureza das transições de fase no BaTiO_3 . Uma delas seria o estudo cuidadoso por espectroscopia infravermelho dos modos F_{1u} na fase cúbica, mas devido a existência de um modo sobre-amortecido na região de $10 - 20\text{cm}^{-1}$, é preciso utilizar

para este fim, um espectrometro Fourier que atinja pelo me nos até 5cm^{-1} . Seria importante também, se possível, estu dar os espectros Raman de fonons nas fases ortorômbica e romboédrica para verificar a existência ou não de modos so bre-amortecidos nestas fases. Concludente quanto a exis - tência de fenômenos de relaxamento seria estudar a dependên cia com a temperatura da constante dielétrica paralela ao eixo óptico (ϵ_c) na região de $10^8\text{Hz} - 10^{10}\text{Hz}$. Recentemente foram feitas medidas na temperatura ambiente por Turik e Sevchenko⁵³ que encontraram uma forte variação da constan te dielétrica ϵ_c nesta região, e a 10^{10}Hz o valor de ϵ_c coincide com o obtido pela relação de LST com os dados de Raman, lamentavelmente estes autores não fizeram medidas em função da temperatura.

CAPÍTULO IV

ESTUDO DAS ANOMALIAS DE FONONS DO CuCl POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO.

IV.1. Introdução

Nos últimos anos, despertou grande interesse, o estudo da dinâmica de redes do CuCl, em particular o comportamento do fonon TO no centro da zona de Brillouin. O CuCl cristaliza na estrutura Zinblendada mostrada na Fig.28; sua célula primitiva contém uma única fórmula e consequentemente tem só um modo óptico de vibração. Este modo é de simetria T_d e é ativo Raman e Infravermelho. Todos os haletos cúpricos cristalizam na estrutura zinc-blenda com coordenação tetraédrica A^N B^{8-N}, mas o CuCl é de todos eles quem apresenta maior ionicidade na escala Phillips⁵⁷, com seu valor próximo ao valor crítico, onde os compostos binários são coordenados octaédricamente como o NaCl. É de⁵⁶ esperar que o CuCl apresente certas características peculiares não encontradas em outros compostos isomorfos.

Os espectros Raman dos modos ópticos do CuCl podem ser medidos nas configurações Z(XY)X, Z(XZ)X e Z(XY) \bar{Z} , sendo que esta última corresponde ao espectro longitudinal puro. Quatro estruturas foram encontradas nas medidas de espalhamento Raman designadas na literatura por α, β, γ e δ . A primeira (α) aparece a temperaturas relativamente altas

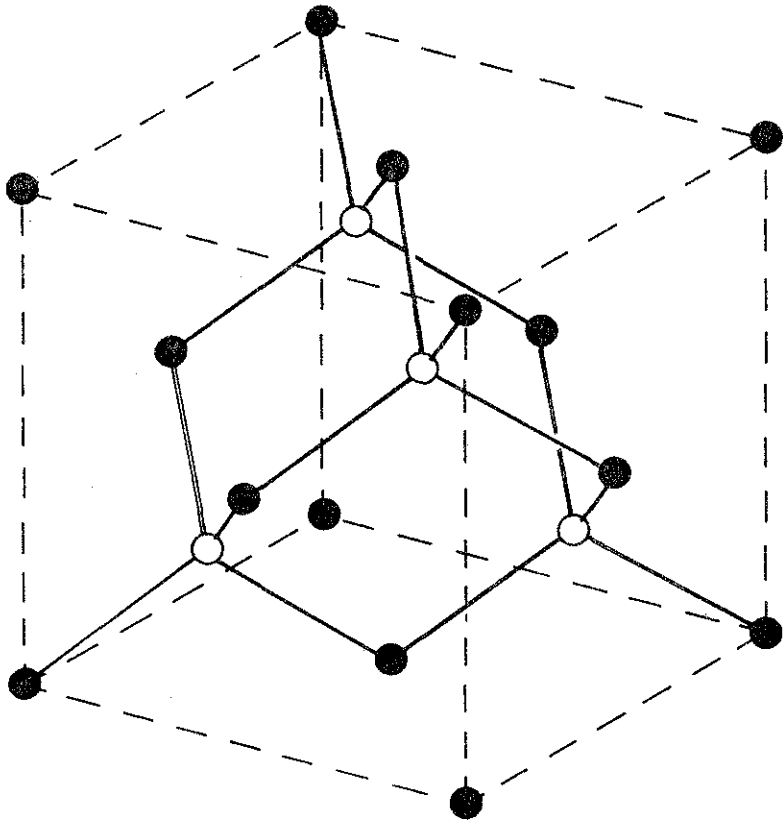


FIGURA 28

(> 100 K) e corresponde ao espalhamento de segunda ordem, a última (δ) foi demonstrado que corresponde ao modo longitudinal óptico ($\sim 212\text{cm}^{-1}$) usando-se a geometria de espalhamento $Z(XY)\bar{Z}$. As duas estruturas que despertaram forte polêmica entre diferentes autores são as designadas por β e γ , que ocorrem na região onde a teoria de grupo prediz a existência de um único modo óptico. Os espectros Raman nesta região apresentam uma banda intensa de largura de 30cm^{-1} aproximadamente, centrada em 151cm^{-1} (β), e uma banda fina (γ) em 171cm^{-1} .

Kaminov e Turner ⁵⁸ foram os primeiros em estabelecer o caráter fortemente anarmônico de CuCl , a partir das medidas e espalhamento Raman em função da temperatura, interpretando uma das estruturas adicionais (β) como espalhamento de segunda ordem. Esta interpretação foi utilizada também em trabalhos posteriores de Raman de Fukumoto et al ⁵⁹, Prevot e Sieskind ⁶⁰ e Potts et al ⁶¹. Estes últimos autores, não tiveram sucesso no ajuste dos espectros experimentais com lorentzianas, e para ter um bom acordo entre os cálculos da constante dielétrica (pela relação LST) e as medidas de capacitância, tomaram uma frequência intermediária entre as estruturas β e γ para o modo transversal óptico. Estes autores não deram atenção no fato de que a "estrutura" adicional aparece só nas mesmas componentes do tensor Raman que o fonon de primeira ordem. Por outro lado foi mostrado por estes autores, que a dependência com a temperatura de modo longitudinal segue o comportamento anômalo do parâmetro -

tro de rede, pois este parâmetro tem um mínimo em aproximadamente 100 K crescendo para ambos os lados (Plendt e Mansur^{6 2}).

O aparecimento das duas "estruturas" β e γ foi explicado por Krauzman et al^{6 3}, como efeito da interação a harmônica do fonon óptico com um contínuo de dois fonons usando a teoria proposta por Ruvaldse Zawadosuki^{6 4}. Como consequência deste mecanismo, a combinação de dois fonons acústicos com vetores de onda opostos, na região onde a densidade de estados dos mesmos é máxima, aparece nos espectros Raman de primeira ordem com as mesmas regras de seleção que o fonon TO.

Shand et al^{6 5} estudaram a dispersão de polaritons a 77 K e atribuíram o caráter de segunda ordem a estrutura " β ".

O modelo de Ruvals e Zawadovski^{6 4} foi utilizado por Fukumoto et al^{6 6} para analisar as larguras de linha e as frequências das estruturas β e γ entre 4.2 K e 300 K. A análise quantitativa foi feita considerando que o modo TO "hibridiza" com a combinação TA + LA de modos acústicos.

Shand et al^{6 7} estudavam o espectro Raman em função da pressão hidrostática a 40 K, encontrando uma variação linear muito pequena dos picos β e γ com a pressão, e uma variação linear muito forte da intensidade relativa dos mesmos.

Para a análise teórica utilizaram um modelo simi

lar ao de Ruvals e Zawadovski com parâmetros dependentes da pressão.

Shand e Hanson^{6 8} encontraram posteriormente que as altas pressões (~30 kbar) os dois picos β e γ convergem numa só estrutura.

Provot et al^{6 9} estudaram a dispersão inelástica de neutrons a 4.2°K , e fizeram uma análise teórica das curvas de dispersão, com a qual calcularam a densidade de estados de dois fonons acústicos encontrando dois picos em 156cm^{-1} e 168cm^{-1} . Este resultado foi utilizado por Fukushi et al^{7 0} para analisar os espectros de polaritons a 77 K utilizando o mecanismo proposto por Agranovich e Lalov^{7 1} (Ver próximo ítem). Os autores consideram que as duas estruturas calculadas por Prevot et al^{6 0}, que correspondem as combinações de dois fonons acústicos $\text{TA(L)} + \text{LA(L)}$ e $\text{TA(X)} + \text{LA(X)}$, se ativam em primeira ordem pelo acoplamento, contribuindo na constante dielétrica. Esta su posição é feita pelos autores para obter um bom ajuste das curvas de dispersão de polaritons. Alguns trabalhos foram feitos por espectroscopia infravermelho no CuCl. Plendl et al^{7 2} fizeram espectros de refletividade e absorção a 4°K , 77 K, e 300 K e a análise de Kramers-Krönig, mas não repararam nas estruturas anômalas.

Ikwaza^{7 3} estudou o espectro de absorção a 2 K encontrando tres estruturas e interpretou a banda de 156cm^{-1} como de segunda ordem.

Nos próximos itens apresentaremos o estudo da re

fletividade no infravermelho entre 12.5 K e 350 K e os trabalhos serão analisados com o modelo proposto por Agranovick e Lalov⁷¹ e Fukushi et al⁷⁰.

IV.2. Toeria de Hibridização e Resonância de Fermi.

Ruvals e Zawadovski⁶⁴ propuseram um mecanismo teórico para o acoplamento entre um modo óptico e dois modos acústicos através do termo de terceira ordem de anarmonicidade. Por este mecanismo, chamado de "hibridização", aparecem "estruturas" em forma de picos largos no espectro Raman de primeira ordem do modo TO, sendo que estes "picos" possuem as mesmas regras de seleção que o fonon, e sua posição é determinada pelos máximos da densidade de estados combinada dos dois fonons acústicos.

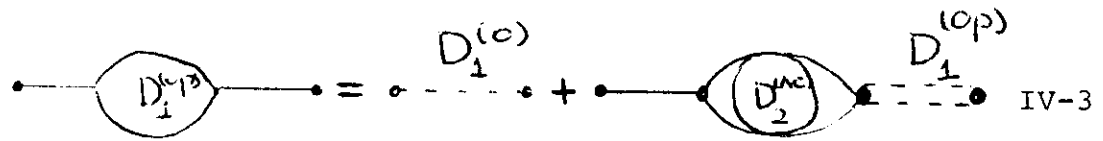
Seja $D_1^{(o)}(\vec{k}, \omega)$ a função de Green para o modo óptico:

$$D_1^{(o)}(\vec{k}, \omega) = \frac{1}{2} \omega(\vec{k}) \left[\frac{1}{\omega - \omega(\vec{k}) - 1/2i\Gamma} + \frac{1}{\omega + \omega(\vec{k}) - 1/2i\Gamma} \right] \quad \text{IV-1}$$

e g_3 o hamiltoniano de interação entre o modo óptico e os modos acústicos correspondentes ao terceiro termo da anarmonicidade:

$$\chi_3 = \frac{\lambda g_3}{V^{1/2}} \int \phi^{ac}(x) \phi^{ac}(x) \phi^{op}(x) d^3x \quad \text{IV-2}$$

Nesta expressão g_3 é um parâmetro, V o volume da célula, e ϕ^{ac} e ϕ^{op} são os operadores de campo dos modos acústicos e do modo óptico respectivamente. O diagrama correspondente a equação de Dyson da função de Green do modo óptico é:



e a equação correspondente é

$$D_1^{(op)}(\vec{k}, \omega) = \frac{D_1^{(o)}(\vec{k}, \omega)}{1 - g_3^2 D_1^{(o)} D_2^{(ac)}(\vec{k}, \omega)} \quad \text{IV-4}$$

onde $D_2^{(ac)}$ é a função de Green para os dois modos acústicos.

Como o modo óptico, medido por Raman ou infravermelho, possui vetor de onda $\vec{k} \approx 0$, os dois fonons acústicos deverão possuir vetores de onda opostos. A função $D_2^{(ac)}$ está relacionada com a densidade de estados de dois fonons acústicos através da relação:

$$\rho_2(\vec{k} \approx 0, \omega) = - \frac{1}{\pi \omega^2} \text{Im} D_2(\vec{k} \approx 0, \omega). \quad \text{IV-5}$$

A expressão IV-4 é idêntica a obtida no Capítulo II para os termos diagonais da função resposta no caso de acoplamento entre fonons, se $D_2^{(ac)}$ é substituída pela função resposta dos fonons, e g_3 é substituída pelos parâmetros de acoplamento. Vimos no item anterior que o modelo de Ruvais e Zawadovski dá um ajuste razoável dos espectros do CuCl, mas nesta teoria não está explícita a contribuição dos modos acústicos à função dielétrica.

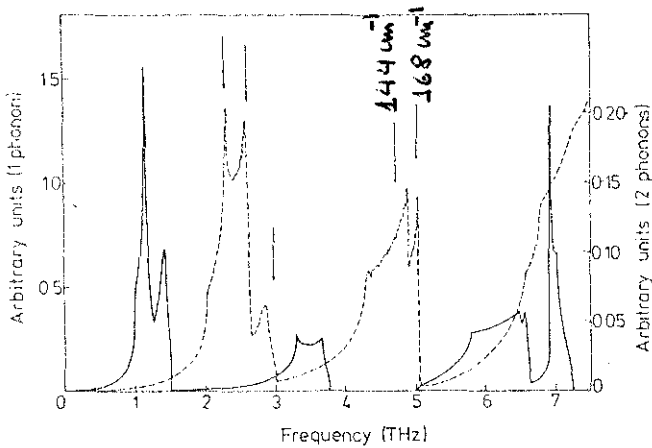
Agranovick e Lalov⁷¹ propuseram uma teoria um pouco diferente, chamada de ressonância de Fermi. Nesta a interação entre o fonon óptico e os modos acústicos, resulta na contribuição destes últimos na função dielétrica. Esta última pode ser escrita como:

$$\epsilon_{ij}(\omega) = \epsilon_{ij}(\infty) + \sum_u \frac{F_{ij}^u}{\omega^2 - \omega_u^2(0)} + \sum_{k,r,r'} \frac{F_{ij}^{rr'}(\vec{k})}{\omega^2 - [\omega_r(\vec{k}) + \omega_{r'}(-\vec{k})]^2}$$

IV-6

O primeiro termo corresponde a contribuição dos eletrons, o segundo termo a contribuição dos fonons e o terceiro a contribuição da combinação de dois modos acústicos dos ramos r e r' com vetor de onda oposto.

Na Figura. 29 mostramos a densidade de estados de dois fonons acústicos calculadas por Provot et al⁶⁹ a partir de medidas de espalhamento de neutrons a 4.2 K. Os dois picos assinalados correspondem as frequências de $\sim 144\text{cm}^{-1}$ e $\sim 168\text{cm}^{-1}$ e coincidem com as frequências das estruturas adicionais que aparecem nos espectros Raman a baixas temperaturas, tais picos correspondem a combinação de um modo transversal acústico com um modo longitudinal acústico dos pontos L e X respectivamente da borda da primeira zona de Brillouin.



One-phonon density of states (full lines—left hand scale) and combined density of states (broken lines—right hand scale) calculated on the basis of the 4.2 K shell-model analysis. The areas under the curves are normalised to 1 THz. The arrows indicate main features in the infrared absorption spectrum of CuCl at 2 K (Ikesawa 1973).

FIG. 29

Levando em conta o resultado do parágrafo anterior a expressão IV-6 pode ser descrita na forma:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{Q_T}{\omega_T^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_T} + \frac{Q_1}{\omega_{C1}^2 - \omega^2 - i\gamma_1\omega} + \frac{Q_2}{\omega_{C2}^2 - \omega^2 - i\gamma_2\omega} \quad \text{IV-7}$$

onde associamos uma largura constante ao fonon e as estruturas adicionais. A expressão IV-7 é a forma típica de modos dipolares não acoplados que foi discutida no Capítulo II e foi utilizada por Fukushi et al⁷⁰ para a análise da dispersão de polaritons do CuCl a 77 K. Também será usado por nós para a análise quantitativa da refletividade do CuCl em função da temperatura.

IV. 3. Descrição do equipamento e resultados experimentais.

As medidas de refletividade foram realizadas com o espectrofotômetro Perkin-Elmer 180 já descrito no Capítulo III. A amostra, um mono-cristal de dimensões 5mm-6mm-5mm, foi colocado no "dedo frio" de um criostato. (DISPLEX MOD. 2026, Air Products and Chemicals).

Este sistema funciona por fluxo contínuo de gás hélio atingindo uma temperatura mínima de $\sim 10\text{K}$. Uma resistência blindada é colocada em contacto com o "dedo frio", e é utilizada em combinação com um controlador proporcional (Artronix) para fixar a temperatura da amostra. Um termopar de ouro-cromel é colocado em contacto térmico com o "dedo frio" bem perto da amostra, para medir a temperatura. As medidas foram realizadas na região $500\text{cm}^{-1} - 50\text{cm}^{-1}$, utilizando uma janela de polietileno, e com uma resolução mínima de $\sim 55\text{cm}^{-1}$. O criostato foi montado num suporte rígido com deslocamento vertical, que permitiu colocar a amostra no foco do acessório de refletividade mostrado na Fig. 3. A estabilidade da temperatura em cada experimento foi de aproximadamente $\approx 0.5\text{K}$. Para obter o espectro absoluto de refletividade, os espectros da amostra foram comparados com o espectro padrão de um espelho de ouro obtido nas mesmas condições. Devido a contração a baixas temperaturas do "dedo frio", o foco foi ajustado em cada medida na região de alta refletividade. Este procedimento introduz uma fonte adicional de erro, sendo o erro total nas medidas de re

fletividade de aproximadamente $\pm 4\%$.

Na Figura 30 são mostrados os espectros de refletividade do CuCl na região de 300cm^{-1} - 50cm^{-1} (curva contínua) para algumas temperaturas entre 12.5 K e 82 K. Nestes espectros podem ser notadas tres estruturas, sendo que a intermediária ($\sim 166\text{cm}^{-1}$) é de intensidade muito fraca. Foi observado que esta última estrutura desaparece em ~ 100 K onde o parâmetro de rede tem um mínimo; por outro lado sua posição coincide com o pico (ω_{C_2}) da Fig. 29.

Estes espectros foram ajustados utilizando a expressão IV-7, não obtendo um bom resultado na região intermediária (140cm^{-1} - 170cm^{-1}). O ajuste foi melhorado sensivelmente mediante o acoplamento da estrutura intermediária com as outras duas. Isto foi feito, utilizando o modelo de acoplamento imaginário apresentado no Capítulo. II com dois parâmetros de interação, sendo estes parâmetros muito menores que as frequências próprias (ω_T , ω_{C_1} e ω_{C_2}). Na Fig. 30 mostramos também, por pontos, os valores calculados da refletividade com este último modelo.

Na Figura. 31 é graficada a parte imaginária da função dielétrica obtida do melhor ajuste do espectro de refletividade a 12.5 K.

A concordância entre este espectro e o espectro de absorção no infravermelho obtido por Fukumoto et al⁵⁹ é excelente e as posições dos picos assinaladas na figura estão em bom acordo com medidas de Raman.

Na Figura. 32 graficamos a parte real da função

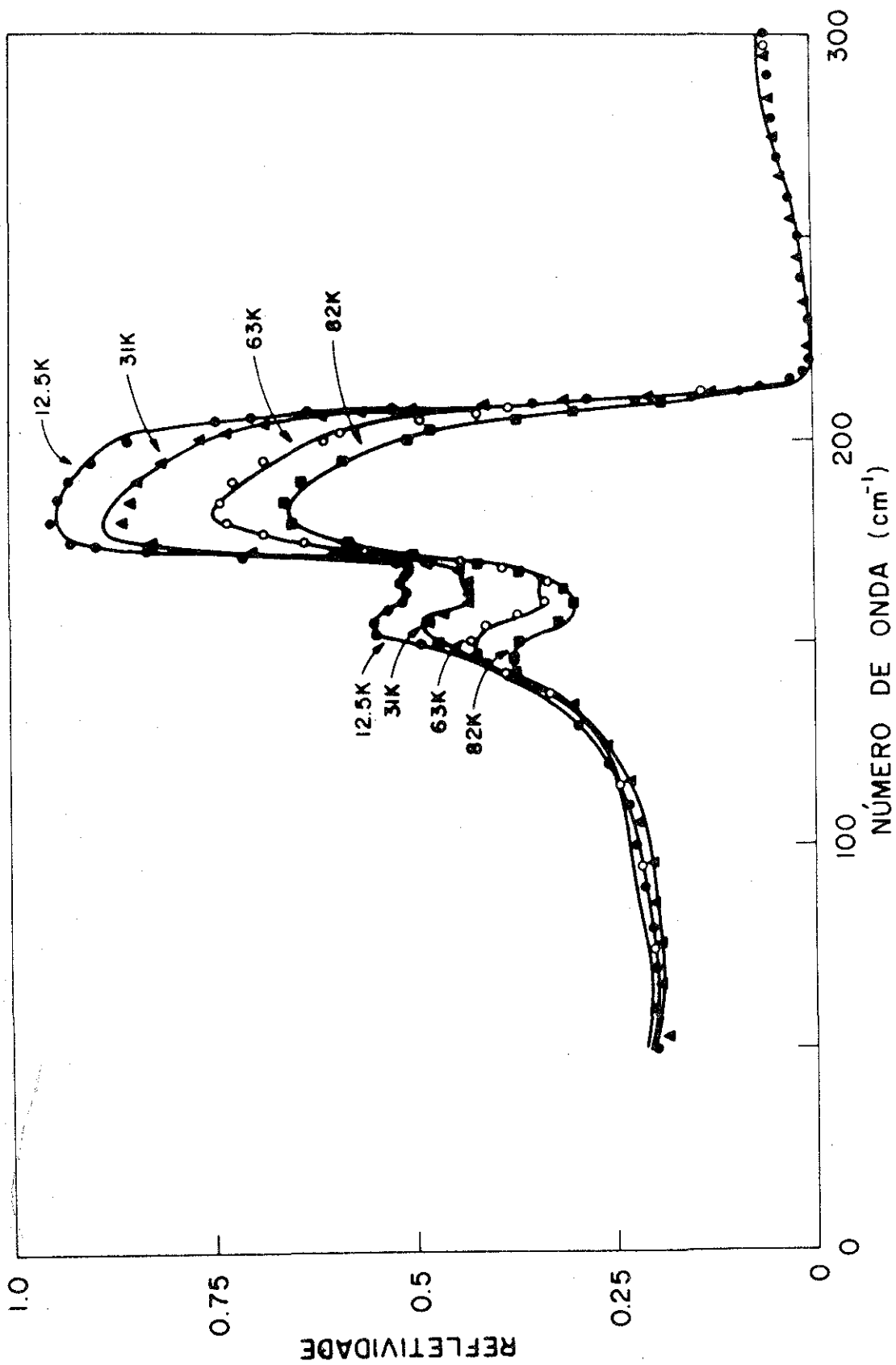


FIGURA 30

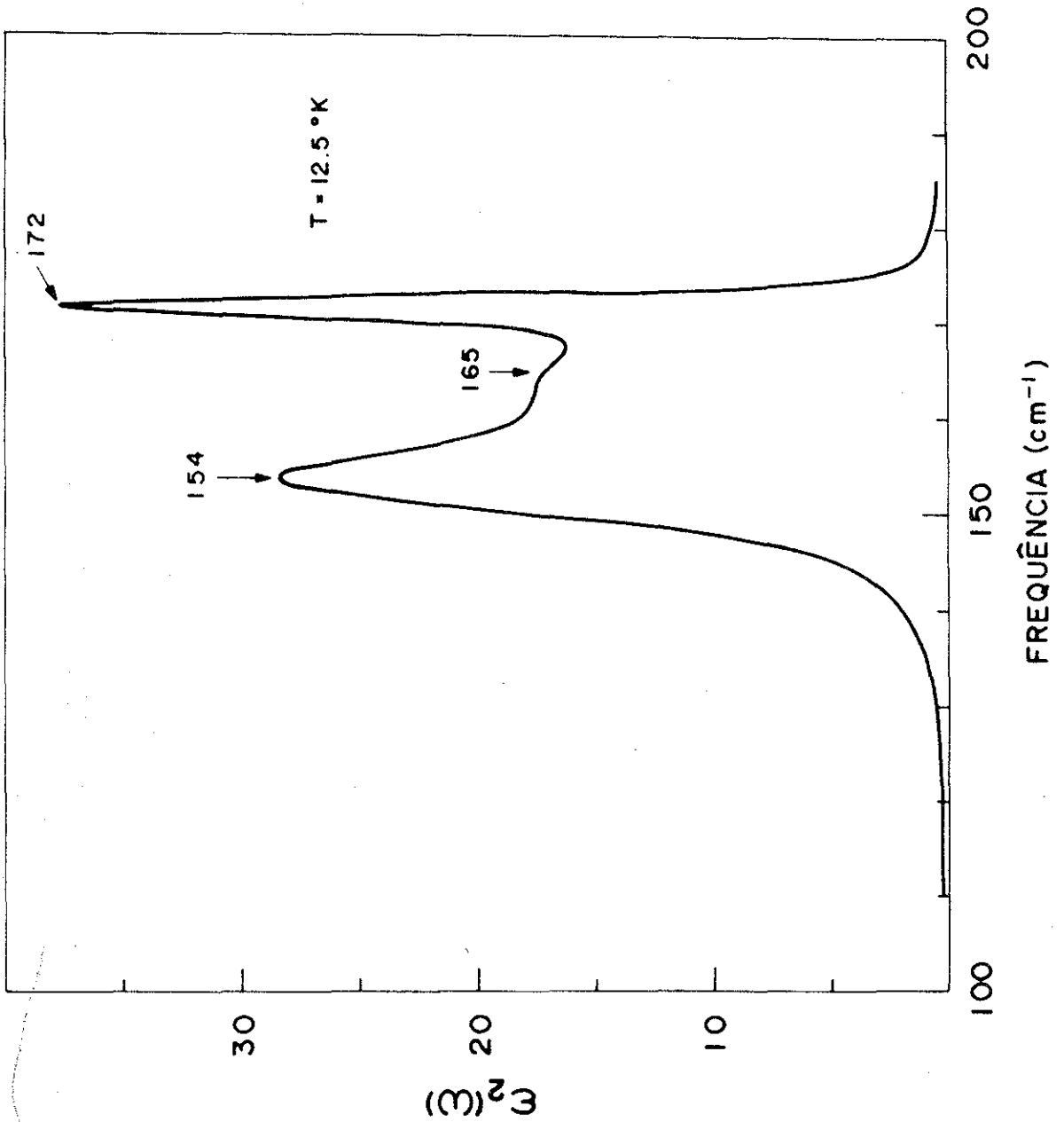


FIGURA 31

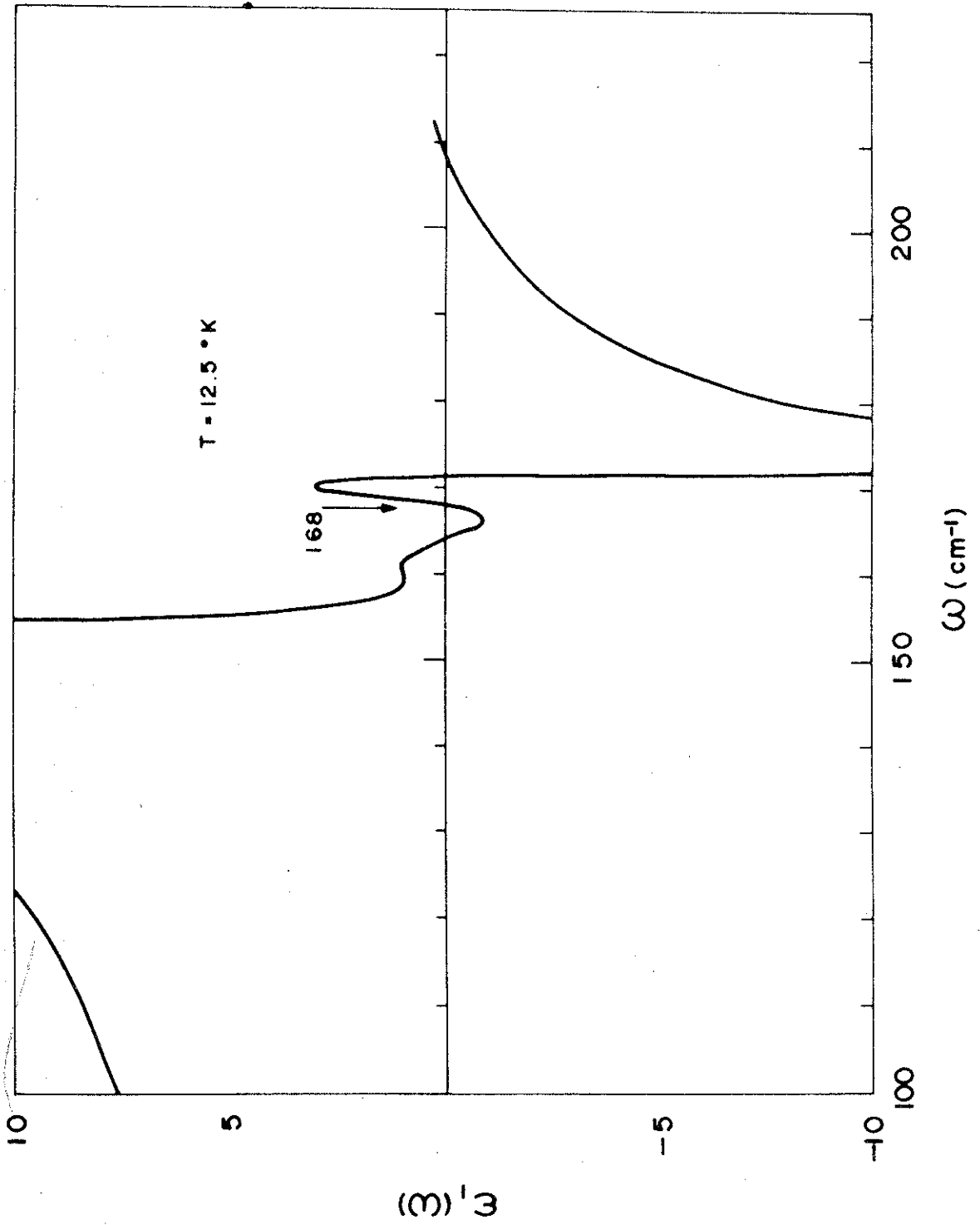


FIGURA 32

dielétrica. Neste gráfico o último zero ($\sim 210\text{cm}^{-1}$) corresponde a frequência longitudinal do modo óptico e seu valor coincide com o obtido por medidas de Raman.

Na Figura. 33 mostramos o comportamento da refletividade a temperaturas intermediárias juntamente com o melhor "fitting" obtido usando um modelo de dois osciladores amortecidos independentes (curva pontuada). Nestes espectros não aparece o pico intermediário e não foi necessário considerar o acoplamento. Vemos que aparece também, uma terceira estrutura em $\sim 50\text{cm}^{-1}$ mas já foi demonstrado que corresponde a espalhamento de segunda ordem. (Ver IV-1.).

Na Figura. 34 é apresentada a dependência com a temperatura dos picos obtidos da parte imaginária da função dielétrica e a frequência longitudinal do modo óptico, onde utilizamos a nomenclatura de Potts et al^{6 1}. Para efeitos de comparação também é mostrado o resultado de estudos por espalhamento Raman^{6 1}. A estrutura intermediária (triângulos) desaparece entre 90 K e 100 K onde ocorre a variação anômala do parâmetro de rede (indicado por uma flecha). O pico " β " é o que tem maior variação com a temperatura, e o pico (α) que aparece a partir de 100 K, corresponde a combinação de dois fonons.

Na Figura. 35 são mostrados os valores da constante dielétrica extrapolada (ϵ_0) em função da temperatura, obtida a partir do ajuste da função dielétrica juntamente com a obtida por Potts et al^{6 1} com medidas de capacitância a 9 GHz; o acordo é bom exceto na região de temperaturas intermediárias.

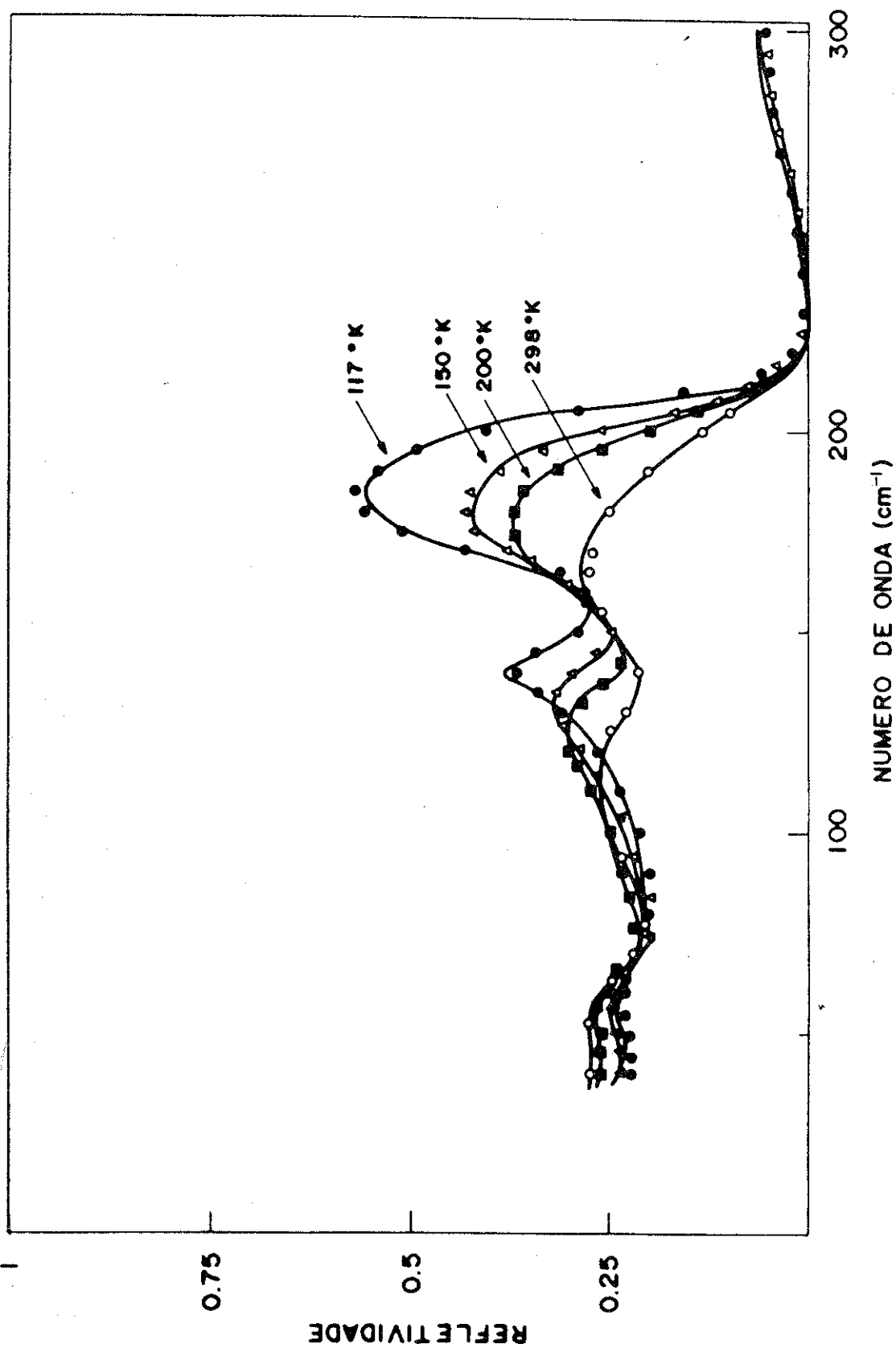


FIGURA 33

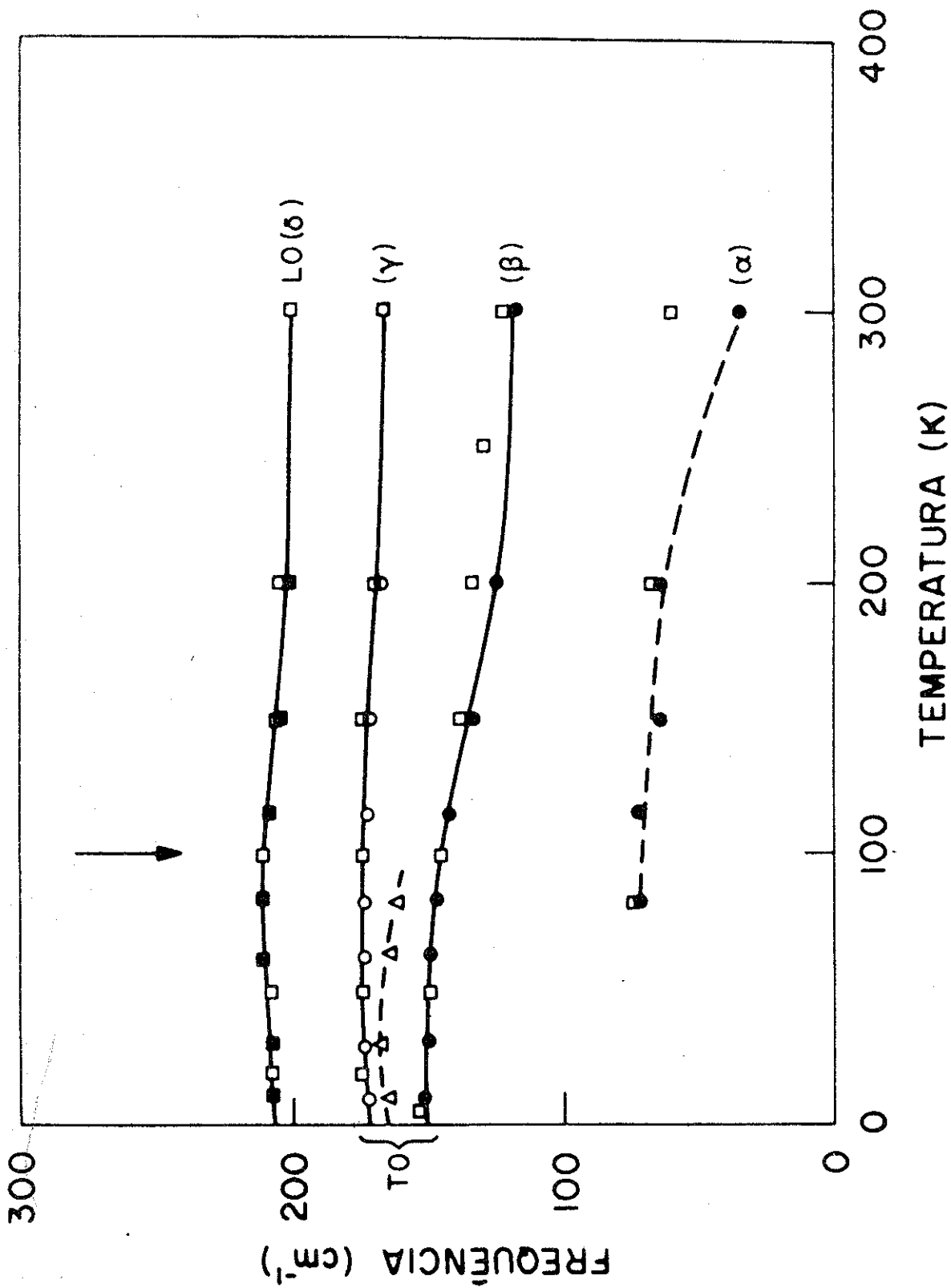


FIGURA 34

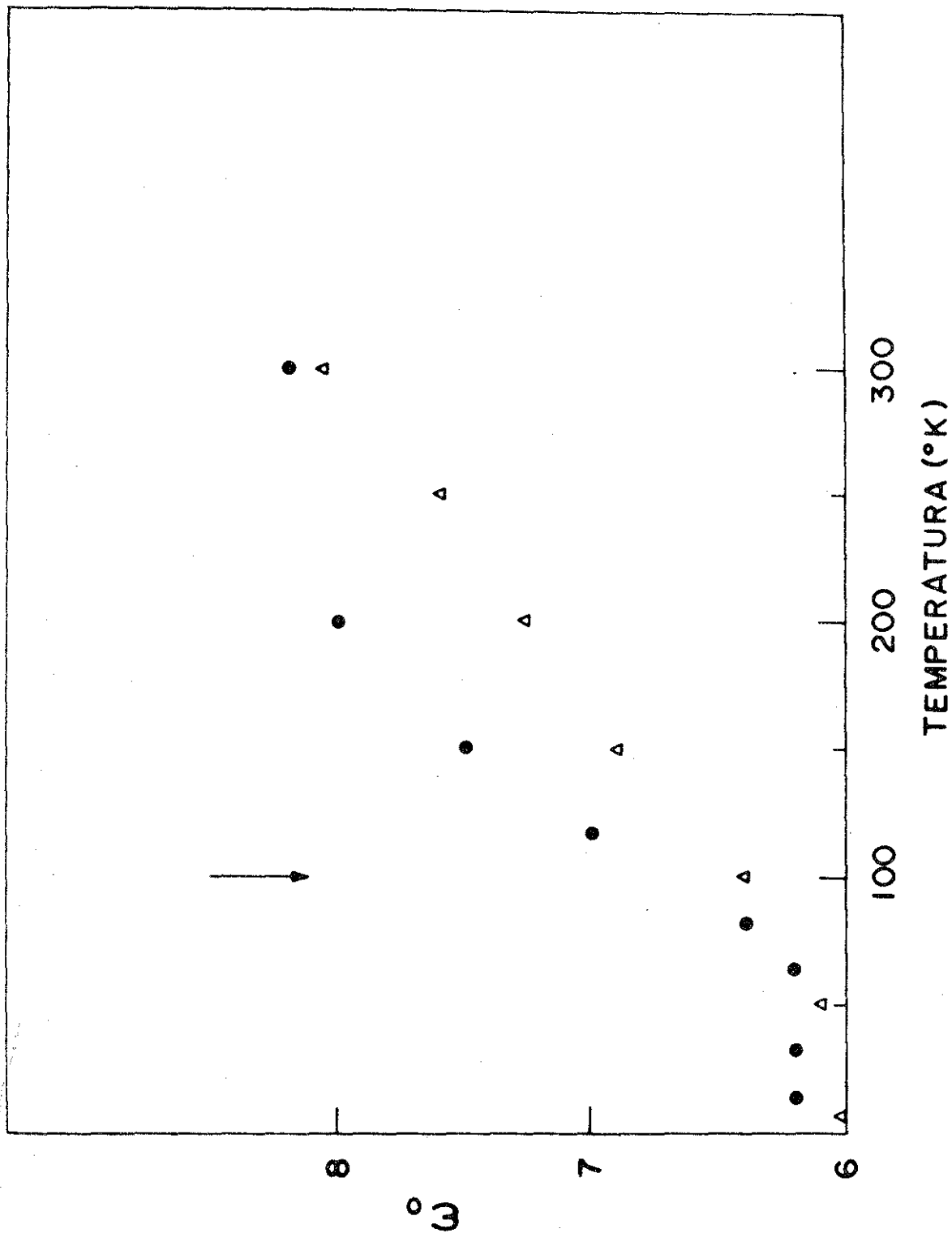


FIGURA 35

IV.4. Conclusões.

Fizemos o estudo da refletividade do CuCl em função da temperatura e analisamos os espectros com o modelo proposto por Agranovich e Lalov⁷¹ onde as estruturas adicionais contribuem na constante dielétrica e na dispersão de polaritons⁷⁰. Esta última suposição é reforçada pelo fato de que o cálculo da constante dielétrica usando a relação LST com um só modo óptico não dá um bom resultado comparado com as medidas de capacitância. O modelo utilizado, adicionando a baixas temperaturas o acoplamento entre as estruturas, apresenta um excelente "fitting" da refletividade e um bom acordo das posições das bandas com as medidas de absorção e espalhamento Raman.

O valor obtido para a constante dielétrica extrapolada concorda bem com as medidas de capacitância, dando fundamentação à hipótese da contribuição das estruturas adicionais à constante dielétrica.

Como comentário final, queremos sugerir algumas linhas de pesquisa que complementaríamos este trabalho. Uma delas, seria o estudo da dispersão de polaritons a baixas temperaturas (10 K - 40 K) onde as duas estruturas anômalas aparecem nitidas e seria possível então provar seu caráter polar. Outra seria o estudo de espalhamento de neutrons em função da temperatura, em particular, na região onde a estrutura intermediária desaparece e o parâmetro de rede é anômalo.

APENDICE A

TEOREMA DE FLUTUAÇÃO-DISSIPAÇÃO. RESPOSTA LINEAR E SUSCETIBILIDADE GENERALIZADA.

O espectro em frequências das flutuações de uma variável \underline{W} é dado pelo teorema flutuação-dissipação ou teorema de Nyquist

$$\langle |W|^2 \rangle_{\omega} = \frac{\hbar}{\pi} [n(\omega) + 1] \text{Im } G \quad \text{A-1}$$

onde $\text{Im } G$ é a parte imaginária da função de resposta linear G apropriada para a variável \underline{W} e $n(\omega)$ é o fator de Bose-Einstein

$$n(\omega) = \left[\exp \frac{\hbar\omega}{k_B T} - 1 \right]^{-1} \quad \text{A-2}$$

Em outras palavras, o Teorema de Nyquist estabelece que o espectro em frequência das flutuações de $W(t)$ está relacionada ao produto do fator térmico e a parte dissipativa (Imaginária) da função de resposta linear. A derivação deste teorema foi dada por Landau e Lifchitz⁷⁴ e no caso quântico por Benson e Mills¹.

Se o sistema possui diferentes variáveis W_1, W_2, \dots , existindo correlação entre elas a equação A-1 é generalizada:

$$\langle W_{\nu}^* W_{\mu} \rangle_{\omega} = \frac{\hbar}{\pi} [n(\omega) + 1] \operatorname{Im} G_{\nu\mu}(\omega) \quad \text{A-3}$$

no limite de altas temperaturas (limite clássico).

$$n(\omega) + 1 \cong \frac{k_B T}{\omega}$$

e a expressão II-1 coincide com o teorema de Nyquist para as flutuações de voltagem em circuitos elétricos.

Consideremos n variáveis X_{ν} que descrevem o sistema. Se estas variáveis são interdependentes haverá correlação entre suas flutuações.

Definimos a função de correlação temporal⁷⁴:

$$K_{\nu\mu}(t, t') = \langle X_{\nu}(t) X_{\mu}(t') \rangle \quad \text{A-4}$$

onde os "brackets" indicam a média no "ensemble".

No caso quântico a expressão A-4 é modificada:

$$K_{\nu\mu}(t, t') = \frac{1}{2} \langle \hat{X}_{\nu}(t) \hat{X}_{\mu}(t') + \hat{X}_{\mu}(t') \hat{X}_{\nu}(t) \rangle \quad \text{A-5}$$

onde $\hat{X}(t)$ são os operadores correspondentes as variáveis em questão. Para um sistema em equilíbrio $K_{\nu\mu}(t, t')$ é só função de $t' - t = \zeta$ e sem perda de generalidade pode-se escrever:

$$K_{\nu\mu}(\zeta) = \langle X_{\nu}(0) X_{\nu}(\zeta) \rangle \quad \text{A-6}$$

Pelo princípio de reversibilidade temporal $K_{\nu\mu}$ é função par de ζ

$$K_{\nu\mu}(t, t') = K_{\mu\nu}(t', t)$$

ou

$$K_{\nu\mu}(\zeta) = K_{\mu\nu}(-\zeta) = K_{\mu\nu}(\zeta) \quad \text{A-7}$$

Consideremos o espectro Fourier da variável $X_\nu(t)$

$$X_\nu(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} X_\nu(\omega) e^{-i\omega t} d\omega \quad \text{A-8}$$

podemos escrever então

$$K_{\nu\mu}(t, t') = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle X_\nu(\omega) X_\mu(\omega') \rangle e^{-i(\omega t - \omega' t')} d\omega d\omega' \quad \text{A-9}$$

Se $K_{\nu\mu}(t, t')$ é função só de $\zeta = t' - t$ o integrando deverá conter a função de Dirac, isto é:

$$\langle X_\nu(\omega) X_\mu(\omega') \rangle = \langle X_\nu X_\mu \rangle_\omega \delta(\omega' - \omega) \quad \text{A-10}$$

obtendo-se

$$K_{\nu\mu}(\zeta) = \int_{-\infty}^{+\infty} \langle X_\nu X_\mu \rangle_\omega e^{-i\omega\zeta} d\omega \quad \text{A-11}$$

Suponhamos agora que nosso sistema está sujeito a um estímulo externo $f(t)$, de modo que o Hamiltoniano apa

rece um operador de perturbação

$$\hat{V} = -\hat{X}f(t) \tag{A-12}$$

suponhamos ainda que o sistema é descrito por um conjunto de equações diferenciais lineares em $f_\nu(t)$ e $X_\nu(t)$, e definamos as variáveis $X_\nu(t)$ de modo que seu valor médio seja nulo em equilíbrio termodinâmico, o movimento do sistema fora de equilíbrio é descrito pela relação linear geral:

$$\langle X_\nu(t) \rangle = \int_0^\infty g_{\nu\mu}(\zeta) f_\mu(t - \zeta) d\zeta \tag{A-13}$$

onde ζ é positivo como consequência do princípio de causalidade. Os elementos de matriz $g_{\nu\mu}(\zeta)$ são chamados funções de Green para o conjunto de variáveis. Tomando as transformadas de Fourier das funções $g_{\nu\mu}(t)$ e $f_\mu(t)$:

$$f_\mu(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} F_\mu(\omega) e^{-i\omega t} d\omega \tag{A-14}$$

obtemos:

$$\langle X_\nu(t) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} G_{\nu\mu}(\omega) F_\mu(\omega) e^{-i\omega t} d\omega \tag{A-15}$$

onde:

$$G_{\nu\mu}(\omega) = \int_0^\infty g_{\nu\mu}(\zeta) e^{i\omega\zeta} d\zeta \tag{A-16}$$

As funções $G_{\nu\mu}(\omega)$ são chamadas susceptibilidades generalizadas do sistema.

No caso em que as forças $f_{\mu}(t)$ sejam monocromáticos:

$$F_{\mu}(\omega') = F_{\mu} \delta(\omega' - \omega) \quad \text{A-17}$$

se encontra

$$\langle X_{\nu}(t) \rangle = G_{\nu\mu}(\omega) F_{\mu} e^{-i\omega t} \quad \text{A-18}$$

As seguintes propriedades se obtêm da definição de G

$$G_{\nu\mu}^*(\omega) = G_{\nu\mu}(-\omega)$$

ou A-19

$$G'_{\nu\mu}(\omega) = G'_{\nu\mu}(-\omega) , \quad G''_{\nu\mu}(\omega) = -G''_{\nu\mu}(-\omega)$$

Estas propriedades podem ser usadas para estender a definição da função de Green ao plano complexo:

$$G_{\nu\mu}^*(\Omega) = G_{\nu\mu}(-\Omega^*) \quad \text{A-20}$$

É importante resaltar que esta propriedade é consequência de se assumir uma resposta linear de nosso sistema e a validade do princípio de causalidade, e como consequência as componentes real e imaginária da função de Green

são funções pares e ímpares respectivamente, obedecendo as relações de Kramers-Kroenig:

$$G'_{\nu\mu}(\omega) = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{G''_{\nu\mu}(\xi)}{\xi - \omega} d\xi$$

A-21

$$G''_{\nu\mu}(\omega) = -\frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{G'_{\nu\mu}(\xi)}{\xi - \omega} d\xi$$

A definição equivalente da função de Green para o caso quântico pode-se encontrar na Ref. 2. Sejam $A_\nu(t)$ e $A_\mu(t)$ os operadores correspondentes as variáveis $X_\nu(t)$ e $X_\mu(t)$, a função de Green retardada é definida:

$$G_{\mu\nu}^{[R]}(t) = -i \theta(t) \langle [A_\mu(t), A_\nu(0)] \rangle = \langle\langle [A_\mu(t), A_\nu(0)] \rangle\rangle_R$$

$$\text{onde } \theta(t) = \begin{cases} 1 & t \geq 0 \\ 0 & t < 0 \end{cases} \quad \text{A-22}$$

Definindo a função espectral⁽²⁾

$$R_{\mu\nu}^{[R]}(\omega) = \frac{1}{i} G_{\mu\nu}^{[R]}(\omega - i\epsilon) - G_{\mu\nu}^{[R]}(\omega + i\epsilon) = \text{Im } G_{\mu\nu}^{[R]}(\omega) \quad \text{A-23}$$

pode-se obter⁽²⁾:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dt}{2\pi} e^{i\omega t} \langle A_{\mu}(0) A_{\nu}(t) \rangle = \langle A_{\mu} A_{\nu} \rangle_{\omega} = [n(\omega) + 1] R_{\mu\nu}(\omega) =$$

A-24

$$[n(\omega) + 1] \text{Im } G_{\mu\nu}(\omega)$$

Esta última expressão corresponde ao teorema de flutuação-dissipação.

APENDICE B

MATERIAIS FERROELÉTRICOS E TEORIA DE COCHRAN

Um cristal é considerado ferroelétrico quando possui uma polarização espontânea na ausência de campo elétrico aplicado, e sua orientação pode ser mudada com a aplicação deste campo externo. Os materiais ferroelétricos experimentam com aumento de temperatura uma transição de fase, onde o cristal passa de uma fase polar (ferroelétrica) a uma fase não-polar (paraelétrica). Esta transição de fase nos ferroelétricos chamados "displacivos" (BaTiO_3 , KNbO_3 , PbTiO_3 , etc) é acompanhada de uma variação considerável dos parâmetros de rede e conseqüentemente de uma mudança na estrutura cristalina. A temperatura onde ocorre esta transição é chamada temperatura de Curie (T_C), e a transição é acompanhada de uma anomalia na constante dielétrica. Na fase para-elétrica a constante dielétrica segue a lei de Curie-Weiss:

$$\epsilon = \frac{C}{T - T_0} \quad \text{B-1}$$

onde T_0 coincide com T_C nas transições de fase de segunda ordem. A transição de fase é de primeira ordem quando é acompanhada de uma discontinuidade no calor específico e portanto de um calor latente. Tanto no BaTiO_3 como no PbTiO_3 a

transição de fase e de primeira ordem.

Devonshire⁵⁵ desenvolveu uma teoria fenomenológica termodinâmica para as transições de fase ferroelétrica para-elétrica, onde a energia livre é expandida no entorno da transição em potências de um parâmetro de ordem (geralmente a polarização \vec{P}) com coeficientes dependentes da temperatura. Esta teoria calcula as dependências com a temperatura da polarização espontânea, a relação entre a variação de entropia na transição de fase (Calor Latente) com a polarização espontânea, a dependência com a temperatura da constante dielétrica na fase ferroelétrica, etc., partindo do conhecimento de parâmetros experimentais, como a constante de Curie-Weiss (C) e a temperatura crítica (T_C).

Cochran⁵⁵ postulou que as transições de fase ferroelétricas são causadas pela instabilidade de um modo normal de vibração.

Usando um modelo de "shell" para a polarização dos íons encontrou para as frequências transversais e longitudinais:

$$\mu \omega_T^2 = R'_O - 4\pi \frac{(\epsilon^\infty + 2)(Z'e)^2}{9v}$$

B-2

$$\mu \omega_L^2 = R'_O + 8\pi \frac{(\epsilon^\infty + 2)(Z'e)^2}{9v}$$

Este cálculo foi obtido para um cristal diatômico com um modo óptico onde μ é a massa reduzida, R'_0 a constante de força de curto alcance, ϵ_∞ a contribuição eletrônica a constante dielétrica, Z' a carga efetiva do modo e v o volume da célula unitária. O segundo termo corresponde as forças eletrostáticas de longo alcance.

A relação de Liddne-Sachs-Teller (LST) vincula a constante dielétrica a baixa frequência com os modos normais:

$$\frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty} = \frac{\omega_L^2}{\omega_T^2} \quad \text{B-3}$$

e para ϵ_0 tendendo a infinito:

$$\omega_T \rightarrow 0 \quad \text{ou} \quad R'_0 \rightarrow \frac{4\pi}{9v} (\epsilon_\infty + 2) (Z'e) \quad \text{B-4}$$

isto é, a frequência transversal do modo de vibração (modo "soft") tende a zero na transição de fase como consequência das compensações existente entre as forças de curto e longo alcance. Este mecanismo, em que um modo de vibração tem sua força de restituição efetiva anulada, provoca a transição de fase. Esta teoria pode ser criticada pelo fato que as expressões B-2 são obtidas na aproximação estritamente harmônica, e a variação com a temperatura é introduzida em forma fenomenológica pela renormalização dos dois termos nas expressões B-2. Por exemplo, no BaTiO_3 os modos "soft" (F_{1u} na fase cúbica, E

na fase tetragonal) são sobre-amortecidos e consequentemente a aproximação harmônica não dá uma boa descrição destes modos.

Cowley ⁵⁶ reinterpretou a teoria de Cochran, usando a teoria geral anarmônica. Seu tratamento só é aplicável no caso de "anarmonicidade fraca.

Seu ponto de vista, é que em cristais ferroelétricos a frequência harmônica dada pela expressão B-2 é imaginária e consequentemente, o cristal é instável nesta aproximação. A função resposta para o modo "soft" pode ser escrita:

$$G(q_j, \omega) = \frac{1}{\omega_{qj}^2 - \omega^2 + 2\omega_{qj} \sum_j (\omega)} \quad \text{B-5}$$

onde ω_{qj} é a frequência própria do modo j e $\Sigma(\omega)$ a "autoenergia":

$$\Sigma(\omega) = \Delta(\omega) + i \Gamma(\omega) \quad \text{B-6}$$

As contribuições de 3a. e 4a. ordem de anarmonicidade da autoenergia podem ser escritas:

$$\Delta_4(q_j, \omega) = \frac{12}{\hbar} \sum_{q_1 j_1} v \begin{pmatrix} \vec{q} & -\vec{q} & \vec{q}_1 & -\vec{q}_1 \\ j & j & j_1 & j_1 \end{pmatrix} (2n(q_1 j_1) + 1)$$

é

$$\Delta_3(q_j, \omega) = - \frac{18}{\hbar} \sum_{\substack{q_1, q_2 \\ j_1, j_2}} V \begin{pmatrix} \vec{q} & \vec{q}_1 & \vec{q}_2 \\ j & j_1 & j_2 \end{pmatrix} \times \left[\frac{n_1 + n_2 + 1}{(\omega_1 + \omega_2 + \omega)p} + \frac{n_1 + n_2 + 1}{(\omega_1 + \omega_2 - \omega)p} + \frac{n_1 - n_2}{(\omega_2 - \omega_1 + \omega)p} + \frac{n_2 - n_1}{(\omega_1 - \omega_2 + \omega)p} \right] \quad \text{B-8}$$

Nestas expressões n corresponde ao número de ocupação de Bose dos fonons. Em cristais ferroelétricos o modo "soft" corresponde ao centro da zona de Brillouin ($q \approx 0$). O termo anarmônico de terceira ordem contribui também ao amortecimento, dando uma largura finita aos fonons.

A expressão B-5 pode ser escrita:

$$G(q_j, \omega) = \frac{1}{\tilde{\omega}_{qj}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma} \quad \text{B-9}$$

onde $\tilde{\omega}$ é a frequência renormalizada do modo normal. Esta teoria "quase-harmônica" é similar a teoria de Cochran, mas a dependência com a temperatura aparece explicitamente através dos fatores estatísticos nos diferentes termos anarmônicos. Usando B-7, B-8 e B-9 pode-se escrever:

$$\tilde{\omega}(q_j, \omega)^2 = \omega_{qj}^2 + 2 \omega_{qj} \left[\Delta_4(q_j, \omega) + \Delta_3(q_j, \omega) \right] \quad \text{B-10}$$

A altas temperaturas os fatores de Bose são proporcionais a temperatura, e os termos anarmônicos são considerados independentes da frequência ($\Delta(\omega) \approx \Delta(0)$), considerando que o modo "soft" tem sua frequência perto de zero. Com estas considerações pode-se escrever:

$$\omega_{qj}^2 = - AT_c \quad \text{B-11}$$

e

$$2 \omega_{qj} \left[\Delta_4(q_j, \omega) + \Delta_3(q_j, \omega) \right] = AT \quad \text{B-12}$$

de onde é obtido:

$$\tilde{\omega}_j^2 = A(T - T_c) \quad \text{B-13}$$

que é o comportamento previsto para o modo "soft" combinando B-1 e B-3. Esta teoria, pelas aproximações feitas, não seria aplicável para cristais com transições em baixas temperaturas (por ex. SrTiO_3), nem a cristais onde não é válida a aproximação de "anarmonicidade fraca" (Como o BaTiO_3 onde modos E e F_{1u} "soft" são sobre-amortecidos).

APENDICE C

DISCUSSÃO ELEMENTAR DA DISPERSÃO DE POLARITONS.

O polariton é consequência da interação da radiação do dipolo oscilante associada as vibrações de rede (fonons que contribuem na função dielétrica) com os fonons correspondentes. É possível obter a relação de dispersão dos mesmos relacionando as equações de Maxwell:

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = - \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$$

C-1

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$$

que escritas em componentes monocromáticas ficam:

$$\vec{q} \times \vec{E} = \frac{\omega}{c} \vec{B}$$

C-2

$$\vec{q} \times \vec{H} = - \frac{\omega}{c} \vec{E}$$

C-3

com as relações constitutivas do meio:

$$\vec{B} = \vec{\mu}(\vec{q}, \omega) \vec{H}$$

C-4

$$\vec{D} = \overleftrightarrow{\epsilon}(\mathbf{q}, \omega) \vec{E} \quad \text{C-5}$$

utilizando as equações C-2, C-3, C-4 e C-5 obtêm-se:

$$\mathbf{q} \times | \overleftrightarrow{\mu}^{-1}(\mathbf{q}, \omega) (\mathbf{q} \times \vec{E}) | + \frac{\omega^2}{c^2} \overleftrightarrow{\epsilon}(\mathbf{q}, \omega) \vec{E} = 0 \quad \text{C-6}$$

Esta relação se simplifica para cristais iônicos onde $\overleftrightarrow{\mu} \approx \delta_{ij}$ ($\vec{B} = \vec{H}$) e com simetrias maior que ortorombicas onde o tensor dielétrico é diagonal. Considerando uma destas direções principais de $\overleftrightarrow{\epsilon}$ e ondas transversais ($\vec{q} \cdot \vec{E} = 0$) obtém-se:

$$\frac{c^2 q^2}{\omega^2} = \epsilon(\mathbf{q}, \omega) \quad \text{C-7}$$

Esta última expressão se simplifica ainda mais pelo fato de que a radiação electromagnética excita modos de $q \approx 0$.

Consideremos o caso mais simples de uma rede cúbica com dois átomos por célula primitiva. No limite $q \rightarrow 0$ temos duas sub-redes vibrando em fases contrárias com coordenada relativa $\vec{u}_1 - \vec{u}_2$. A equação de movimento pode-se então escrever como:

$$\ddot{\vec{u}} + \omega_{TO}^2 \vec{u} = \frac{e^*}{\mu} \vec{E} \quad \text{C-8}$$

onde e^* é a carga efetiva, μ a massa reduzida e ω_{TO} a frequência própria de modo de vibração. Considerando soluções monocromáticas resolvemos C-8 para a coordenada do fonon:

$$\vec{u} = \frac{e^*}{\mu} \frac{\vec{E}}{\omega_{TO}^2 - \omega^2} \quad C-9$$

supondo que haja n dipolos por unidade de volume, pode-se escrever a polarização iônica como:

$$\vec{P} = n e^* \vec{u} = \frac{ne^{*2}}{\mu} \frac{1}{\omega_{TO}^2 - \omega^2} \cdot \vec{E} \quad C-10$$

Da relação entre o vetor deslocamento e o campo elétrico

$$\vec{D} = \vec{E} + 4\pi\vec{P} = \epsilon(\omega) \vec{E} \quad C-11$$

obtemos a expressão para a função dielétrica:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{4\pi ne^{*2}}{\mu} \frac{1}{\omega_{TO}^2 - \omega^2} = \epsilon_{\infty} + \frac{\Omega_p^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2} \quad C-12$$

onde ϵ_{∞} é a contribuição eletrônica à mesma.

Combinando a relação de dispersão C-7 com a expressão C-12 obtemos a equação:

$$\frac{c^2 q^2}{\omega^2} = \epsilon_\infty + \frac{\Omega_p^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2} \quad \text{C-13}$$

A resolução desta equação fornece duas raízes:

$$\omega^2 \pm(q) = \frac{1}{2} \left(\frac{c^2 q^2}{\epsilon_\infty} + \omega_{TO}^2 + \Omega_p^2 \right) \pm \frac{1}{2} \left[\left(\frac{c^2 q^2}{\epsilon_\infty} - \omega_{TO}^2 - \Omega_p^2 \right) + \frac{4c^2 q^2 \Omega_p^2}{\epsilon_\infty} \right]^{1/2} \quad \text{C-14}$$

para $cq \gg \omega_{TO}$ a solução $\omega+(q)$ (ramo superior) tende a

$$\omega+(q) \rightarrow \frac{cq}{\epsilon_\infty^{1/2}} \quad \text{C-15}$$

e o ramo inferior

$$\omega-(q) \rightarrow \omega_{TO} \quad \text{C-16}$$

Para $q \rightarrow 0$ temos duas soluções assintóticas:

$$\omega-(q) \rightarrow \frac{cq}{\epsilon_0^{1/2}} \quad \text{C-17}$$

$$e \quad \omega+(q) \rightarrow (\omega_{TO}^2 + \Omega_p^2)^{1/2} = \omega_{LO} \quad \text{C-18}$$

A função C-14 é mostrada esquematicamente na

Fig. 36:

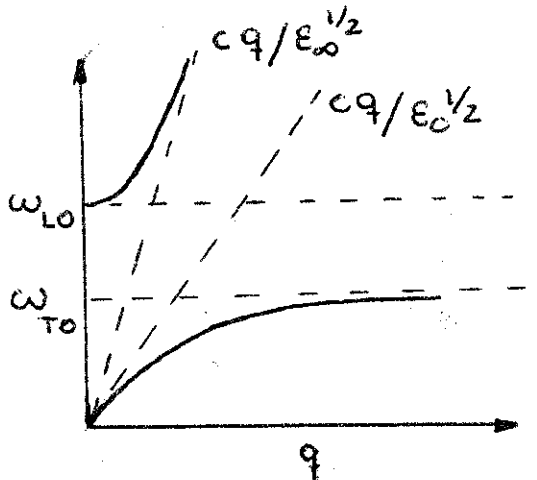


FIGURA. 36

O modo longitudinal (ω_{LO}) corresponde a uma propagação paralela ao campo elétrico $\vec{q} \cdot \vec{E} \neq 0$, e da equação de Maxwell:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = 0 \quad \text{ou} \quad \epsilon(\omega) \vec{q} \cdot \vec{E} = 0 \quad \text{C-19}$$

Vemos que estes modos ocorrem nos zeros da função dielétrica:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\Omega_p^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2} = 0 \quad \text{C-20}$$

de onde obtemos:

$$\omega_{LO}^2 = \omega_{TO}^2 + \frac{\Omega_p^2}{\epsilon_{\infty}} = \frac{\epsilon(0)}{\epsilon_{\infty}} \omega_{TO}^2 = \frac{\epsilon_0}{\epsilon_{\infty}} \omega_{TO}^2 \quad \text{C-21}$$

onde ϵ_0 é o valor a frequência zero da função dielétrica .
 Desta última expressão, é deduzida a relação de Liddane -
 Sachs - Teller (LST):

$$\frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty} = \frac{\omega_{LO}^2}{\omega_{TO}^2} \quad \text{C-22}$$

A função dielétrica C-13 pode-se escrever de ou-
 tra maneira:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty \frac{\omega_{LO}^2 - \omega^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2} \quad \text{C-23}$$

O tratamento anterior pode ser generalizado para
 cristais uniaxiais onde o tensor dielétrico é diagonal:

$$\epsilon_{\alpha\beta}(\omega) = \delta_{\alpha\beta} \epsilon_{\alpha\alpha}(\omega) \quad \text{C-24}$$

podendo escrever:

$$\epsilon_{ZZ} = \epsilon_{\parallel}(\omega) \quad \text{C-25}$$

$$\epsilon_{XX} = \epsilon_{YY} = \epsilon_{\perp}(\omega)$$

Se temos vários modos de cada simetria, a expres-
 são C-13 pode ser generalizada:

$$\epsilon_{\parallel}(\omega) = \epsilon_{\infty\parallel} + \sum_i \frac{\Omega_{p\parallel i}^2}{\omega_{T0\parallel i}^2 - \omega^2} \quad \text{C-26}$$

$$\epsilon_{\perp}(\omega) = \epsilon_{\infty\perp} + \sum_i \frac{\Omega_{p\perp i}^2}{\omega_{T0\perp i}^2 - \omega^2} \quad \text{C-27}$$

Se as oscilações de propagam em direções cristalográficas definidas (com vetor de onda paralela ou perpendicular ao eixo óptico), terão caracter "puro" e a equação C-7 se transforma:

$$\frac{c^2 q^2}{\omega^2} = \epsilon_{\perp}(\omega) \quad \text{C-28}$$

que corresponde a relação de dispersão dos polaritons "ordinários", e

$$\frac{c^2 q^2}{\omega^2} = \epsilon_{\parallel}(\omega) \quad \text{C-29}$$

que corresponde nos polaritons "extraordinários".

Para uma direção arbitrária do vetor de onda, onde este forma um ângulo θ com o eixo óptico, a relação de dispersão fica:

$$\frac{c^2 q^2}{\omega^2} = \frac{\epsilon_{\parallel}(\omega) \epsilon_{\perp}(\omega)}{\sin^2 \theta \epsilon_{\perp}(\omega) + \cos^2 \theta \epsilon_{\parallel}(\omega)} \quad \text{C-30}$$

Esta última relação corresponde a excitações que não tem simetria definida que são chamadas polaritons "obliquos". No caso de $\theta = 0^\circ$ o $\theta = 90^\circ$ a expressão C-30 se reduz as C-28 e C-29.

As relações de dispersão C-28 e C-29 podem ser aplicadas qualquer que seja a expressão da função dielétrica, com a restrição que esta seja real, não sendo portanto, aplicáveis ao caso em que as excitações tenham amortecimento. A prática tem mostrado que o uso destas expressões para a dispersão de polaritons, desprezando os amortecimentos, fornece um bom "fitting" das curvas experimentais. Alguns autores propuseram uma generalização das expressões C-28 e C-29 considerando no segundo termo, a parte real da função dielétrica. Nesta aproximação, existe um valor de onda crítico (q_c) onde a curva de dispersão do ramo inferior tem um ponto de retorno; mas este comportamento nunca foi encontrado experimentalmente. O método da função resposta apresentado no Capítulo. II, contorna esta dificuldade sem necessidade de supor frequências e vetores de onda bem definidos às excitações do medio. Na formulação da função resposta, as variáveis que entram na teoria em forma natural são as frequências $\omega = \omega_e - \omega_s$ e a transferência de vetor de onda $\vec{q} = \vec{k}_e - \vec{k}_s$. Se o material é transparente estas quantidades são reais, e ficam definidas pela geometria de espalhamento.

LISTAGEM DE FIGURAS

- FIGURA 1. Célula unitária do BaTiO_3 23.
- FIGURA 2. Diagrama óptico do espectrofotômetro Perkin Elmer 180 30.
- FIGURA 3. Diagrama óptico do acessório de refletividade e forno utilizado para realizar as medidas de refletividade em função da temperatura 32.
- FIGURA 4. Diagrama em blocos da montagem utilizada nas medidas de polaritons 34.
- FIGURA 5. Geometria de espalhamento utilizada nas medidas de polaritons 36.
- FIGURA 6. Refletividade de uma face a-c polida de cristal de BaTiO_3 para polarização paralela (curva contínua) e perpendicular (curva tracejada) ao eixo ferroelétrico 39.
- FIGURA 7. Refletividade de uma face a-c do cristal de BaTiO_3 depois do ataque químico, para polarização paralela (curva contínua), perpendicular (curva tracejada) e orientada a 45° (curva tracejada com pontos) em relação ao eixo ferroelétrico 40.
- FIGURA 8. Refletividade na região do infravermelho distante do BaTiO_3 a temperatura ambiente, para os mo

dos E (curva contínua) e modos A_1 (curva tracejada) 42.

FIGURA 9. Refletividade dos modos A_1 do $BaTiO_3$ a temperatura ambiente (curva contínua) e melhor ajuste obtido com modelos de: acoplamento real (linha tracejada), acoplamento imaginário (curva tracejada com pontos) e osciladores independentes (curva tracejada com dois pontos) 43.

FIGURA 10. Parte imaginária da função dielétrica dos modos A_1 a temperatura ambiente obtida do melhor "fitting" com: modelo de acoplamento real (curva contínua), modelo de acoplamento imaginário (curva de traço-ponto) e modelo de osciladores independentes (curva tracejada). As flechas indicam as posições dos frequências "quase-harmônicas" transversais 47.

FIGURA 11. Parte real da função dielétrica dos modos A_1 a temperatura ambiente obtida do melhor ajuste com os modelos de: acoplamento real (curva contínua), acoplamento imaginário (curva de traço-ponto) e osciladores independentes (curva tracejada). As flechas indicam as posições das frequências "quase-harmônicas" longitudinais 48.

FIGURA 12. Parte imaginária e parte imaginária da inversa

da função dielétrica dos modos A_1 a temperatura ambiente obtida da análise de Kramers-Krönig da refletividade a temperatura ambiente dos modos A_1 do $BaTiO_3$. As flechas indicam as posições das frequências "quase-harmônicas" 52.

FIGURA 13. Espectro Raman $X(ZZ)Y$ dos modos A_1 a temperatura ambiente (curva contínua), e melhor "fitting" do mesmo com o modelo de acoplamento real (curva pontuada). A curva tracejada corresponde ao cálculo do espectro Raman usando na função resposta os parâmetros obtidos do melhor ajuste da refletividade com acoplamento real 53.

FIGURA 14. Refletividade em função da temperatura para os modos A_1 e para os modos F_{1u} 55.

FIGURA 15. Dependência com a temperatura das frequências "quase-harmônicas" dos modos A_1 e F_{1u} , obtidas dos melhores ajustes com os modelos de modos a coplados. Os triângulos correspondem aos valores medidos na Ref. 3357.

FIGURA 16. Dispersão de polaritons de simetria A_1 do $BaTiO_3$ a $T = 24^\circ C$ para a geometria $X(ZZ)X + \Delta Y$. Os ângulos indicados correspondem a ângulos de espalhamento internos 60

FIGURA 17. Dispersão com o vetor de onda dos dois primeiros polaritons de simetria A_1 do $BaTiO_3$ na tempe

ratura ambiente e na geometria de espalhamento $Y(ZZ)Y + \Delta X$. A tangente na origem do ramo inferior é usado para calcular o valor extrapolado da constante dielétrica 61.

FIGURA 18. Dispersão de polaritons em função do ângulo interno de espalhamento para a componente XX do tensor Raman dos modos A_1 a temperatura ambiente 63.

FIGURA 19. Dependência com o vetor de onda do ramo inferior da dispersão de polaritons para a componente XX do tensor Raman dos modos A_1 a temperatura ambiente 64.

FIGURA 20. Componente ZZ do espectro Raman de polaritons de simetria A_1 em função da temperatura para um ângulo fixo de espalhamento ($\theta_i = 6.2^\circ$). Os pontos correspondem ao melhor ajuste com os modelos de modos acoplados 65.

FIGURA 21. Variação com a temperatura dos parâmetros obtidos dos melhores ajustes dos espectros da Figura 20 com o modelo de acoplamento real67.

FIGURA 22. Variação com a temperatura dos parâmetros obtidos dos melhores ajustes dos espectros da Figura 20 com o modelo de acoplamento imaginário68.

FIGURA 23. Dependência com a temperatura da largura de li

nha do segundo fonon para os dois modelos de acoplamento 70.

FIGURA 24. Espectros Raman na geometria $X(ZZ)X + \Delta Y$ dos polaritons de simetria A_1 em função da temperatura a um ângulo fixo de 1.7° 71

FIGURA 25. Espectros Raman de polaritons na geometria $X(ZZ)X + \Delta Y$ em função da temperatura a um ângulo fixo de 1° 72.

FIGURA 26. Dependência com a temperatura da largura da linha da estrutura remanescente em $\sim 270\text{cm}^{-1}$ nos espectros da Figura 25 73.

FIGURA 27. Célula unitária do BaTiO_3 proposta pelo modelo CLG 77.

FIGURA 28. Célula unitária do CuCl . Os átomos de uma espécie estão numa sub-rede cúbica de faces centradas deslocada de $(1/4, 1/4, 1/4)$ na diagonal do corpo em relação a outra sub-rede 84.

FIGURA 29. Densidade de estados de dois fonons acústicos no CuCl calculada por Prevot et al⁶⁹ 92.

FIGURA 30. Refletividade do CuCl a baixas temperaturas. Os pontos correspondem aos melhores ajustes obtidos com o modelo de modos acoplados 95.

FIGURA 31. Parte imaginária da função dielétrica obtida do

melhor ajuste da refletividade do CuCl a 12.5 K
.... 96.

FIGURA 32. Parte real da função dielétrica obtida do melhor
ajuste da refletividade do CuCl a 12.5 97.

FIGURA 33. Refletividade do CuCl a temperaturas intermediá-
rias. Os pontos correspondem aos melhores ajus-
tes obtidos com um modelo de dois osciladores in-
dependentes 99.

FIGURA 34. Comportamento com a temperatura das frequências
dos picos da parte imaginária da função dielétrici-
ca, obtida dos ajustes da refletividade. As cru-
zes correspondem aos valores medidos por Potts et
al⁶¹ 100.

FIGURA 35. Valor extrapolado da constante dielétrica obti-
da dos cálculos de infravermelho. Os triângulos
são os valores obtidos por medidas de capacitân-
cia por Potts et al⁶¹ 101.

FIGURA 36. Dispersão esquemática de polaritons de um fonon
polar.

LISTA DE TABELAS

TABELA I: Parâmetros associados com os modos A_1 do $BaTiO_3$ obtidos dos melhores ajustes da refletividade a temperatura ambiente. Os parâmetros ω_i , ω_{ij} , γ_i e γ_{ij} são medidos em cm^{-1} , e " $Q_{i,s}$ " são números puros 45.

TABELA II: Frequências "quase-harmônicas" obtidas do melhor fitting da refletividade a temperatura ambiente, comparadas com medidas de espalhamento Raman 46.

REFERÊNCIAS

1. H.J. Benson e D.L. Mills, Phys. Rev. B1, 4835 (1970).
2. A.S. Barker e R. Loudon, Rev. Modern Phys. 44, 18 (1972).
3. H.J. Benson e D.L. Mills, Solid State Commun. 8, 1387 (1970).
4. A.S. Chaves, R.S. Katiyar e S.P.S. Porto, Phys. Rev. B10-3522 (1974).
5. A.S. Barker e J.J. Hopfield, Phys. Rev. 135, 1732 (1964).
6. A.A. Maradudin e I.P. Ipatova, J. Math. Phys. 9, 525 (1968).
7. J.F. Scott, Phys. Rev. Lett. 21, 907 (1968).
8. J.F. Scott, Phys. Rev. Lett. 24, 1107 (1970).
9. A. Zawadovski e J. Ruvals, Phys. Rev. Lett. 24, 1111 (1970).
10. R.S. Katiyar, J.F. Ryan e J.F. Scott, Phys. Rev. B4, 2635 (1971).
11. R.K. Wehner e E.F. Steimeir, RCA Rev. 36, 70 (1975).
12. J.T. Last, Phys. Rev. 105, 1740 (1957).
13. B.D. Silverman e G.F. Koster, Z. Physik 163, 158 (1961).
14. A.S. Barker, Proc. of the Symposium on Ferroelectricity, - p. 213, Michigan (1966).
15. W.G. Spitzer, R.C. Miller, D.A. Kleinman e L.E. Howarth, - Phys. Rev. 126, 1710 (1962).
16. J.M. Ballantyne, Phys. Rev. 136, 429 (1964).
17. A.S. Barker, Phys. Rev. 145, 391 (1966).
18. G. Shirane, B.C. Frazer e V.J. Minkiewicz, Phys. Rev. Lett. 19, 234 (1967).
19. A. Pinczuk, W.T. Taylor, E. Burstein e I. Lefkowitz, - Solid State Commun. 5, 429 (1967).

20. M. DiDomenico, S.H. Wemple, S.P.S. Porto e R.P. Bauman -
Phys. Rev.174, 522 (1968).
21. A. Scalabrin, A.S. Chaves, B.S. Shim e S.P.S. Porto, -
Phys. Stat. Sol.b79, 731 (1977).
22. P.A. Fleury e P.D. Lazay, Phys. Rev. Lett.26, 1331 -
(1971).
23. G. Burns, Phys. Rev.B10, 1951 (1974).
24. G. Burns e F.H. Dacol, Phys. Rev.B18, 5750 (1978).
25. L. Laughman, L.W. Davis e T. Nakamura, Phys. Rev.B6, -
3322 (1972).
26. D. Heiman e S. Ushioda, Phys. Rev.B9, 2122 (1974).
27. P.A. Fleury e P.D. Lazay, Phys. Rev. Lett.26, 1331 -
(1971).
28. G. Shirane, J.D. Axe e J. Harada, Phys. Rev.B2, 3651 -
(1970).
29. J. Harada, J.D. Axe e G. Shirane, Phys. Rev.B4, 155 -
(1971).
30. A.S. Chaves, P.R. Andrade, R.S. Katiyar e S.P.S. Porto, -
em "Polaritons", p.57, Pergamon Press (1974).
31. J.L. Verble, E. Gallego-Lluesma e S.P.S. Porto, J. of -
Raman Spectr.7, 7 (1978).
32. M.P. Fontana e M. Lambert, Solid State Commun.10, 1 -
(1972). Também: A.M. Quittet e M. Lambert, Solid State -
Commun.12, 1053 (1973).
33. G. Burns, Phys. Lett.43A, 271 (1973).
34. J.H. Nicola, H.N. Rutt e F.P. Livi, Spectr. Lett.9, 633-
(1976).
35. M.S. Shumate, Applied Phys. Lett.5, 178 (1964).

36. S. Ikegami, I. Ueda e S. Kisaba, J. Phys. Soc. of Japan-
17, 1210 (1962).
37. S.H. Wemple, M. DiDomenico Jr. e I. Camlibel, Phys. -
Chem. Solids 29, 1797 (1968).
38. R.S. Katiyar e A.M. Mathai, a ser publicado.
40. A. Pinczuk, E. Burstein e S. Ushioda, Solid State Commun
7, 139 (1969).
41. A. Scalabrin, S.P.S. Porto, H. Vargas, C.A.S. Lima e -
L.C.M. Miranda, Solid State Comun.24, 291 (1977):
42. D.L. Mills e E. Burstein, Rep.Prog.Phys:37, 817 (1974).
43. W.P. Mason e B.T. Mathias, Phys. Rev.74, 1622 (1948).
44. R. Comes, M. Lambert e A. Guinnier, Solid State Commun.-
6, 715 (1968).
45. W. Cochran, Phys. Stat. Sol.30, 157 (1968).
46. A. Huller, Solid State Commun.7, 587 (1969).
47. A.S. Chaves, F.C.S. Barreto, R.A. Nogueira e B. Zeks, -
Phys. Rev.B13, 207 (1976).
48. A.G. Oliveira, A.S. Chaves e F.C.S. Barreto, Solid State
Commun.20, 743 (1976).
49. C.A.S. Lima, A. Scalabrin, L.C.M. Miranda, H. Vargas e -
S.P.S. Porto, Phys. Stat. Sol.(b)86, 373 (1978).
50. A.M. Ozorio de Almeida, J. Phys.C11, 4105 (1978):
51. W.P. Silva, A.S. Chaves e F.C. Sá Barreto, Phys. Rev.B20
1261 (1979).
52. I. Laulicht e L. Benguigui, Solid State Commun.32, 771 -
(1979).
53. A.V. Turik e N.B. Shevchenko, Sov. Phys. Sol. State 19 -
1644 (1977).

54. A.F. Devonshire, Phil. Mag.3, 85 (1954).
55. W. Cochran, Phys. Rev. Lett.3, 412 (1959).
56. R.A. Cowley, Ferroelectrics 6, 163 (1974).
57. J.C. Phillips, Rev. Mod. Phys.42, 317 (1970).
58. I.P. Kaminov e E.H. Turner, Phys. Rev.B5,1564 (1972). -
59. T. Fukumoto, K. Tabuchi, S. Nakashima e A. Mitsuishi, -
J. Phys. Soc. Japan 35, 622 (1973).
60. B. Prevot e M. Sieskind, Phys. Stat. Sol.(b)59, 133 -
(1973).
61. J.E. Potts, R.C. Hanson, C.T. Walker e C. Schwab, Phys.-
Rev.B9, 2711 (1974).
62. J.N. Plendl e L.C. Mansur, Appl. Optics 11, 1194 (1972).
63. M. Krauzman, R.M. Pick, H. Poulet e G. Hamel, Phys. Rev.
Lett.33, 528 (1974).
64. J. Ruvals e A. Zawadovski, Phys. Rev.B2, 1172 (1970).
65. M.L. Shand, L.Y. Ching e E. Burstein, Solid State Commun
.15, 1209 (1974).
66. T. Fukumoto, S. Nakashima, K. Tabuchi e A. Mitsuichi, -
Phys. Stat. Sol.(b)73, 341 (1976).
67. M.L. Shand, H.D. Hochheimer, M. Krauzman, J.E. Potts, -
R.C. Hanson e C.T. Walker, Phys. Rev.B14, 4637 (1976).
68. M.L. Shand e R.C. Hanson, Proc. of International Confe -
rence on Lattice dynamics, p-115, Flammarion, Paris (1978).
69. B. Prevot, H. Hennion e B. Dorner, J. Phys.C10, 3999 -
(1977).
70. K. Fukushi, M. Nippus e R. Clauss, Phys. Stat. Sol.(b)86
257 (1978).
71. V.M. Agranovich e I.I. Lalov, Sov. Phys. Sol. Stat.13, -

859 (1971).

72. J.N. Plendl, A. Hadni, J. Claudel, Y. Henninger, G. Morlot, P. Strimer e L.C. Mansur, Appl. Opt. 5, 397 (1966).
73. M. Ikewaza, J. Phys. Soc. Japan 35, 304 (1973).
74. L. Landau e E. Lifchitz, Physique Statistique, 1967.