

Eder Nascimento Silva

*Espectroscopia vibracional e de impedância  
em monocristais de SrAlF<sub>5</sub>*

Fortaleza – CE

Janeiro / 2005

S579e

Silva, Eder Nascimento

Espectroscopia vibracional e de impedância em monocristais de  $\text{SrAlF}_5$ /Eder Nascimento Silva.- Fortaleza: 2005.  
115f.:il.

Orientador: Prof. Dr. Alejandro Pedro Ayala

Dissertação (Mestrado) em Física - Universidade Federal do Ceará.

1. Fluoretos -  $\text{SrAlF}_5$  2. Espectroscopias - Impedância, Infravermelho e Raman. I. Título.

C.D.D. 530

C.D.U. 548.0:53

Eder Nascimento Silva

*Espectroscopia vibracional e de impedância  
em monocristais de SrAlF<sub>5</sub>*

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador:

Prof. Dr. Alejandro Pedro Ayala

MESTRADO EM FÍSICA  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA  
CENTRO DE CIÊNCIAS  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

Fortaleza – CE

Janeiro / 2005

Dissertação de Mestrado sob o título *Espectroscopia vibracional e de impedância em monocristais de SrAlF<sub>5</sub>*, defendida por Eder Nascimento Silva e aprovada em 20 de Janeiro de 2005, em Fortaleza, Ceará, pela banca examinadora constituída pelos doutores:

---

Prof. Dr. Alejandro Pedro Ayala  
Departamento de Física - UFC  
Orientador

---

Prof. Dr. Raimundo Nogueira da Costa Filho  
Departamento de Física - Universidade Federal do  
Ceará

---

Prof. Dr. Mário Ernesto Giroldo Valério  
Departamento de Física - Universidade Federal de  
Sergipe

# *Dedicatória*

*Aos meus pais,  
Antônio Régis Rodrigues da Silva e  
Vera Lúcia Nascimento Silva  
pessoas trabalhadoras e muito amáveis  
que apostaram no que sou e no que posso ser.  
À minha esposa e meu filho,  
Jadelma e Jimmy Eder,  
difícil de dizer o que sinto por eles, mas sei que é  
muito grande e forte.  
À toda minha família em especial meus irmãos  
de sangue e aqueles em Cristo.  
Às pessoas que se foram e as que virão.*

# *Agradecimentos*

Dedico meus sinceros agradecimentos a todas estas pessoas que de uma forma direta ou indireta, contribuíram para a realização deste trabalho:

- A Deus, fonte inesgotável de bênçãos, pela vida que tenho;
- Ao Prof. Dr. Alejandro Pedro Ayala, pela orientação e incentivo;
- Ao Prof. Dr. Jean Yves Jesland (Univesité Du Maine - França) que gentilmente nos cedeu as amostras utilizadas neste trabalho;
- Ao Prof. Dr. Roberto Luiz Moreira (Universidade Federal de Minas Gerais) pelas medidas de espectroscopias de impedâncias e refletância no infravermelho, além de sua colaboração na discussão dos resultados;
- À Profa. Dra. Ariete Righi (Universidade Federal de Minas Gerais) pelas medidas de coeficiente eletro-óptico e geração de segundo harmônico;
- Aos professores do Laboratório de Espalhamento de Luz: Dr. Josué Mendes Filho, Dr. Ilde Guedes, Dr. Paulo de Tarso, Dr. Antônio Gomes e Dr. Erivan, por terem tratado tão bem um patrimônio com tanta importância, para nós, para o país e para o mundo;
- Ao Prof. Dr. Carlos William de Araujo Paschoal (Universidade Federal do Maranhão) pela colaboração e amizade;
- Aos amigos e amigas de orientação: Euzenil, João José, Sara Honorato, Márcia Windson, Alexandre Paschoal, Guilherme e Janduí pelos votos de confiança e afeto;
- A todos, sem exceção, aos colegas da pós-graduação, em especial Waldeci Paraguassu, Milena, Daniel Matos, José Alves, Gilberto, Rivelino, pela amizade e pelos momentos alegres;
- Às secretárias do curso de pós graduação, Rejane e Ana Cleide;
- A coordenação do curso de pós-graduação;
- Aos funcionários da eletrônica, oficina mecânica e limpeza pelos seus esforços em

manter nossos equipamentos e ambiente sempre conservados;

- Aos funcionários do curso de graduação;
- Aos funcionários da biblioteca setorial de Física;
- A Capes e ao CNPq pelos financiamentos que contribuíram na execução deste trabalho.

*“Mas ninguém é feliz a não ser vivendo  
e ninguém vive se não existir.”*

***Santo Agostinho***

# *Resumo*

O  $\text{SrAlF}_5$  foi considerado por muito tempo um dos raros fluoretos cristalinos ferroelétricos, pertencendo ao grupo espacial polar  $I4$ . Entretanto, recentes resultados de difração de raios-X sugerem que a estrutura correta seria centrossimétrica ( $I4_1/a$ ). Medidas da constante dielétrica e condutividade iônica foram realizadas em monocristais de  $\text{SrAlF}_5$ , ao longo das direções  $[100]$  e  $[001]$ , como função da frequência (10 Hz a 10 MHz) e temperatura (300 a 800 K). A condutividade  $ac$  mostrou uma dependência de lei de potência da forma  $\omega^n$ , com  $0.6 < n_{[100]} < 0.9$  e  $0.8 < n_{[001]} < 1$  na parte real da condutividade em altas frequências. Uma transição de fase foi observada em torno de 700 K com considerável histerese térmica nas medidas da parte real da constante dielétrica e da condutividade. A condutividade iônica varia em torno de quatro ordens de magnitude na faixa de temperatura investigada e mostra várias regiões com uma dependência do tipo Arrhenius com energias de ativação entre 0.2 e 1.32 eV. Como a ferroeletricidade é ausente na estrutura  $I4_1/a$ , a existência de um centro de inversão foi investigada através de espectroscopia vibracional. Assim, os monocristais de  $\text{SrAlF}_5$  foram medidos pelas espectroscopias de espalhamento Raman polarizado e refletância no infravermelho. Os resultados, discutidos com base na análise de grupo fator das estruturas propostas e de outros membros da família  $\text{ABF}_5$ , favorecem uma estrutura centrossimétrica.

# *Abstract*

SrAlF<sub>5</sub> has been considered as one of the rare ferroelectric fluoride crystals, belonging to the  $I4$  polar group. However, recent x-ray diffraction data suggest that the correct structure would be centrosymmetric ( $I4_1/a$ ). Dielectric constant and ionic conductivity measurements have been performed in SrAlF<sub>5</sub> single crystals, along the [100] and [001] directions, as functions of frequency (10 Hz to 10 MHz) and temperature (300 to 800 K). Ac conductivity showed power-law dependencies of the form  $\omega^n$ , with  $0.6 < n_{[100]} < 0.9$  and  $0.8 < n_{[001]} < 1$  in the real part of the conductivity at high frequencies. A phase transition was observed around 700 K with considerable thermal hysteresis in the measurements of real part of the dielectric constant and conductivity. Ionic conductivity vary about four orders of magnitude in the investigated temperature range and shows various regions with an Arrhenius type dependence with activation energies between 0.2 and 1.32 eV. Since ferroelectricity is forbidden in the  $I4_1/a$  structure, the existence of an inversion center was investigated by vibrational spectroscopy. Thus, SrAlF<sub>5</sub> single crystals have been measured by polarized Raman scattering and infrared reflectance spectroscopy. The results, discussed on the basis of the factor group analysis of the proposed structures and those of others members of the ABF<sub>5</sub> family, favor a centrosymmetric structure.

# *Sumário*

## Lista de Figuras

## Lista de Tabelas

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	p. 16
1.1	Propriedades óticas do $\text{SrAlF}_5$	p. 16
1.2	Sobre a ferroeletricidade do $\text{SrAlF}_5$	p. 18
<b>2</b>	<b>Estrutura cristalina e teoria de grupos</b>	p. 28
2.1	Introdução	p. 28
2.2	Crescimento de Cristais	p. 28
2.3	Estruturas cristalinas	p. 29
2.4	Teoria de Grupos	p. 32
2.5	Propriedades Tensoriais	p. 36
<b>3</b>	<b>Montagens Experimentais</b>	p. 41
3.1	Espectroscopia de Impedância	p. 41
3.2	Espectroscopia Infravermelho	p. 43
3.3	Espectroscopia Raman	p. 44
<b>4</b>	<b>Espectroscopia de Impedância.</b>	p. 47
4.1	Introdução	p. 47
4.2	Defeitos pontuais	p. 48
4.3	Probabilidade de salto	p. 52

4.4	Condutividade iônica . . . . .	p. 52
4.5	Resultados e discussão . . . . .	p. 55
4.5.1	Condutividade <i>ac</i> . . . . .	p. 55
4.5.2	Transição de fase nos cristais de SrAlF <sub>5</sub> . . . . .	p. 62
<b>5</b>	<b>Espectro vibracional</b>	p. 71
5.1	introdução . . . . .	p. 71
5.2	Métodos experimentais . . . . .	p. 71
5.2.1	Espectroscopia no Infravermelho . . . . .	p. 71
5.2.2	Espalhamento Raman . . . . .	p. 75
5.3	Discussão . . . . .	p. 77
<b>6</b>	<b>Discussão Geral</b>	p. 82
<b>7</b>	<b>Conclusões e Perspectivas futuras</b>	p. 88
	<b>Apêndice A – Espectroscopia Infravermelho</b>	p. 90
A.1	Reflexão de uma onda Eletromagnética . . . . .	p. 91
A.2	Modelo Teórico . . . . .	p. 96
A.3	Relações de Dispersão de Kramers-Kronig . . . . .	p. 102
	<b>Apêndice B – Teoria Clássica do Espalhamento Raman</b>	p. 106
	<b>Apêndice C – Publicações científicas</b>	p. 109
	<b>Referências</b>	p. 110

# *Lista de Figuras*

- 1 Espectros de emissão e absorção à temperatura ambiente nas polarizações  $E||c$  e  $E\perp c$  representados pelas linhas sólida e pontilhada, respectivamente, de acordo com a referência (10). . . . . p. 17
- 2 Espectros de (a) absorção e (b) fluorescência à temperatura ambiente nas polarizações indicadas na figura, de acordo com a referência 12. A figura (b) compara os espectros de luminescência do Ce:SrAlF<sub>5</sub> e do Ce:LiCaAlF<sub>6</sub>. p. 19
- 3 Espectros de emissão do Pr:SrAlF<sub>5</sub> medidos a várias temperaturas: (a) 298 K (medidas com dois diferentes detectores PMT - linha sólida e CCD - linha pontilhada); (b) 10 K; (c) 100 (linha pontilhada) e 350 K (linha sólida), de acordo com a referência (14). . . . . p. 20
- 4 Espectros de emissão, (i) do Mn:SrAlF<sub>5</sub>(linha tracejada), Mn:CaAlF<sub>5</sub> (CAF:Mn)(linha sólida) e Mn:NaMgF<sub>3</sub> (linha pontilhada) obtidos na temperatura de 12 K, na excitação da banda de valência para a da banda de condução em torno de 110 nm e (ii) sobreposição com os espectros de emissão dos referidos cristais quando dopados com Pr<sup>3+</sup>, de acordo com a referência (22). . . . . p. 21
- 5 Dependência do calor específico do SrAlF<sub>5</sub> com a temperatura, na faixa de 640 e 730 K. Referências (28, 29). . . . . p. 23
- 6 Dependência da constante dielétrica do SrAlF<sub>5</sub> com a temperatura a 1 KHz, medidas em duas amostras cerâmicas diferentes (círculos abertos e fechados), (28, 29). . . . . p. 24
- 7 Variação térmica da birrefringência  $\Delta n_{(110)} = n_c - n_a$ , para o cristal de SrAlF<sub>5</sub>, (31). . . . . p. 25
- 8 Ilustração da criação de um defeito do tipo Frenkel. . . . . p. 26
- 9 Projeções da estrutura E1 ao longo das direções: (a) [001] e (b) [100]. As esferas são os íons de Sr e os octaedros são formados pelas unidades AlF<sub>6</sub>. p. 29

10	Projeções da estrutura E2 ao longo das direções: (a) [001] e (b) [100]. As esferas são os íons de Sr e os octaedros são formados pelas unidades $\text{AlF}_6$ . A linha tracejada mostra a correlação com a estrutura E1. . . . .	p. 30
11	Projeções da estrutura E3 ao longo das direções: (a) [001] e (b) [100]. As esferas são os íons de Ba e os octaedros são formados pelas unidades $\text{TiF}_6$ . . . . .	p. 30
12	Cadeias de octaedros alinhados com o eixo $z$ . (a) é comum para todas as estruturas. (b), (c) e (d) Referem-se às estruturas E1, E2 e E3, respectivamente. . . . .	p. 31
13	Representações das propriedades tensoriais correspondentes às classes 4 e $4/m$ de acordo com Nye (23). Os $\cdot$ representam os coeficientes nulos, $\bullet$ os coeficientes não nulos, $\bullet - \bullet$ aqueles que possuem módulos iguais e $\bullet - \circ$ os que são numericamente iguais com sinais opostos. . . . .	p. 37
14	Arranjo experimental montado para as medidas de espectroscopia de impedância. . . . .	p. 42
15	Arranjo experimental montado para as medidas de refletância infravermelho. . . . .	p. 43
16	Espectrômetro Yvon Jobin modelo T64000 equipado com um detector CCD resfriado com nitrogênio líquido e um microscópio confocal Olympus modelo BX40. . . . .	p. 45
17	A geometria de retroespalhamento usualmente usada na microscopia Raman. . . . .	p. 45
18	Arranjo de um espectrômetro subtrativo. . . . .	p. 46
19	Ilustração dos defeitos tipo Frenkel e Schottky. . . . .	p. 49
20	Alguns possíveis mecanismos de transportes de íons nos cristais iônico. . . . .	p. 50
21	Representação esquemática da energia nos diferentes sítios. . . . .	p. 53
22	Dependência da parte real da constante dielétrica (a) $\epsilon'_{11}$ e (b) $\epsilon'_{33}$ do $\text{SrAlF}_5$ para alguns valores de frequências medidas. . . . .	p. 57
23	Dependência da parte real da condutividade (a) $\sigma'_{11}$ e (b) $\sigma'_{33}$ do $\text{SrAlF}_5$ para alguns valores de frequências medidas. . . . .	p. 58

24	Dependência com a frequência das condutividades (a) $\sigma'_{11}$ e (b) $\sigma'_{33}$ do SrAlF <sub>5</sub> para alguns valores de temperaturas medidas. . . . .	p. 60
25	Dependência do expoente $n$ com a temperatura para o SrAlF <sub>5</sub> , nas direções cristalográfica [100] e [001] dados pelos círculos e quadrados abertos, respectivamente. . . . .	p. 62
26	Dependência com a frequência das componentes da constante dielétrica nas direções cristalográficas (a) [100] e (b) [001] do SrAlF <sub>5</sub> na temperatura ambiente. . . . .	p. 63
27	Dependência da parte real da constante dielétrica do SrAlF <sub>5</sub> nas direções (a) [100] e (b) [001] medidos com frequência de 100 kHz. . . . .	p. 64
28	Derivada das componentes $\varepsilon'_{11}$ e $\varepsilon'_{33}$ , nas zonas de transição. . . . .	p. 65
29	Gráfico de Arrhenius dos dados da condutividade do SrAlF <sub>5</sub> nas direções cristalográficas (a) [100] e (b) [001] medidos com frequência de 100 kHz. O encarte mostra a zona da transição de fase. . . . .	p. 67
30	Dependência da condutividade $\sigma'_{11}$ com a temperatura para dois ciclos térmicos de aquecimento e resfriamento. . . . .	p. 68
31	Dependência da condutividade $\sigma'_{11}$ com o tempo nas isotermas de (a) 672 K e (b) 470 K. . . . .	p. 69
32	Espectro de Reflectância junto com as funções dielétricas ( $\varepsilon''$ e $\eta''$ ) simulado. . . . .	p. 72
33	Espectros de reflectância infravermelho experimental e calculado dos monocristais de SrAlF <sub>5</sub> com campo elétrico (a) paralelo e (b) perpendicular ao eixo z. Os círculos representam o espectro experimental enquanto que a linha sólida representa o espectro calculado. . . . .	p. 73
34	Espectros Raman obtidos nas geometria de espalhamento $z(xx)\bar{z}$ , $y(xx)\bar{y}$ , $z(xy)\bar{z}$ e $y(zz)\bar{y}$ . Os asteriscos indicam linhas adicionais devido à emissão das frequências de plasma do laser. . . . .	p. 76
35	Comparação entre (a) o espectro Raman e (b) funções dielétricas no infravermelho relacionadas aos modos E ( $E_g$ e $E_u$ ). . . . .	p. 78
36	Comparação entre (a) o espectro Raman e (b) funções dielétricas no infravermelho relacionadas aos modos A ( $A_g$ e $A_u$ ). . . . .	p. 79
37	Projeção no plano $ac$ da subrede de octaedros dos segundo e terceiro grupo. . . . .	p. 84

38	Projeção no plano <i>ab</i> dos três grupos do octaedros do $\text{SrAlF}_5$ . . . . .	p.85
39	Projeção nos planos (a) <i>ab</i> e (b) <i>ac</i> do poliedro de coordenação do dímeros $\text{Al}_2\text{F}_{10}$ . . . . .	p.86
40	Diagrama de níveis de energia para a absorção infravermelho, espalhamento elástico (Rayleigh) e espalhamento Raman. . . . .	p.107

# *Lista de Tabelas*

1	Eficiência laser. $\eta$ é a eficiência dada em % . . . . .	p. 17
2	Tabela de caracteres do grupo pontual $C_4$ . . . . .	p. 32
3	Tabela de caracteres do grupo pontual $C_{4h}$ . . . . .	p. 33
4	Regras de seleção vibracionais para os grupos pontuais $C_4$ e $C_{4h}$ . . . . .	p. 34
5	Análise de grupo fator para o $\text{SrAlF}_5$ (grupo espacial: $I4$ ). $n$ representa o número de sítios ocupados pelo respectivo íon. . . . .	p. 35
6	Análise de grupo fator para o $\text{SrAlF}_5$ (grupo espacial: $I4_1/a$ ). $n$ representa o número de sítios ocupados pelo respectivo íon. . . . .	p. 35
7	Análise de grupo fator para o $\text{BaTiF}_5$ (grupo espacial: $I4/m$ ). $n$ representa o número de sítios ocupados pelo respectivo íon. . . . .	p. 36
8	Acessorios adotados para medidas de refletância infravermelho. . . . .	p. 44
9	Valores típicos da condutividade em $(\Omega\text{cm})^{-1}$ vários tipos de condutores. . . . .	p. 51
10	Energias de ativação $\Delta E_a$ dada em $eV$ , pré-fatores ( $\sigma_0$ ), em $10^{-9} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Os índices 11 e 33 nas energias de ativação referem-se às direções [100] e [001] respectivamente. . . . .	p. 67
11	Parâmetros da dispersão dielétrica do melhor ajuste dos espectros de reflectância experimentais dos cristais de $\text{SrAlF}_5$ com campo elétrico paralelo e perpendicular ao eixo $z$ . As frequências ( $\omega$ ) e os amortecimentos ( $\gamma$ ) estão dadas em $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	p. 74
12	Modos vibracionais (em $\text{cm}^{-1}$ ) do $\text{SrAlF}_5$ , assumindo uma simetria de grupo pontual $C_{4h}$ . Para as espécies <i>ungerade</i> $A_u$ e $E_u$ , os modos transversais (TO) e longitudinais (LO) são separados pelas barras. . . . .	p. 77

# 1 *Introdução*

## 1.1 Propriedades óticas do $\text{SrAlF}_5$

Uma das maiores contribuições da mecânica quântica para a tecnologia foi o Laser. Os lasers fizeram parte importante nas pesquisas das últimas quatro décadas e são encontradas cada vez mais suas aplicações em nossas vidas diárias. Os lasers são peças fundamentais de dispositivos tais como leitores de CD-ROM, Audio-CD player, leitores de código de barra (nas lojas), dispositivos de apontar (por exemplo em apresentações de seminários e no trabalho de construção), entretenimento, navegação, orientação de armas, muitos tipos de cirurgias, cortes, geração de hologramas, cópias, dispositivos de fibra ótica para comunicação, etc.

Recentes avanços nos lasers de estado sólido deram origem a diodos semicondutores que emitem radiação laser com alta potência, os quais tem gerado um grande interesse na investigação e desenvolvimento de novos compostos que emitam nas regiões espectrais do ultravioleta (UV), visível (VIS) e infravermelho (do inglês - infrared -IR). Estes diodos, pela sua vez, são utilizados no bombeamento dos novos compostos para produzir lasers sintonizáveis de alta eficiência. Comum para todos estes materiais é o uso dos íons de metais de transição  $3d$  como íons ativos. A camada eletrônica incompleta  $3d$  dos metais de transição possui um número de níveis de baixa energia entre os quais as transições óticas podem ocorrer e gerar a emissão luminescente. Como os elétrons  $3d$  estão na parte externa dos íons, as propriedades óticas espectroscópicas dos metais de transição são afetadas diretamente pelas propriedades estáticas e dinâmicas de seus ambientes e os espectros óticos associados podem ser caracterizados tanto por bandas de emissão largas quanto estreitas. As bandas largas ocorrem devido ao acoplamento entre as transições eletrônicas e os fônons dos cristais hospedeiros. A extensão do espectro de fônons de um cristal favorece as transições não radioativas, que reduz bastante a eficiência laser. Conseqüentemente, é interessante escolher materiais que possuem baixa frequência de corte do fônons em comparação ao *gap* de energia entre os níveis eletrônicos do metal de

Tabela 1: Eficiência laser.  $\eta$  é a eficiência dada em %

Compostos	$\eta$	$\lambda_{em}$ (nm)	Referências
Cr:BeAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	51	726 a 802	(1)
Cr:Gd <sub>3</sub> (Ga,Sc) <sub>2</sub> Ga <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	28	742 a 842	(2)
Cr:SrAlF <sub>5</sub>	3.6	852 a 947	(3)
Cr:LiSr <sub>0.8</sub> Ca <sub>0.2</sub> AlF <sub>6</sub>	1.25	750 a 950	(4)
Cr:Cs <sub>2</sub> NaAlF <sub>6</sub>	68	200 a 1000	(5)
Cr:(CeGd)Sc <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	13	850 a 900	(6)
Ce:LiCaAlF <sub>6</sub>	39	UV	(7)
Ce:LiSrAlF <sub>6</sub>	47	UV	(8)
Ce:LiLuF <sub>4</sub>	17	UV	(9)

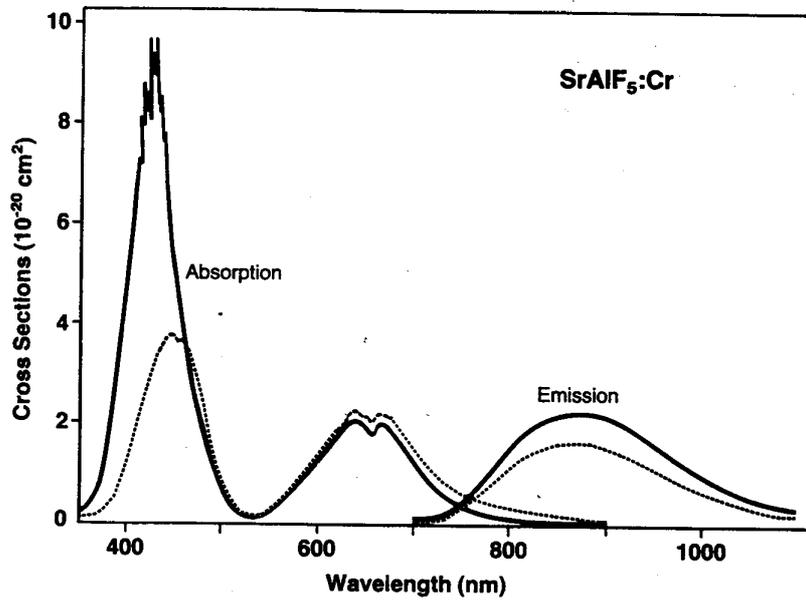


Figura 1: Espectros de emissão e absorção à temperatura ambiente nas polarizações  $E||c$  e  $E\perp c$  representados pelas linhas sólida e pontilhada, respectivamente, de acordo com a referência (10).

transição. Neste caso, os fluoretos são candidatos propícios, já que, além das excelentes propriedades óticas, estes compostos apresentam uma frequência de corte dos fônons menor que  $700\text{ cm}^{-1}$ . Como podemos observar através da Tabela 1, as matrizes dos fluoretos são mais eficientes em alguns casos em comparação com as matrizes dos óxidos.

Muitos autores estudaram as propriedades óticas do SrAlF<sub>5</sub> quando dopados com íons terras raras e metais de transição, tais como: cromo ( $\text{Cr}^{3+}$ ) (10, 11), cério ( $\text{Ce}^{3+}$ ) (12) e praseodímio ( $\text{Pr}^{3+}$ ) (13, 14). Assim, foi observado que o Cr:SrAlF<sub>5</sub> exibe uma banda de emissão larga na região espectral do UV ao IR, como mostrado na figura 1, reproduzida da referência (10). Afim de melhorar a caracterização ótica e espectroscópica, cristais de Cr:SrAlF<sub>5</sub> foram investigados pelas técnicas de ressonância paramagnética eletrônica (*Electronic Paramagnetic Resonance- EPR*) (15), onde foram identificados cinco sítios não

equivalentes para o cromo no SrAlF<sub>5</sub>, e Z-scan resolvido no tempo e técnica de lentes térmicas (16), para identificar os efeitos térmicos em sua ação laser.

Mais tarde, Dubinskii *et al.*(12) citaram o Ce:SrAlF<sub>5</sub> como um material promissor para atuar como laser de estado sólido sintonizável no UV, após observação de seus espectros de absorção e fluorescência, os quais estão reproduzidos na figura 2.

Sommerdijk (17) e Piper (18) descobriram independentemente um processo de emissão no qual dois fótons visíveis são emitidos no decaimento para o estado fundamental, no Pr:YF<sub>3</sub>, o qual é conhecido como processo de emissão de fótons em cascata (Photon Cascade Emission (PCE)). O grande interesse neste processo está no fato de que o mesmo é fundamental para aplicações na industrialização de lâmpadas fluorescentes e televisões de telas planas. Por outro lado, o espectro de emissão do Pr:SrAlF<sub>5</sub> exibe o PCE (13, 14), nas regiões do VIS e IR, como pode ser visto através da figura 3. Neste processo, a excitação nas bandas 4f<sup>1</sup>5d<sup>1</sup> ou diretamente no nível 4f<sup>2</sup>[<sup>1</sup>S<sub>0</sub>] dá uma emissão em duas etapas no decaimento para o estado fundamental, ou seja, <sup>1</sup>S<sub>0</sub> → <sup>1</sup>I<sub>6</sub> e <sup>3</sup>P<sub>0</sub> → <sup>3</sup>H<sub>4</sub>. Este processo também é exibido pelo SrAlF<sub>5</sub> quando dopado com európio (Eu<sup>3+</sup>), érbio (Er<sup>3+</sup>) e térbio (Tb<sup>3+</sup>).

Como os sítios dos metais alcalinos terrosos são adequados para dopagem como íons divalentes ativos, por exemplo, o Eu<sup>2+</sup>(19–21), o SrAlF<sub>5</sub> oferece a possibilidade de ser co-dopado com íons ativos emitindo nas regiões espectrais do visível e UV, como foi demonstrado por van de Kolk *et al.* na dopagem do SrAlF<sub>5</sub> com manganês (Mn:SrAlF<sub>5</sub>)(22). A figura 4 reproduz os resultados encontrados por estes autores.

## 1.2 Sobre a ferroeletricidade do SrAlF<sub>5</sub>

Materiais ferroelétricos são sempre matéria de pesquisa intensa devido ao vasto número de aplicações tecnológicas envolvendo os mesmos. Ao contrário dos dielétricos “ordinários” para os quais a polarização  $\vec{P}$  é uma função linear do campo elétrico aplicado  $\vec{E}$ , os materiais ferroelétricos possuem um ciclo de histerese P(E) onde a polarização espontânea aparece mesmo na ausência da aplicação de um campo elétrico e pode ser invertida sobre o efeito de um campo elétrico de maior intensidade que o assim chamado de *campo coercivo*  $E_c$ . As propriedades polares de um ferroelétrico clássico tornam-se aparentes somente abaixo da temperatura de Curie ( $T_C$ ). O estado de alta temperatura é referido como sendo paraelétrico. Alguns materiais são chamados anti-ferroelétricos, quando um deslocamento antipolar ocorre na rede cristalina eliminando a polarização espontânea.

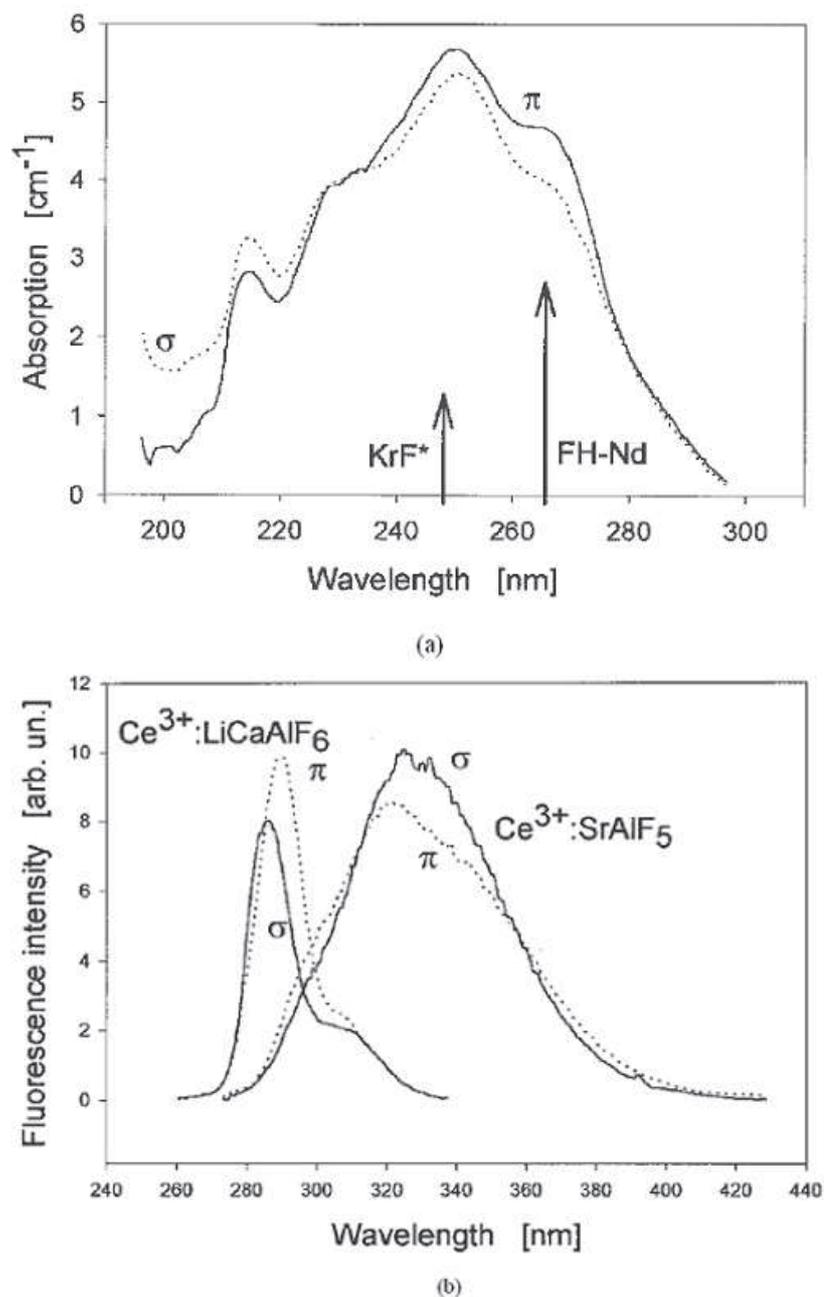


Figura 2: Espectros de (a) absorção e (b) fluorescência à temperatura ambiente nas polarizações indicadas na figura, de acordo com a referência 12. A figura (b) compara os espectros de luminescência do  $\text{Ce}:\text{SrAlF}_5$  e do  $\text{Ce}:\text{LiCaAlF}_6$ .

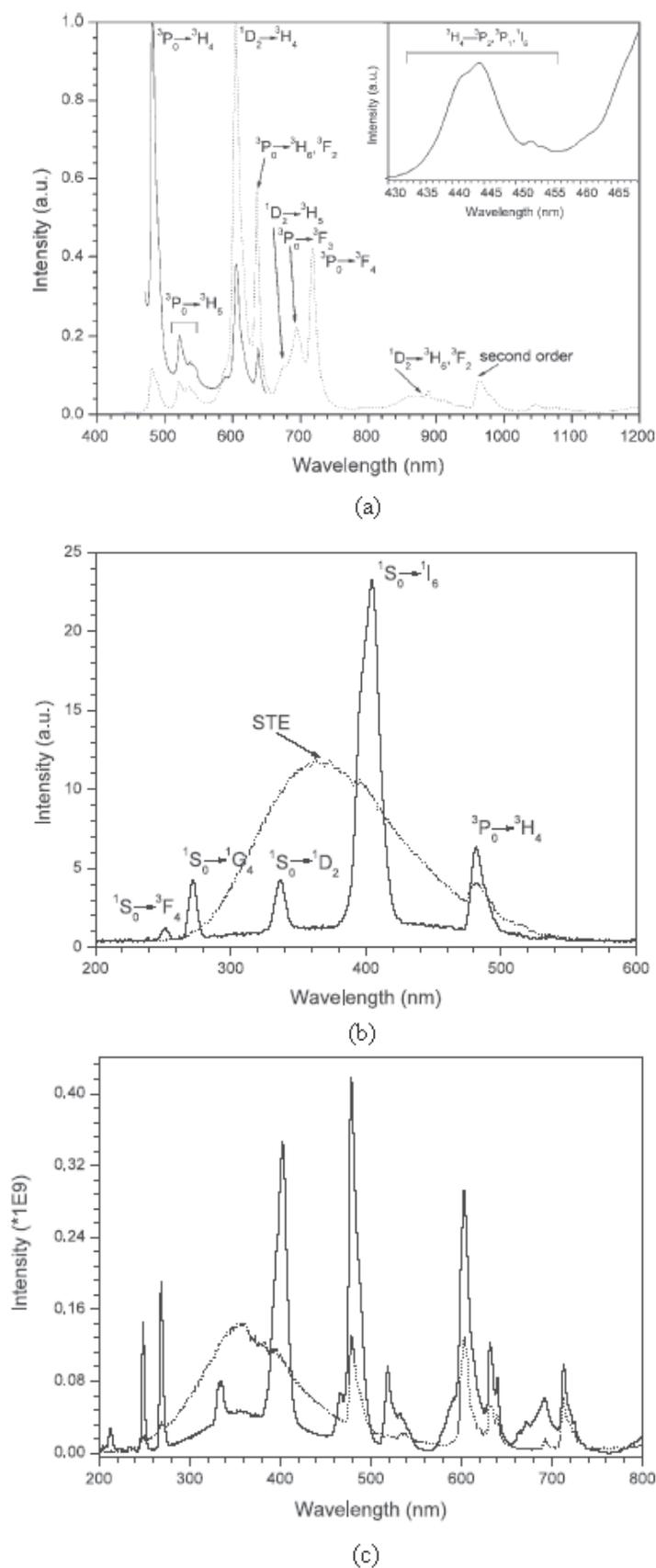
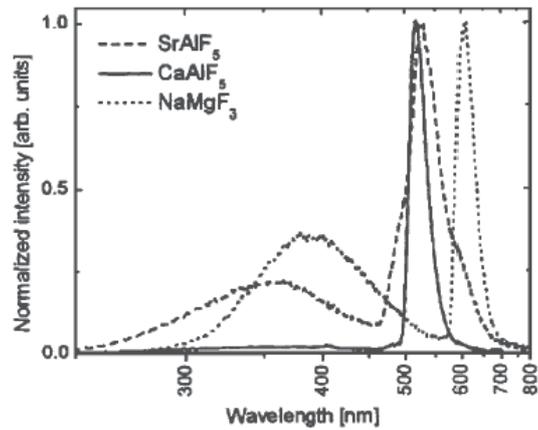
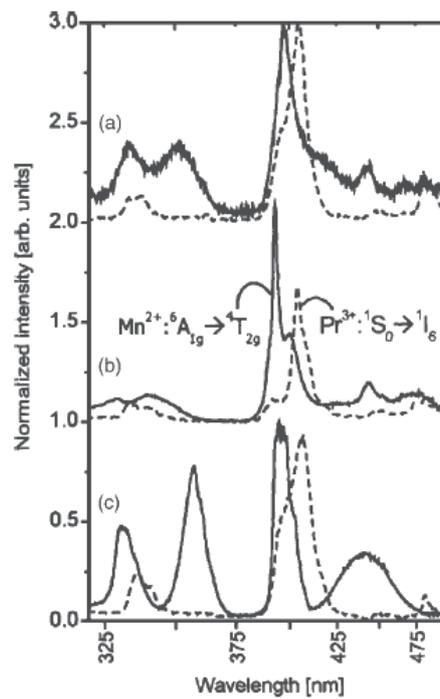


Figura 3: Espectros de emissão do  $\text{Pr}:\text{SrAlF}_5$  medidos a várias temperaturas: (a) 298 K (medidas com dois diferentes detectores PMT - linha sólida e CCD - linha pontilhada); (b) 10 K; (c) 100 (linha pontilhada) e 350 K (linha sólida), de acordo com a referência (14).



(i)



(ii)

Figura 4: Espectros de emissão, (i) do  $\text{Mn}:\text{SrAlF}_5$  (linha tracejada),  $\text{Mn}:\text{CaAlF}_5$  (CAF:Mn) (linha sólida) e  $\text{Mn}:\text{NaMgF}_3$  (linha pontilhada) obtidos na temperatura de 12 K, na excitação da banda de valência para a da banda de condução em torno de 110 nm e (ii) sobreposição com os espectros de emissão dos referidos cristais quando dopados com  $\text{Pr}^{3+}$ , de acordo com a referência (22).

Em termos cristalográficos, os ferroelétricos cristalizam num grupo espacial não-centrossimétrico (classe piezoelétrica) possuindo um eixo polar (classe piroelétrica). A piroeletricidade é uma das poucas propriedades físicas dos materiais que comporta-se como um vetor. O sentido do vetor piroelétrico  $\vec{p}$ , relativo aos eixos principais  $(x_1, x_2, x_3)$  definidos por Nye (23) e a forma de suas componentes nas 21 classes não centrossimétricas são as seguintes:

### 1. Triclínica

- *classe 1*: não há restrição de simetria para o vetor  $\vec{p}$ , nesta classe todos os coeficientes piroelétricos são não nulos:  $(p_1, p_2, p_3)$ .

### 2. Monoclínica

- *classe 2*:  $\vec{p}$  é paralelo a  $x_2$ :  $(0, p_2, 0)$ .
- *classe m*:  $\vec{p}$  tem sentido no plano de simetria:  $(p_1, 0, p_3)$ .

### 3. Ortorrômbica

- *classe mm2*:  $\vec{p}$  é paralelo à  $x_3$ :  $(0, 0, p_3)$ .
- *classe 222*: todas as componentes de  $\vec{p}$  são nulas:  $(0, 0, 0)$ .

### 4. Tetragonal, Trigonal e Hexagonal

- *classes 4, 4mm, 3, 3m, 6, 6mm*: neste caso  $\vec{p}$  é paralelo aos eixos de rotação  $C_4, C_3$  ou  $C_6$ :  $(0, 0, p_3)$ .
- *classes  $\bar{4}, \bar{4}2m, 422, 32, \bar{6}, \bar{6}m2, 622$* : todas as componentes de  $\vec{p}$  são nulas:  $(0, 0, 0)$ .

### 5. Cubica

- *classes  $432, \bar{4}3m, 23$* : todas as componentes de  $\vec{p}$  são nulas:  $(0, 0, 0)$ .

Assim, as 10 classes seguintes podem teóricamente mostrar uma resposta piroelétrica sob aquecimento ou resfriamento uniforme, ou o efeito de piroeletricidade, sendo normalmente chamadas de *classes polares*:

$$\begin{array}{cccccc}
 1 & 2 & 3 & 4 & 6 & \\
 m & mm2 & 3m & 4mm & 6mm & 
 \end{array}$$

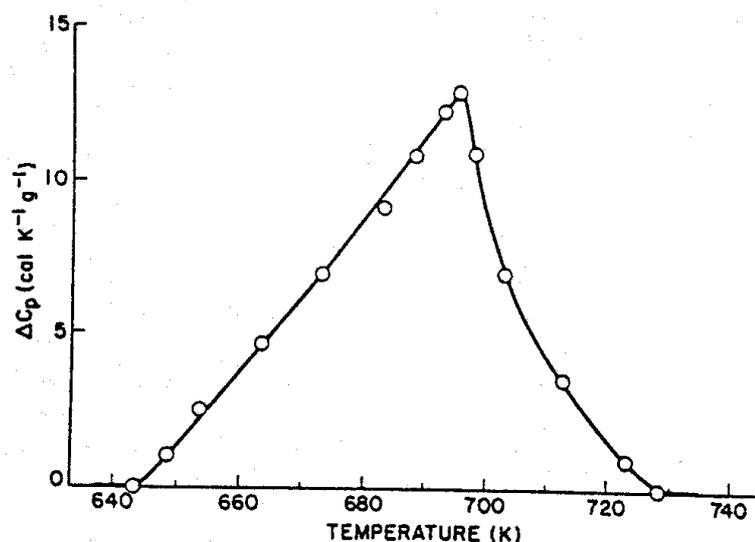


Figura 5: Dependência do calor específico do  $\text{SrAlF}_5$  com a temperatura, na faixa de 640 e 730 K. Referências (28, 29).

Apesar do fato de que muitos dos compostos ferroelétricos sejam óxidos, esta propriedade pôde ser observada em alguns fluoretos. De acordo com Ravez e Abrahams (24–26), os fluoretos ferroelétricos pertencem a apenas seis famílias, a saber:  $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ ,  $\text{BaMnF}_4$ ,  $\text{SrAlF}_5$ ,  $\text{Na}_2\text{MgAlF}_7$ ,  $\text{K}_3\text{Fe}_5\text{F}_{15}$  e  $\text{Pb}_3\text{Cr}_3\text{F}_{19}$ . A origem da polarização espontânea em algumas famílias de fluoretos foi descrita usando a teoria Abrahams-Kurtz-Jamieson (AKJ) (27), que correlaciona a temperatura de Curie com o deslocamento atômico entre as estruturas cristalinas paraelétrica e ferroelétrica. No caso especial da família  $\text{MAlF}_5$  ( $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}$ ), Abrahams *et al.* (28) e Ravez *et al.* (29), baseados na estrutura cristalina proposta por Von de Mühl *et al.* (30), aplicaram a teoria AKJ para prever uma transição de fase em 685 K no  $\text{SrAlF}_5$ . Estes autores confirmaram a existência de uma transição de fase através da observação de uma anomalia na constante dielétrica e no calor específico em amostras policristalinas em torno de 715 K, estes resultados estão reproduzidos nas figuras 5 e 6.

Suportando estes resultados, Canouet *et al.* (31) puderam observar também uma transição de fase na mesma temperatura medindo a birrefringência ótica do  $\text{SrAlF}_5$ , estes resultados são reproduzido na figura 7.

Apesar das evidências experimentais da existência de uma transição de fase a altas temperaturas no  $\text{SrAlF}_5$ , nenhum resultado fornecendo a evidência direta do caráter ferroelétrico deste material foi publicado. Similarmente a outros fluoretos, o  $\text{SrAlF}_5$  exhibe uma alta condutividade iônica em altas temperaturas. Esta característica dificulta a me-

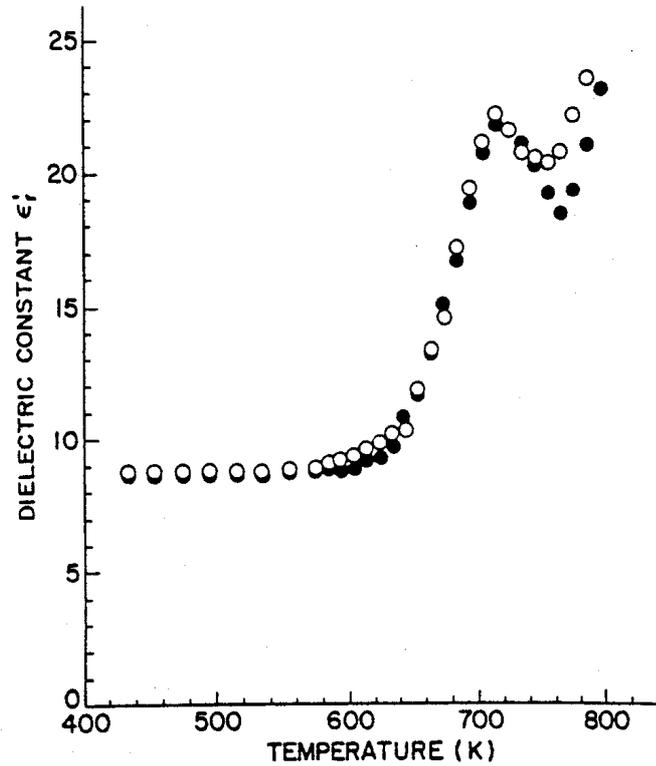


Figura 6: Dependência da constante dielétrica do  $\text{SrAlF}_5$  com a temperatura a 1 KHz, medidas em duas amostras cerâmicas diferentes (círculos abertos e fechados), (28, 29).

dida de um ciclo de polarização ou a polarização do cristal. Recentemente Kubel (32) apresentou um estudo de difração de raios-X em monocristais de  $\text{SrAlF}_5$ . De acordo com seus resultados,  $\text{SrAlF}_5$  cristaliza em uma classe tetragonal pertencente ao grupo espacial  $I4_1/a$ . Contudo, a presença de um centro de inversão no grupo espacial  $I4_1/a$  ( $C_{4h}^6$ ) proíbe a ferroeletricidade em tal composto. Recentemente, uma segunda modificação estrutural, neste caso monoclinica pertencente ao grupo espacial  $P2_1/n$ , também centrossimétrica e com todos os íons residindo em sítios de simetria  $C_1$  ( $4e$  - na notação de Wyckoff) foi proposta para o  $\text{SrAlF}_5$  ( $\alpha\text{-SrAlF}_5$ ) por Weil *et al.* (33), mas várias evidências nos levaram a desconsiderar tal estrutura nas discussões que realizaremos mais tarde.

Do ponto de vista elétrico, os fluoretos cristalinos são predominantemente iônicos e possuem alta condutividade iônica em altas temperaturas, assim podendo ser classificado como eletrólitos sólidos. Em geral o alto valor da condutividade alcançada em altas temperaturas é acompanhado de uma transição de fase difusa (ou de Faraday) para uma fase de condução rápida. O mecanismo mais comum de condução ocorre devido à criação de defeitos do tipo Frenkel, onde os íons, no caso os flúor, saltam de seus sítios para um interstício deixando uma vacância na estrutura, como pode ser notado na figura 8. (Em geral o defeito Frenkel é o defeito intrínseco mais provável em tais materiais, onde o

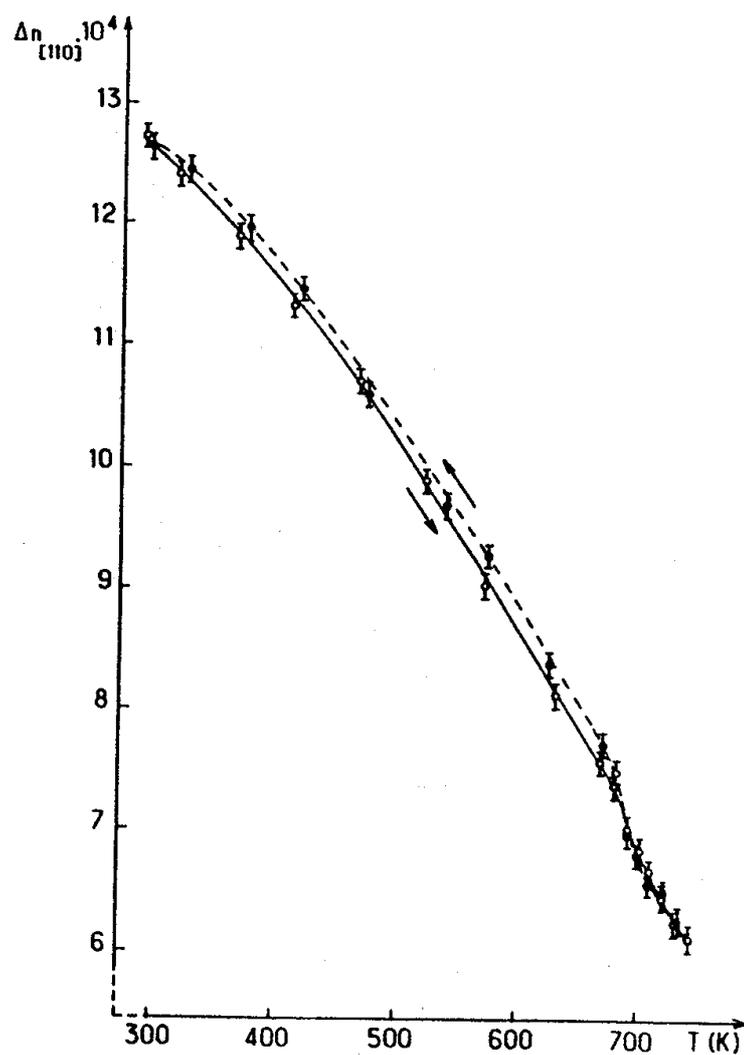


Figura 7: Variação térmica da birrefringência  $\Delta n_{(110)} = n_c - n_a$ , para o cristal de  $\text{SrAlF}_5$ , (31).

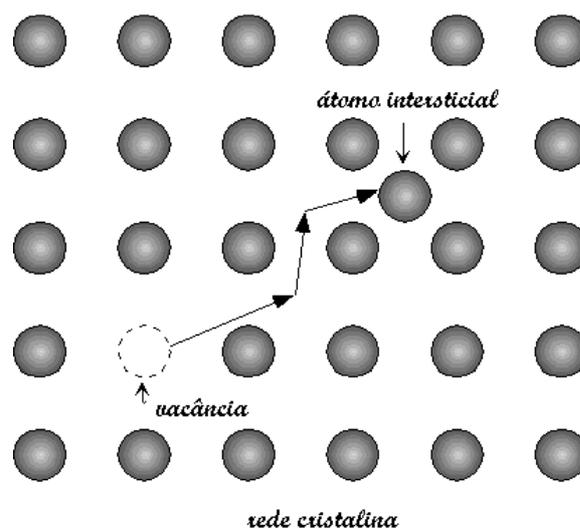


Figura 8: Ilustração da criação de um defeito do tipo Frenkel.

mecanismo de condução ocorre via vacâncias, interstícios ou intersticiais. Um exemplo de tal mecanismo pode ser notado na figura 8.)

Assim, considerando as discrepâncias entre as estruturas propostas por Kubel e Von der Mühl e resultados teóricos no  $\text{SrAlF}_5$ , o objetivo deste trabalho em primeira instância é investigar o comportamento dielétrico e o estudo da transição de fase do  $\text{SrAlF}_5$  usando a espectroscopia de impedância. Num segundo momento investigaremos a existência de um centro de inversão no  $\text{SrAlF}_5$  pelo uso das espectroscopias Raman e infravermelho. Todos estes resultados serão discutidos correlacionando as estruturas propostas para os  $\text{SrAlF}_5$  e algumas outras pertencentes à compostos da família  $\text{ABF}_5$  possibilitando assim a compreensão do processo de condução no  $\text{SrAlF}_5$ .

Este trabalho está organizado como segue:

- No capítulo 2, apresentaremos primeiramente uma descrição e comparação das estruturas cristalinas publicadas para o  $\text{SrAlF}_5$ . Em seguida faremos o cálculo do número de modos vibracionais ativos nas espectroscopias Raman e infravermelho com base na teoria de grupo fator, para tais estruturas. Fechando tal capítulo discutiremos as propriedades tensoriais dos grupos pontuais das estruturas em discussão.
- No capítulo 3, apresentaremos uma descrição das montagens experimentais das espectroscopias de impedância, infravermelho e Raman, utilizadas neste trabalho.
- No capítulo 4, apresentaremos os aspectos teóricos dos processos de condução em cristais para melhor discutir e entender os resultados das medidas da constante dielétrica e condutividade obtidos da espectroscopia de impedância.

- No capítulo 5, Faremos uma breve explanação a respeito das regras de seleção vibracionais nas espectroscopias Raman e infravermelho partindo do princípio semi-quântico da interação da radiação com a matéria. Em seguida apresentaremos os resultados das medidas de espalhamento Raman e refletância no infravermelho.
- No capítulo 6, os resultados da espectroscopia vibracional e de impedância serão correlacionados no intuito de obter um melhor entendimento do processo de condução no  $\text{SrAlF}_5$ .
- Finalmente apresentaremos no capítulo 7 as conclusões gerais dos resultados obtidos neste trabalho e algumas perspectivas futuras, afim de incrementar ainda mais as informações em torno da estrutura cristalina do  $\text{SrAlF}_5$ .

As últimas páginas deste trabalho traz três apêndices (A, B e C) que tratam independentemente dos aspectos teóricos da espectroscopia no infravermelho e da teoria clássica do espalhamento Raman e as contribuições científicas alcançadas ao final deste.

## 2 *Estrutura cristalina e teoria de grupos*

### 2.1 Introdução

Durante as ultimas três décadas vários compostos com estrutura tetragonal pertencentes à família dos fluoretos  $ABF_5$  foram estudados, dentre os quais, em particular, está o  $SrAlF_5$ . Como foi discutido na introdução deste trabalho duas estruturas tetragonais foram propostas para  $SrAlF_5$ , por Von der Mühl *et al.* (14) (30) e Kubel (32) ( $I4_1/a$ ). Uma vez que na literatura não há uma definição da estrutura do  $SrAlF_5$ , descreveremos brevemente neste capítulo, tais estruturas e algumas estruturas cristalinas correlatas que podem ser utilizadas na discussão dos resultados da espectroscopia de impedância e do espectro vibracional do  $SrAlF_5$ . No que diz respeito aos modos vibracionais ativos nas espectroscopias Raman e infravermelho, uma análise da teoria de grupos nos permitirá identificar as representações irredutíveis correspondentes aos grupos pontuais em questão. Para determinar tais representações irredutíveis no centro da zona de Brillouin iremos utilizar o método de análise de grupo fator proposto por Rousseau *et al.* (34)

### 2.2 Crescimento de Cristais

Todos os monocristais de  $SrAlF_5$  usados neste trabalho foram obtidos pelo Dr. Jean Yves Gesland da Université du Maine (Le Mans, França). Estes monocristais foram crescidos a partir da fusão em uma atmosfera mista de argônio- $CF_4$ -HF pelo método de Bridgman respeitando o ponto de fusão do  $SrAlF_5$  que ocorre em  $887^\circ C$  (21). Como matéria prima, foi utilizado  $SrF_2$  e parte de monocristais de  $AlF_3$ , sintetizados por fluorinação de alumina pura com  $NH_4HF_2$  e separados do  $NH_4F$  por pirólise. O gradiente de temperatura foi aproximadamente de  $20^\circ C/cm$  e velocidade de translação de  $1mm/h$ .

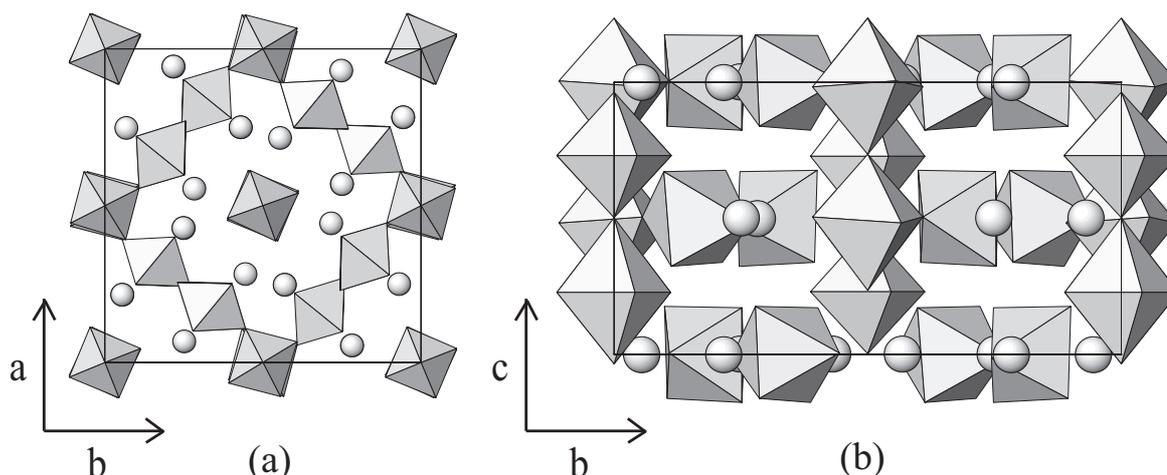


Figura 9: Projeções da estrutura E1 ao longo das direções: (a)  $[001]$  e (b)  $[100]$ . As esferas são os íons de Sr e os octaedros são formados pelas unidades  $\text{AlF}_6$ .

## 2.3 Estruturas cristalinas

A continuação, faremos uma descrição das duas estruturas propostas para o  $\text{SrAlF}_5$  e incluiremos nesta descrição a estrutura do  $\text{BaTiF}_5$  que pertence também à família dos compostos  $\text{ABF}_5$  ( $A = \text{Sr}$ ;  $B = \text{Al}, \text{Cr}, \text{Ga}$  e  $A = \text{Ba}$ ;  $B = \text{Ti}, \text{V}, \text{Fe}$ ). A estrutura original, proposta por Von der Mühl *et al.* (30) para o  $\text{SrAlF}_5$  (a qual chamaremos de estrutura (E1) - Figura 9) pertence ao grupo espacial  $I4$  ( $C_4^5$ ) com parâmetros de rede  $\mathbf{a}_1 = 14.089 \text{ \AA}$ ,  $\mathbf{c}_1 = 7.617 \text{ \AA}$  e dezesseis moléculas por célula unitária ( $Z = 16$ ) enquanto que a estrutura mais recente, proposta por Kubel (32) (E2- Figura 10) pertence ao grupo espacial  $I4_1/a$  ( $C_{4h}^6$ ) com  $\mathbf{a}_2 = 19.882 \text{ \AA}$ ,  $\mathbf{c}_2 = 14.322 \text{ \AA}$  e  $Z = 64$ . A estrutura do  $\text{BaTiF}_5$  (E3- Figura 11) pertence ao grupo espacial  $I4/m$  ( $C_{4h}^5$ ) com  $\mathbf{a}_3 = 15.091 \text{ \AA}$ ,  $\mathbf{c}_3 = 7.670 \text{ \AA}$  e  $Z = 16$  (35). Fazendo uma comparação entre as dimensões das células unitárias de tais estruturas podemos observar que estes são relacionados por:

$$\mathbf{a}_2 \cong 2^{1/2}\mathbf{a}_1$$

$$\mathbf{c}_2 \cong 2\mathbf{c}_1$$

isto faz com que o volume da estrutura E2 seja aproximadamente o quádruplo do volume da estrutura E1.

Estas estruturas são compostas basicamente pelos octaedros  $M'\text{F}_6$  ( $M = \text{Al}, \text{Ti}$ ) e íons tipo  $M''$  ( $M'' = \text{Sr}, \text{Ba}$ ) ocupando os sítios entre os octaedros. Três subredes de octaedros

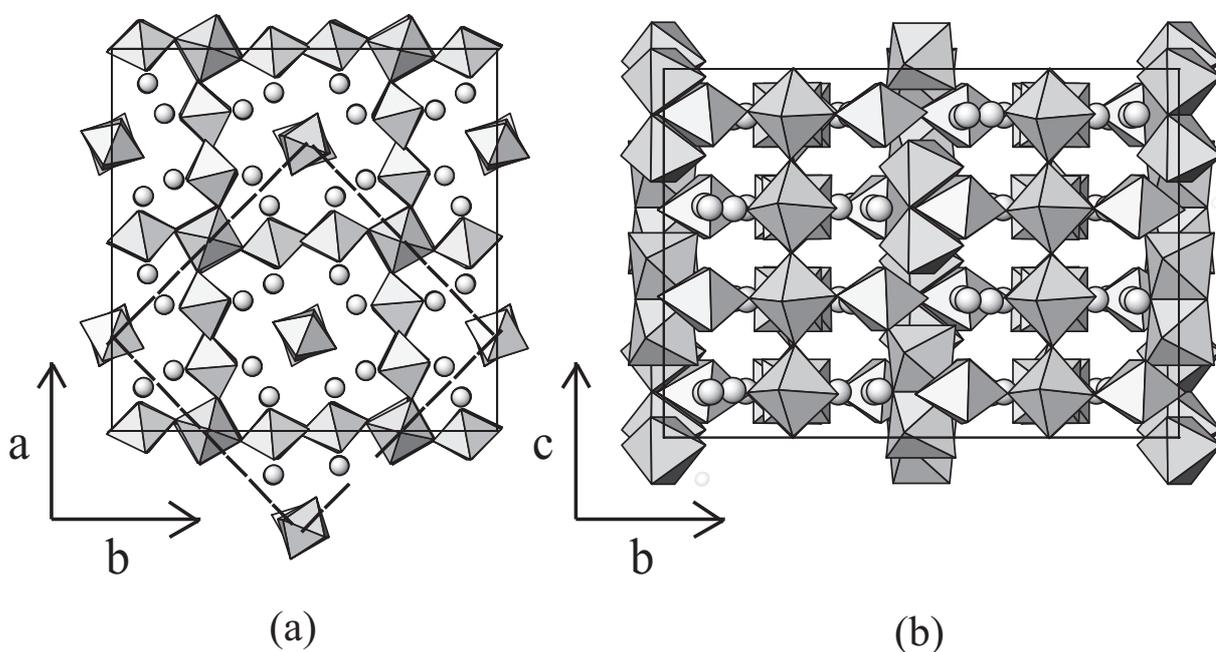


Figura 10: Projeções da estrutura E2 ao longo das direções: (a)  $[001]$  e (b)  $[100]$ . As esferas são os íons de Sr e os octaedros são formados pelas unidades  $AlF_6$ . A linha tracejada mostra a correlação com a estrutura E1.

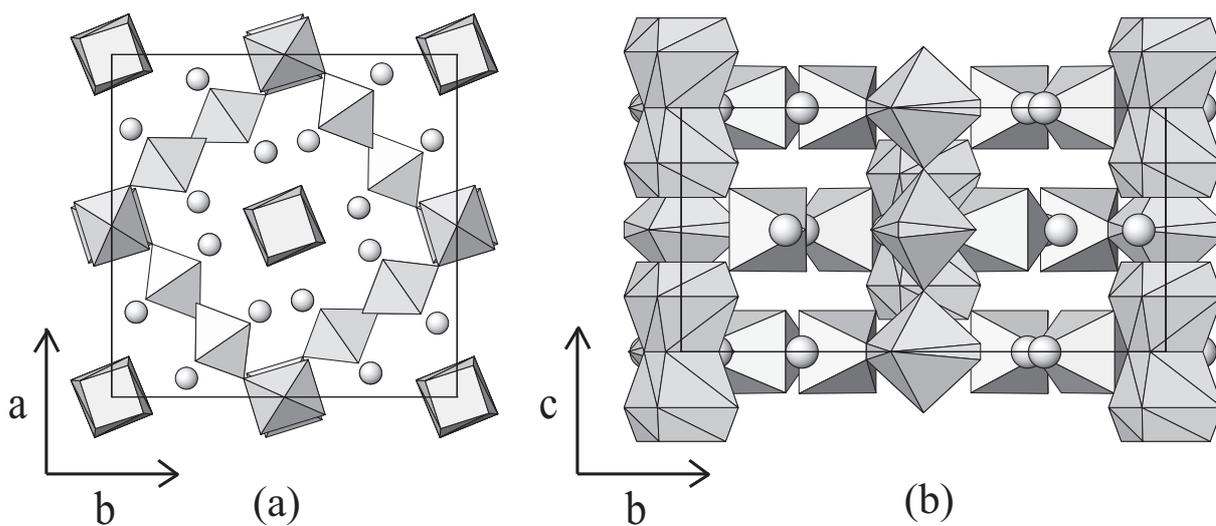


Figura 11: Projeções da estrutura E3 ao longo das direções: (a)  $[001]$  e (b)  $[100]$ . As esferas são os íons de Ba e os octaedros são formados pelas unidades  $TiF_6$ .

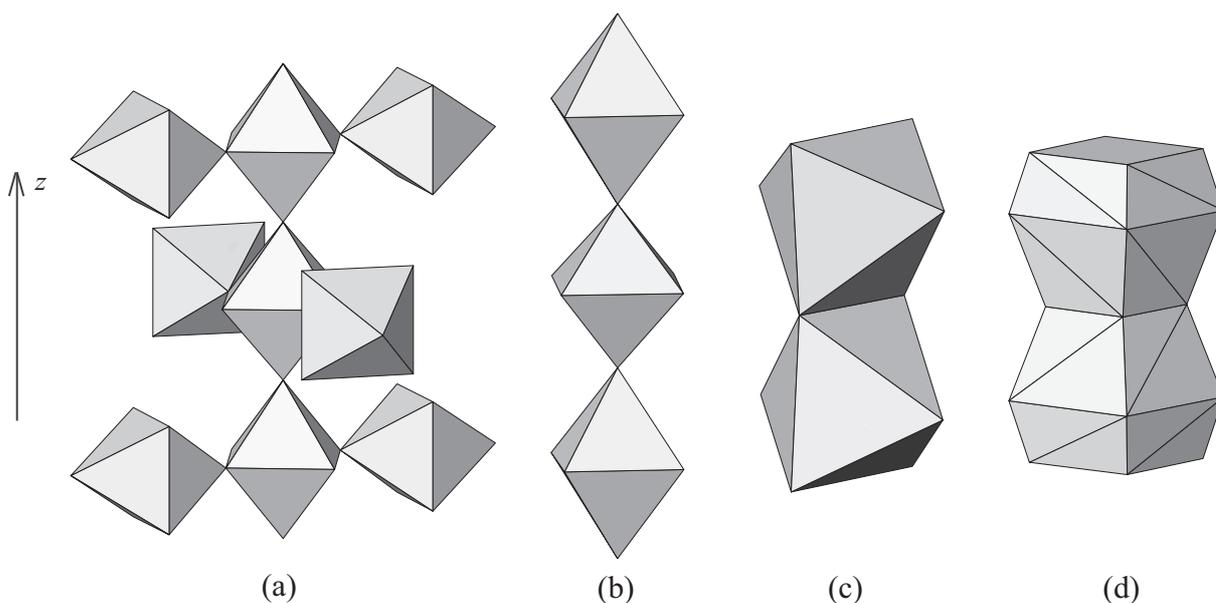


Figura 12: Cadeias de octaedros alinhados com o eixo  $z$ . (a) é comum para todas as estruturas. (b), (c) e (d) Referem-se às estruturas E1, E2 e E3, respectivamente.

são formadas pelos octaedros  $M'F_6$ , para descrevermos as mesmas tomaremos como base a estrutura  $I4$ , já que a estrutura E2 está diretamente relacionada a E1 como é indicado na Figura 10:

1. aqueles localizados no ponto médio das arestas (observe a Figura 12(a));
2. aqueles alinhados paralelamente às diagonais das faces (observe a Figura 12(a)); e
3. aqueles localizados no vértice e no centro do corpo (observe as Figuras 12(b),12(c) e 12(d)).

Os conjuntos de octaedros da segunda e da terceira subrede formam o que vamos chamar de “satélites”, como indicado na Figura 12 (a). O grande diferencial destas estruturas está na primeira família de octaedros, por exemplo, na estrutura E2, estes octaedros formam dímeros ( $Al_2F_{10}$ ) como aqueles mostrados na Figura 12 (c), os quais alternam rotações de  $90^\circ$  ao longo do eixo  $z$ . A rotação dos dímeros é consequência da presença de um elemento de simetria não simórfico, um eixo parafuso ( $4_1$ ), na estrutura. A Figura 12 (d) mostra o dímero encontrado na estrutura do  $BaTiF_5$  onde os Ti estão no centro de um poliedro de coordenação 12, no qual todos os sítios de flúor possuem um fator de ocupação meio (0.5).

*A priori*, todas as estruturas concordam em que o sistema cristalino do  $SrAlF_5$  pertence a uma classe tetragonal, mas há varias diferenças entre as mesmas. A mais relevante

Tabela 2: Tabela de caracteres do grupo pontual  $C_4$ .

$C_4$	$E$	$C_4$	$C_4^3$	$C_2$	Regras de Seleção	
					IR	Raman
A	1	1	1	1	$T_z$	$\alpha_{xx}^z + \alpha_{yy}^z, \alpha_{zz}^z$
B	1	-1	-1	1		$\alpha_{xx}^z - \alpha_{yy}^z, \alpha_{xy}^z$
E	1	i	-i	-1	$T_x, T_y$	$\alpha_{xz}^x, \alpha_{yz}^y$
	1	-i	i	-1		$\alpha_{xz}^y, \alpha_{yz}^x$

é a presença de um centro de inversão na estrutura E2. Este fato implica diretamente que o  $\text{SrAlF}_5$  não seria um cristal ferroelétrico, pois esta propriedade não é permitida num cristal com centro de inversão (23).

Muitos outros compostos pertencentes à família  $\text{ABF}_5$  foram estudados, entre eles podemos citar o  $\text{SmAlF}_5$  (??) e o  $\text{Ba}_{0.433}\text{Sr}_{0.568}\text{AlF}_5$  (36) cujas estruturas se assemelham às do  $\text{SrAlF}_5$  devido as dimensões de suas celas unitárias ( $Z = 16$ ). No entanto, ambas pertencem ao grupo espacial  $I4/m (C_{4h}^5)$  e apresentam algum tipo de desordem ocupacional. O  $\text{SmAlF}_5$  possui dois sítios  $16i$  e um sítio  $8h$  parcialmente ocupados pelos íons F com fator de ocupação (F.O) igual a 0.5, enquanto que o  $\text{Ba}_{0.433}\text{Sr}_{0.568}\text{AlF}_5$  é desordenado para os sítios  $8h$  parcialmente ocupados pelos íons de Ba (F.O  $\sim 0.425$ ) e Sr (F.O  $\sim 0.575$ ). Uma estrutura monoclinica também foi reportada no  $\text{SrAlF}_5$  (33), no entanto, todos os nossos resultados apontam à um sistema tetragonal motivo pelo qual a mesma não será considerada na discussão dos resultados deste trabalho.

## 2.4 Teoria de Grupos

Como bem sabemos as espectroscopias Raman e infravermelho nos permitem a obtenção do espectro de fônons óticos dos cristais. Entretanto, estas técnicas são geralmente complementares e somente em poucos casos de estruturas polares dão individualmente os mesmos fônons. Por outro lado, no caso dos 10 grupos pontuais não centrossimétricos (Capítulo 1) o princípio de exclusão mútua reivindica que algumas representações irreduzíveis podem ser Raman e infravermelho ativas. Baseados nas regras de transformações de simetria das funções de base linear e quadráticas podemos então usar as técnicas Raman e infravermelho para identificar a presença de um centro de inversão na estrutura cristalina.

Nas tabelas de caracteres 9A e 11A da referência (34) (reproduzidas nas tabelas 2 e 3) referentes aos grupos pontuais  $C_4$  e  $C_{4h}$ , respectivamente, são dadas as regras de seleção vibracionais junto com as representações irreduzíveis de cada grupo pontual. De acordo

Tabela 3: Tabela de caracteres do grupo pontual  $C_{4h}$ .

$C_{4h}$	$E$	$C_4$	$C_4^3$	$C_2^z$	$i$	$S_4$	$S_4^3$	$\sigma_h$	Regras de Seleção	
									IR	Raman
$A_g$	1	1	1	1	1	1	1	1	$T_z$	$\alpha_{xx} + \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
$A_u$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
$B_g$	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1		$\alpha_{xx} - \alpha_{yy}, \alpha_{xy}$
$B_u$	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1		
$E_g$	1	$i$	$-i$	-1	1	$-i$	$i$	-1	$T_x, T_y$	$\alpha_{xz}, \alpha_{yz}$
	1	$-i$	$i$	-1	1	$i$	$-i$	-1		
$E_u$	1	$i$	$-i$	-1	-1	$i$	$-i$	1		
	1	$-i$	$i$	-1	1	$-i$	$i$	1		

com a tabela 2 todas as representações irreduzíveis para o grupo pontual  $C_4$  são ativas na espectroscopia Raman. Sendo que este grupo pontual é um grupo não centrossimétrico, as representações Raman ativas com polarização ao longo do eixo  $z$  e no plano  $xy$ , são A e E, respectivamente, são também ativas no infravermelho. Contudo, os chamados modos polares (A e E) dividem-se em modos transversais ( $\tilde{\nu}_{TO}$ ) e longitudinais ( $\tilde{\nu}_{LO}$ ), os quais são observados juntos no espectro infravermelho podendo também ser selecionados nas medidas de espalhamento Raman. Assim as representações irreduzíveis que são ativas ao Raman em diferentes geometrias de espalhamento estão listadas na tabela 4. Na mesma tabela são apresentados as regras de seleção para os modos ativos IR. Já que nas medidas IR a radiação incidente acopla com o vetor polarização do modo vibracional, só é necessário polarizar a radiação incidente para selecionar a representação irreduzível desejada.

Por outro lado, para o grupo pontual centrossimétrico  $C_{4h}$ , somente as representações irreduzíveis do tipo “gerade”  $A_g$ ,  $B_g$  e  $E_g$  são ativas na espectroscopia Raman enquanto que somente as representações irreduzíveis do tipo “ungerade”  $A_u$  e  $E_u$  são ativas na espectroscopia infravermelho. Os modos vibracionais do tipo  $B_u$  não podem ser observados nas espectroscopias Raman e IR, sendo assim chamados de modos “silenciosos”. As representações irreduzíveis do tipo  $A_g$  e  $B_g$  são unidimensionais e ocorrem quando uma vibração é simétrica e anti-simétrica, respectivamente, em relação a algum eixo principal de simetria e ambas simétricas em relação ao centro de simetria. As representações irreduzíveis unidimensionais do tipo  $A_u$  e  $B_u$  ocorrem quando uma vibração é simétrica e anti-simétrica, respectivamente, em relação a algum eixo principal de simetria e ambas anti-simétrica em relação ao centro de simetria. As representações irreduzíveis do tipo  $E_g$  e  $E_u$  são ditas duplamente degeneradas com relação a algum eixo principal de simetria e são simétrica e anti-simétrica, respectivamente, em relação ao centro de simetria.

Tabela 4: Regras de seleção vibracionais para os grupos pontuais  $C_4$  e  $C_{4h}$ .

<b>Espalhamento Raman</b>		
	$C_4$	$C_{4h}$
$z(xx)\bar{z}$	$A(LO) \oplus B$	$A_g \oplus B_g$
$y(xx)\bar{y}$	$A(TO) \oplus B$	$A_g \oplus B_g$
$z(xy)\bar{z}$	$B$	$B_g$
$y(zz)\bar{y}$	$A(TO)$	$A_g$
$y(zx)\bar{y}$	$E(TO) \oplus E(LO)$	$E_g$
<b>Refletância no infravermelho</b>		
	$C_4$	$C_{4h}$
$E \parallel z$	$A$	$A_u$
$E \perp z$	$E$	$E_u$

As diferentes componentes do tensor de espalhamento Raman podem ser diretamente observadas pela escolha adequada da geometria de espelhamento. A orientação do cristal com relação às radiações incidente e espalhada é descrito pela nomenclatura recomendada por Porto *et al.*(37). Nesta notação,  $a(bc)d$  significa que a amostra é irradiada na direção  $a$  pela radiação polarizada na direção  $b$  e a radiação polarizada na direção  $c$  é observada na direção  $d$ . Aqui,  $a$ ,  $b$ ,  $c$  e  $d$ , indica alguma direção no dos eixos cristalinos.

Como foi visto na seção 2.3, a primeira estrutura cristalina proposta para o  $\text{SrAlF}_5$  foi determinada por Von der Mühl *et al.* (30); os quais propuseram uma rede tetragonal centrada no corpo pertencendo ao grupo espacial  $I4$  ( $C_4^5$ ), com 16 moléculas por cela unitária. A segunda estrutura proposta para o mesmo composto foi devida a Kubel (32), também é tetragonal centrada no corpo pertencendo ao grupo espacial  $I4_1/a$  ( $C_{4h}^6$ ), com 64 moléculas por cela unitária. A simetria dos sítios (na notação de Wyckoff), a ocupação de tais sítios por seus íons nas estruturas do  $\text{SrAlF}_5$  e do  $\text{BaTiF}_5$  e as representações irreduzíveis dos seus graus de liberdade estão dadas nas tabelas 5, 6 e 7. Para encontrarmos a distribuição dos graus de liberdade em termos das representações irreduzíveis no centro da zona de Brillouin dos grupos fatores  $C_4$  e  $C_{4h}$  foi usado o método de análises dos grupos fatores proposto por Rousseau *et al.* (34).

Sendo que os fluoretos cristalinos em geral possuem ligações do tipo iônica com magnitudes de mesma ordem não é possível fazer uma separação entre os modos internos e da rede, ainda que os octaedros de  $\text{AlF}_6$  possam ser identificados na estrutura. Desse modo, não há necessidade de fazer as tabelas de correlações dos modos vibracionais dos octaedros livres para os deste grupo molecular em seu correspondente sítio cristalino.

Tabela 5: Análise de grupo fator para o  $\text{SrAlF}_5$  (grupo espacial:  $I4$ ). n representa o número de sítios ocupados pelo respectivo íon.

Íons	n	Sítio de Wyckoff	Simetria	Representações irreduzíveis
Sr	2	8c	$C_1$	$2 \times (3A \oplus 3B \oplus 3E)$
Al	1	8c	$C_1$	$3A \oplus 3B \oplus 3E$
	1	4b	$C_2$	$A \oplus B \oplus 2E$
	2	2a	$C_4$	$2 \times (A \oplus E)$
F	9	8c	$C_1$	$9 \times (3A \oplus 3B \oplus 3E)$
	1	4b	$C_2$	$A \oplus B \oplus 2E$
	2	2a	$C_4$	$2 \times (A \oplus E)$
Distribuição				
Total				$42A \oplus 38B \oplus 44E$
Acústicos				$A \oplus E$
Raman				$41A \oplus 38B \oplus 43E$
IR				$41A \oplus 43E$

Tabela 6: Análise de grupo fator para o  $\text{SrAlF}_5$  (grupo espacial:  $I4_1/a$ ). n representa o número de sítios ocupados pelo respectivo íon.

Íons	n	Sítio de Wyckoff	Simetria	Representações
Sr	4	16f	$C_1$	$4 \times (3A_g \oplus 3A_u \oplus 3B_g \oplus 3B_u \oplus 3E_g \oplus 3E_u)$
Al	3	16f	$C_1$	$3 \times (3A_g \oplus 3A_u \oplus 3B_g \oplus 3B_u \oplus 3E_g \oplus 3E_u)$
	2	8e	$C_2$	$2 \times (A_g \oplus A_u \oplus B_g \oplus B_u \oplus 2E_g \oplus 2E_u)$
F	20	16f	$C_1$	$2 \times (3A_g \oplus 3A_u \oplus 3B_g \oplus 3B_u \oplus 3E_g \oplus 3E_u)$
Distribuição				
Total				$83A_g \oplus 83A_u \oplus 83B_g \oplus 83B_u \oplus 85E_g \oplus 85E_u$
Acústicos				$A_u \oplus E_u$
Raman				$83A_g \oplus 83B_g \oplus 85E_g$
IR				$82A_u \oplus 84E_u$

Tabela 7: Análise de grupo fator para o BaTiF<sub>5</sub> (grupo espacial:  $I4/m$ ). n representa o número de sítios ocupados pelo respectivo íon.

Íons	n	Sítio de Wyckoff	Simetria	Representações
Ba	2	8h	$C_s$	$2 \times (2A_g \oplus A_u \oplus 2B_g \oplus B_u \oplus E_g \oplus 2E_u)$
Ti	1	8h	$C_s$	$2A_g \oplus A_u \oplus 2B_g \oplus B_u \oplus E_g \oplus 2E_u$
	1	4e	$C_4$	$A_g \oplus A_u \oplus E_g \oplus E_u$
	1	4c	$C_{2h}$	$A_u \oplus B_u \oplus 2E_u$
F	5	16i	$C_1$	$5 \times (3A_g \oplus 3A_u \oplus 3B_g \oplus 3B_u \oplus 3E_g \oplus 3E_u)$
	3	8h	$C_s$	$3 \times (2A_g \oplus A_u \oplus 2B_g \oplus B_u \oplus E_g \oplus 2E_u)$
	1	4d	$S_4$	$A_u \oplus B_g \oplus E_g \oplus E_u$
Distribuição				
Total				$28A_g \oplus 24A_u \oplus 28B_g \oplus 22B_u \oplus 23E_g \oplus 31E_u$
Acústicos				$A_u \oplus E_u$
Raman				$28A_g \oplus 28B_g \oplus 23E_g$
IR				$23A_u \oplus 30E_u$

## 2.5 Propriedades Tensoriais

Como nossa discussão está voltada nas estruturas cristalinas pertencentes aos grupos pontuais  $C_4$  e  $C_{4h}$ , vamos dar mais ênfase em algumas propriedades tensoriais de tais estruturas. A Figura 13 mostra as matrizes das propriedades no equilíbrio das classes cristalinas 4 e  $4/m$  do sistema tetragonal, usando a representação proposta por Nye (23). A coluna extra ao lado de cada matriz indica o número de coeficientes independentes na referida classe, ou seja, aqueles coeficientes que são reduzidos via operações de transformação do grupo pontual. Podemos observar que as diferenças entre as duas classes apresentadas estão nos coeficientes piroelétricos ( $\vec{p}$ ) e piezoelétricos (d). Para a classe cristalina  $4/m$  todos estes coeficientes são nulos enquanto que na classe 4 não o são. Então para distinguir entre uma classe cristalina e outra do ponto de vista das medidas dos coeficientes que dão respostas físicas para o sistema, medidas de ressonância piezoelétrica e de coeficiente piroelétrico poderiam ser realizadas.

No caso de um campo elétrico que oscila com uma frequência  $\omega$ , é possível que a deformação elástica induzida pelo mesmo coincida com as frequências dos modos elásticos de vibração da amostra. Assim, um efeito de absorção ressonante pode ser observado numa medida das propriedades dielétricas, o qual é conhecido como ressonâncias piezoelétricas. A detecção deste tipo de ressonância é um método muito eficiente para identificar compostos polares. As equações que governam a interconectividade das propriedades elétricas e elásticas são:

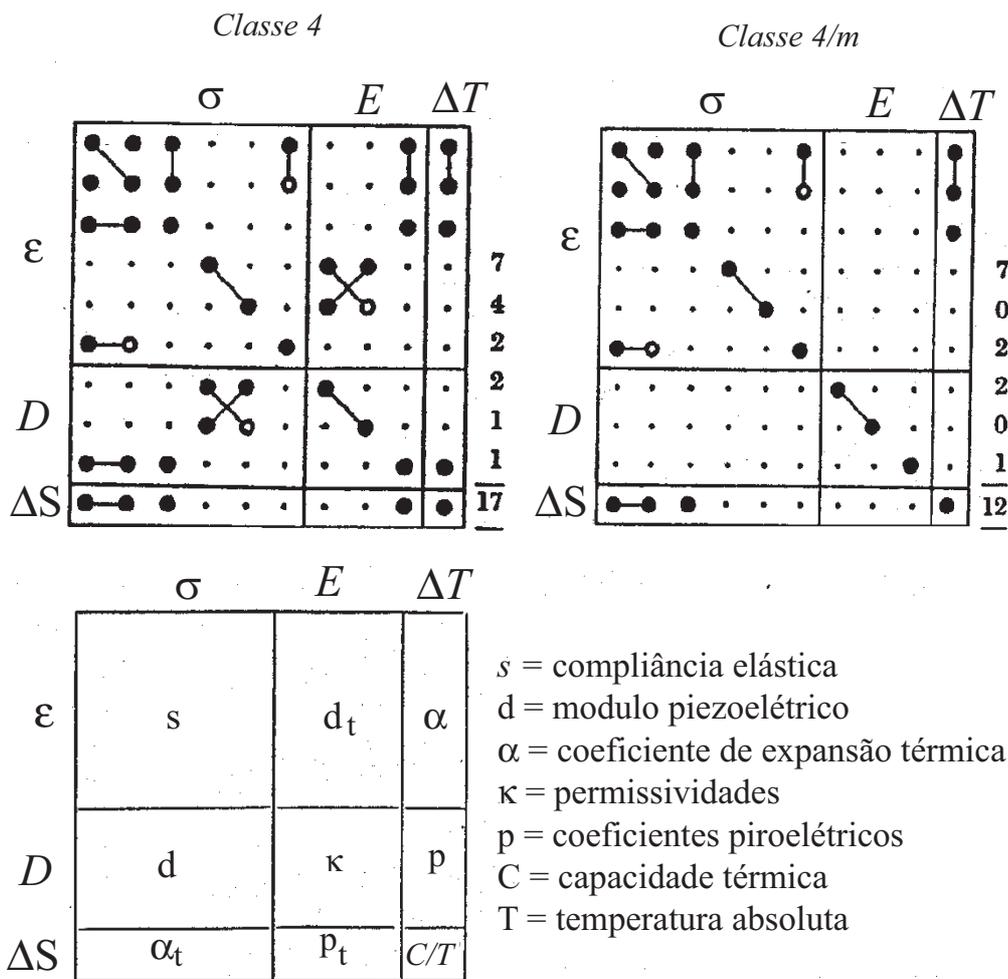


Figura 13: Representações da propriedades tensoriais correspondentes às classes 4 e 4/m de acordo com Nye (23). Os  $\cdot$  representam os coeficientes nulos,  $\bullet$  os coeficientes não nulos,  $\bullet - \bullet$  aqueles que possuem módulos iguais e  $\bullet - \circ$  os que são numericamente iguais com sinais opostos.

$$\begin{aligned}\sigma &= C_{ij}S_j - \tilde{e}_{ik}E_k \quad (i, j = 1, 2, \dots, 6, k = 1, 2, 3), \\ D_i &= e_{ij}S_j - \kappa_{ik}E_k \quad (i, j = 1, 2, \dots, 6, k = 1, 2, 3).\end{aligned}\tag{2.1}$$

onde  $\sigma$  e  $S$  denotam o stress e o strain,  $E$  o campo elétrico,  $D$  a densidade de fluxo elétrico e  $C_{ij}$ ,  $e_{ij}$  ( $\tilde{e}_{ik} = e_{ij}$ ) e  $\kappa_{ik}$  os coeficientes elásticos, piezoelétricos, dielétricos (permissividade), respectivamente.

Uma maneira de observar a interconectividade destas propriedades é considerar a equação do movimento de uma onda plana propagando ao longo da direção  $\hat{\mathbf{n}} = (n_1, n_2, n_3)$ , que dá origem à equação de Christoffel - Green (C-G) (38, 39)

$$\det[\Gamma - \rho V^2 \mathbf{I}] = 0\tag{2.2}$$

Daqui,  $\rho$ ,  $V$ ,  $\mathbf{I}$  e  $\Gamma$  denotam a densidade de massa, velocidade, matriz identidade e o tensor de C-G, respectivamente.

Esta equação determina a relação entre a velocidade  $V$  e as componentes do tensor de C-G  $\Gamma_{ik}$ . O tensor  $\Gamma_{ik}$  para cristais piezoelétricos consiste de duas partes:

$$\Gamma_{ik} = \Gamma'_{ik} + \gamma_{ik},\tag{2.3}$$

onde

$$\begin{aligned}\Gamma'_{ik} &= C_{ijkl}n_jn_l && \text{parte elástica} \\ \gamma_{ik} &= \frac{1}{\epsilon}p_i p_k && \text{parte piezoelétrica} \\ \epsilon &= \epsilon_{ij}n_i n_j && \text{permissividade} \\ p_m &= e_{imj}n_i n_j && \text{componentes do vetor piezoelétrico.}\end{aligned}\tag{2.4}$$

Nossas considerações tratam de cristais tetragonais pertencentes às classes 4 e 4/m, como comentado no início desta seção. Cristais com estas simetrias dos grupos pontuais mostram seis coeficientes independentes de elasticidade (como indicado na Figura 13);

$$[C_{ij}] = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & C_{16} \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & -C_{16} \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ C_{16} & -C_{16} & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix}$$

(i,j = 1,2,...,6).

Como todos os coeficientes piezoelétricos são nulos para cristais com simetria do grupo pontual  $4/m$  e tais coeficientes não são nulos para cristais com simetria do grupo pontual 4, então, nos interessa apenas por hora, a matriz dos coeficientes piezoelétricos para o último grupo pontual que é dado por;

$$[e_{ij}] = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & e_{14} & e_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e_{15} & -e_{14} & 0 \\ e_{31} & e_{31} & e_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

(i = 1,2,3; j = 1,2,...,6).

Ambos os grupos pontuais mostram dois coeficientes dielétricos independente;

$$[\epsilon_{ij}] = \begin{bmatrix} \epsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{33} \end{bmatrix}$$

(i,j = 1,2,3).

Como exemplo, as componentes  $\Gamma_{11}$  e  $\Gamma_{33}$  do tensor C-G são;

$$\Gamma_{11} = n_1^2 C_{11} + 2n_1 n_2 C_{16} + n_2^2 C_{66} + n_3^2 C_{44} + \frac{(n_1 n_3 e_{15} - n_2 n_3 e_{14} + n_1 n_3 e_{31})^2}{(n_1^2 + n_2^2) \epsilon_{11} + n_3^2 \epsilon_{33}} \quad (2.5)$$

e

$$\Gamma_{33} = (n_1^2 + n_2^2) C_{44} + n_3^2 C_{44} + \frac{(n_1^2 + n_2^2)^2}{(n_1^2 + n_2^2) \epsilon_{11} + n_3^2 \epsilon_{33}} e_{15}^2 \quad (2.6)$$

Considerando a propagação de uma onda elástica ao longo dos eixos cristalinos, ou seja;

- $\hat{n} = (n_1, 0, 0)$  com  $n_1 = 1$ .

$$\Gamma_{11} = C_{11} = \rho(V_{[100]}^{[100]})^2 \quad (2.7)$$

e

$$\Gamma_{33} = C_{44} + \frac{e_{15}^2}{\epsilon_{11}} = \rho(V_{[001]}^{[100]})^2 \quad (2.8)$$

- $\hat{n} = (0, 0, n_3)$  com  $n_3 = 1$ .

$$\Gamma_{11} = C_{44} = \rho(V_{[100]}^{[001]})^2 \quad (2.9)$$

e

$$\Gamma_{33} = C_{33} = \rho(V_{[001]}^{[001]})^2 \quad (2.10)$$

Dada a simetria tetragonal do cristal,  $\Gamma_{22}$  é necessariamente igual a  $\Gamma_{11}$ . A onda polarizada ao longo do eixo  $x_3$  é piezoelétricaamente ativa (equação 2.8).

## 3 *Montagens Experimentais*

### 3.1 Espectroscopia de Impedância

As medidas dielétricas foram realizadas no Laboratório de Transições de Fase do Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais numa faixa de temperatura de 300 a 800 K com uma taxa de variação de temperatura de 2 K/min, e fazendo uma varredura na frequência (1 Hz a 1 MHz). Foi utilizado um impedancímetro da Hewlett-Packard modelo 4192, o qual mede valores de capacitância e condutância das amostras com precisão de 0,1 %. Utilizamos uma configuração de placas paralelas (capacitância, condutância) e para compor os eletrodos foi depositada tinta prata sobre as superfícies do material, formando assim um capacitor de placas paralelas. O esquema mostrado na Figura 14, ilustra o sistema de medida. Ambas magnitudes, condutância  $G(\omega, T)$  e capacitância  $C(\omega, T)$ , foram medidas; estes valores foram convertidos para condutividade  $\sigma(\omega, T)$  e constante dielétrica  $\varepsilon(\omega, T)$  usando as dimensões das amostras.

As medidas foram feitas ao longo das direções cristalográficas [100] e [001] do  $\text{SrAlF}_5$  em lâminas finas para evitar efeitos de borda. As dimensões típicas das amostras foram da ordem de 0.8 mm de espessura e 50 mm<sup>2</sup> de área, para ambas direções.

As medidas foram realizadas em duas etapas: na primeira percorremos temperatura desde a ambiente até 800 K, e na segunda, de 800 K até a temperatura ambiente. Em ambas as etapas, utilizamos a configuração de medida mostrada na Figura 14. Na medida de alta temperatura usamos um forno de fabricação própria sobre atmosfera de nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) com um controlador de temperatura da EURO THERM-CICKLOS. Nestas medidas utilizamos um multímetro digital da KETHLEY modelo DMM196 para registrar a temperatura, lendo a mesma através de um termopar de chromel-alumel com referência em gelo.

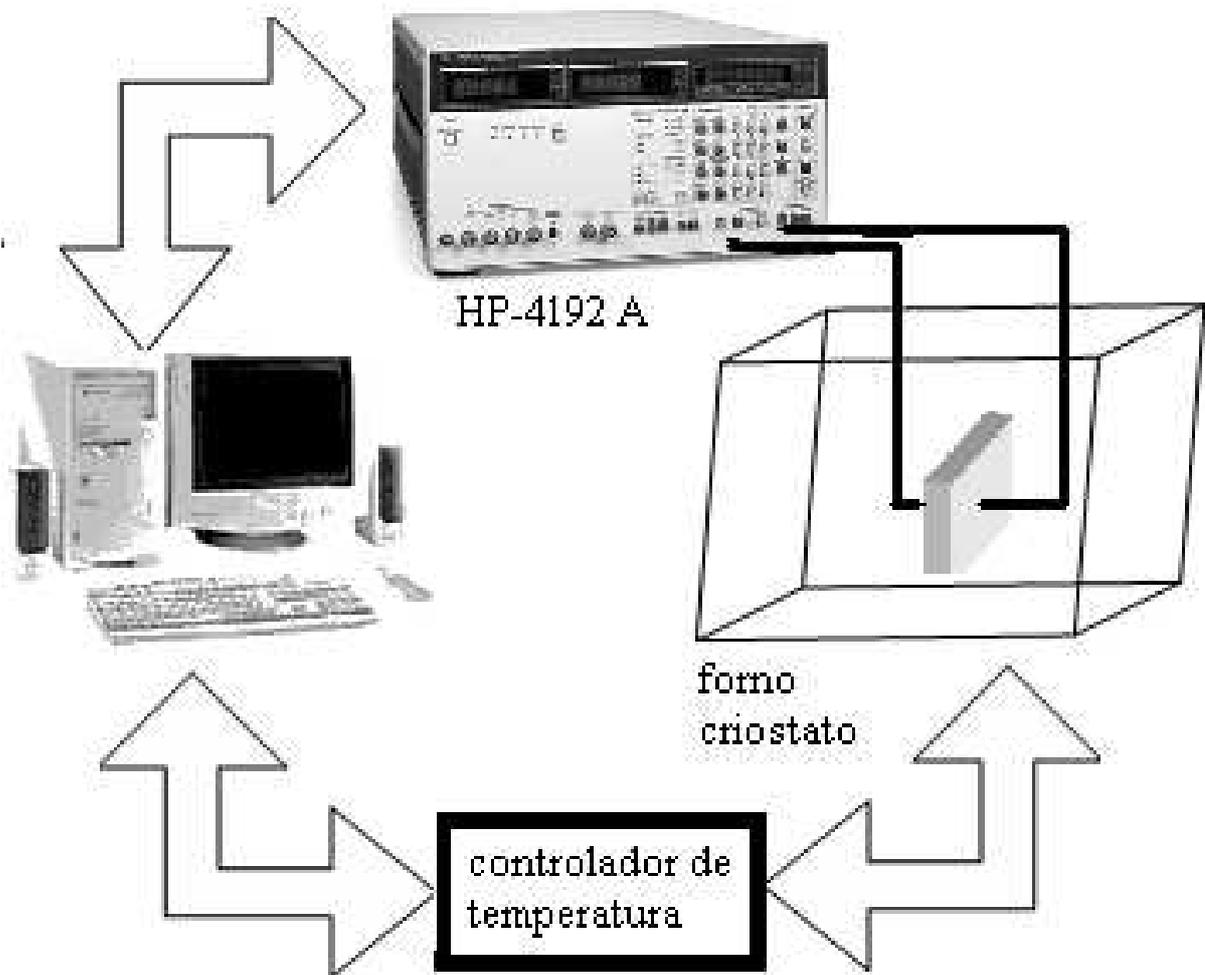


Figura 14: Arranjo experimental montado para as medidas de espectroscopia de impedância.

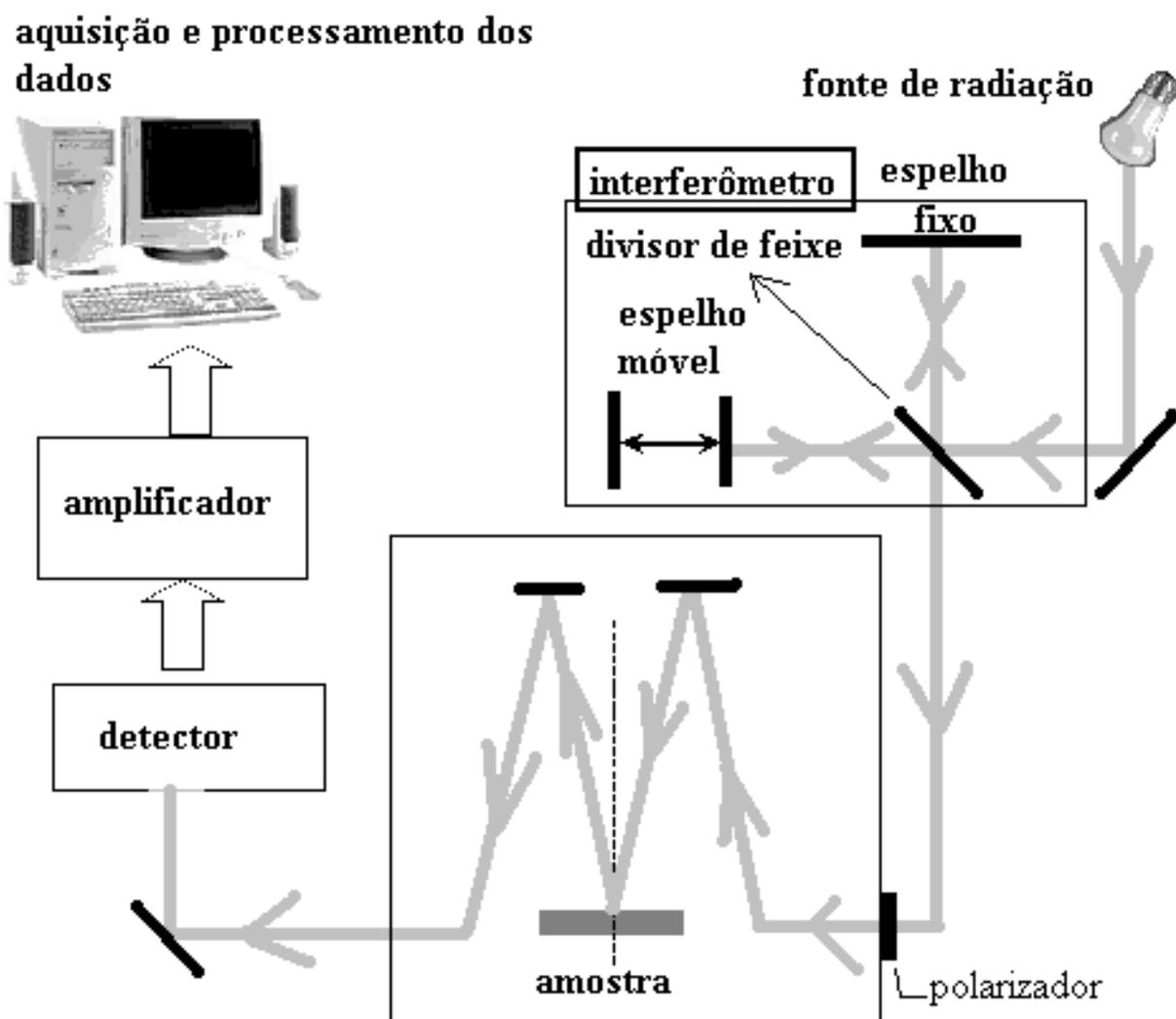


Figura 15: Arranjo experimental montado para as medidas de refletância infravermelha.

## 3.2 Espectroscopia Infravermelho

Para estudar os modos vibracionais do  $\text{SrAlF}_5$  que são ativos no infravermelho utilizamos um espectrômetro de transformada de Fourier BOMEN modelo DA8 do Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais. Este equipamento permite cobrir a faixa do infravermelho médio (MIR) ao infravermelho longínquo (FIR), uma vez que para isso devem ser selecionados os acessórios que melhor se desempenham nas respectivas regiões. Estes acessórios juntos como o sistema de resfriamento do detector, estão dispostos na tabela 9. Assim como na espectroscopia Raman, aqui também deve ser escolhida uma configuração de interação radiação-matéria que poderá melhor aproveitar a luz refletida pela amostra. Neste caso as medidas foram realizadas numa configuração de refletância especular, devido a alta absorção na região do infravermelho por materiais iônicos. Esta configuração é mostrada na Figura 15 junto com o sistema de medidas. A

Tabela 8: Acessorios adotados para medidas de refletância infravermelho.

Região Espectral	Fonte	Divisor de feixe	Detector	Refrigeração
FIR	Lâmpada de arco de Hg	Hypersplitter	Bolômetro	He
MIR	Globar	KBr	MCT	N <sub>2</sub>

idéia básica para o mecanismo das medidas é que a radiação proveniente da fonte é direcionada ao interferômetro de Michelson e depois focalizada na amostra numa configuração de aproximadamente 4°, daí o feixe é refletido e redirecionado para o detector.

### 3.3 Espectroscopia Raman

Nas medidas de espectroscopia Raman, foi utilizado um espectrômetro da Jobim Yvon modelo T64000, equipado com um detector CCD resfriado com nitrogênio líquido e um microscópio confocal Olympus modelo BX40 (observe a Figura 16). Uma fonte laser de argônio foi utilizada como fonte excitadora. Neste sistema usamos em torno de 50 mW da linha 514.5 nm do laser para excitar a amostra através do microscópio usando uma lente Nikon com ampliação 20 vezes, no qual permite o uso da configuração chamada de geometria de retroespalhamento. Basicamente, esta geometria consiste na incidência de um feixe de radiação ( $\vec{E}_i$ ) na amostra que é aproximadamente paralela à luz espalhada ( $\vec{E}_e$ ) pela mesma. Na prática a luz é coletada num cone de ângulo sólido diferente de zero. A Figura 17 ilustra um caso ideal onde  $\vec{E}_i \parallel \vec{E}_e$ . Neste caso  $\vec{E}_i$  é direcionado ao longo do eixo  $z$  e a luz espalhada é coletada na direção negativa de tal eixo ( $\bar{z}$ ) e por seguinte em seguida, levada ao espectrômetro. No espectrômetro (ver Figura 18), a luz policromática espalhada pelo cristal, entra pela fenda F1 e em seguida é dispersa pela grade G1 onde na saída desta, a luz passa por um segundo monocromador, onde a fenda F2 seleciona uma banda entre comprimentos de ondas  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  e uma segunda grade G2 recombina a radiação e finalmente entra num terceiro monocromador. Neste, a radiação é dispersada numa fenda F3 resultando numa radiação policromática, mas com comprimento de onda selecionado entre  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$ . Esta radiação segue para a grade G3 onde é dispersa pela terceira vez e então é detectada no espectrógrafo por um dispositivo de carga acoplada (CCD). Um microcomputador é usado para salvar os resultados em duas dimensões (intensidade e número de ondas). Antes de realizar as medidas é necessário aferir o equipamento usando como padrão uma banda centrada em 521 cm<sup>-1</sup> do silício.



Figura 16: Espectrômetro Yvon Jobin modelo T64000 equipado com um detector CCD resfriado com nitrogênio líquido e um microscópio confocal Olympus modelo BX40.

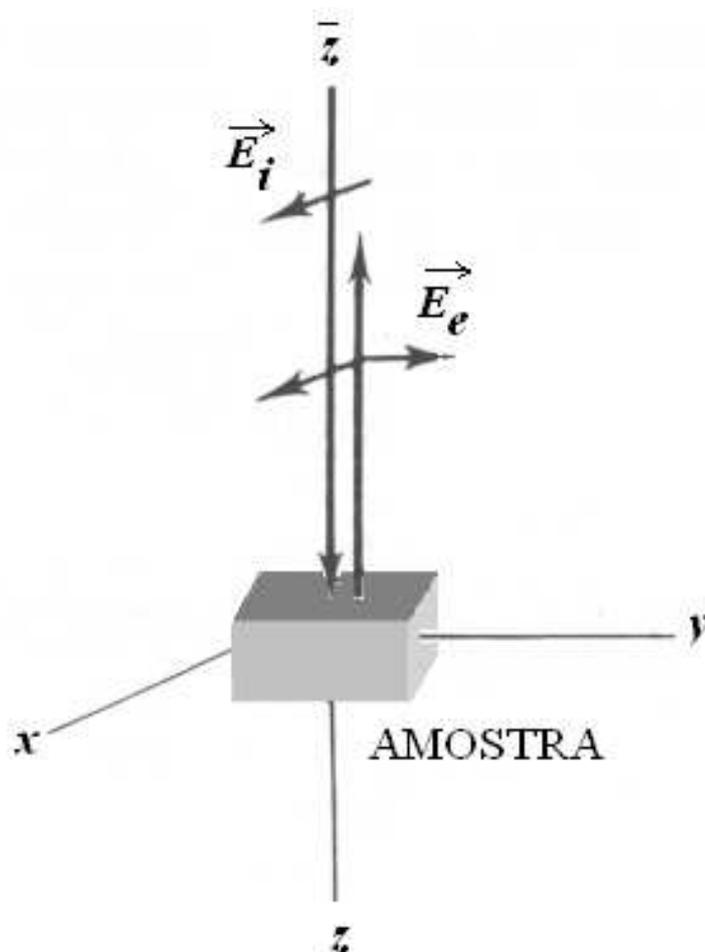


Figura 17: A geometria de retroespalhamento usualmente usada na microscopia Raman.

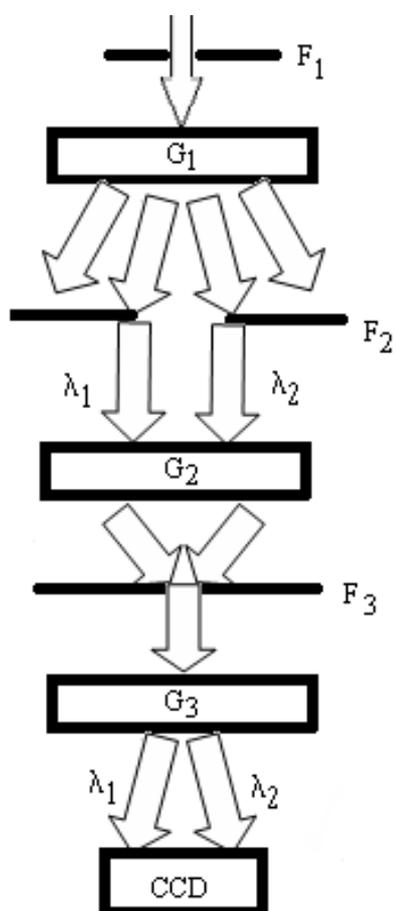


Figura 18: Arranjo de um espectrômetro subtrativo.

## 4 *Espectroscopia de Impedância.*

### 4.1 Introdução

A condutância elétrica (G) pode ser utilizada como uma propriedade para classificar diferentes materiais como bons ou maus condutores de eletricidade. Esta propriedade pode ser entendida como a facilidade com que um determinado material permite a condução de corrente elétrica, ou seja, ela é o recíproco da resistência elétrica ( $R^{-1}$ ). Geralmente para materiais sólidos faz-se as medidas de condutância através do sistema de placas paralelas onde se deve definir bem a espessura ( $l$ ) e a área das faces ( $A$ ) da placa cristalina. Podemos definir a condutividade ( $\sigma$ ) do material através da relação

$$\sigma = (l/A)G \quad (4.1)$$

em unidades de  $(\Omega cm)^{-1}$

Uma questão interessante que surge no estudo da condução de eletricidade é que alguns materiais em determinadas condições físicas não conduzem eletricidade. Entretanto, alterando-se estas condições o mesmo material pode passar a conduzir eletricidade. Um exemplo simples a ser considerado é o sal de cozinha, NaCl. Este sal na temperatura ambiente é um péssimo condutor de eletricidade e é caracterizado como um isolante. Entretanto, basta fundi-lo ou dissolvê-lo em água que se percebe uma elevada taxa de condução de eletricidade. Fenômenos como estes levaram cientistas do século passado a questionarem se o mecanismo de condução de eletricidade em metais era o mesmo observado, por exemplo, no NaCl.

Entre 1880 e 1890, Arrhenius, estudando a condutividade elétrica de soluções ácidas, sugeriu que o mecanismo de condução elétrica em determinadas substâncias ocorria devido a migração de íons e não de elétrons como nos condutores metálicos. Esta hipótese abriu as portas para uma série de desenvolvimentos sobre a condutividade elétrica e deu o prêmio Nobel de química à Arrhenius.

Atualmente verifica-se que a condução elétrica ocorre pela migração, de elétrons ou íons, em distâncias da ordem do tamanho dos cristais. A condutividade iônica, em particular, geralmente predomina a migração de íons, mas em alguns materiais inorgânicos pode-se observar a condução eletrônica e iônica simultaneamente.

Há muito tempo acreditava-se que não era esperado que ocorresse transporte de íons num sólido iônico cristalino idealmente ordenado caracterizado por um arranjo perfeito e regular de seus átomos numa rede cristalina. Assim para explicar a condutividade iônica nestes tipos de sólidos foi introduzido a idéia de “defeitos pontuais” ou “desordem” em arranjos cristalinos perfeitos. Nestes casos, os átomos tendem a permanecer essencialmente fixos em suas posições de rede e só podem se mover através de defeitos na rede cristalina. Estes defeitos podem envolver alguma irregularidade na posição ou tipo de átomos na rede cristalina. O tipo e número de defeitos depende das condições que o material é processado.

## 4.2 Defeitos pontuais

Para entender melhor quais os mecanismos de criação e de difusão de defeitos num cristal iônico simples e sem impureza, consideraremos o caso simples do NaCl.

Os defeitos pontuais estão classificados como vacâncias ou intersticiais, os quais podem ser gerados por um processo do tipo Schottky ou Frenkel. A vacância envolve a falta de um átomo e uma de suas causas são as vibrações atômicas quando os átomos deslocam-se de suas posições normais. Quando há um aumento na temperatura do material se induz um aumento exponencial no número de vacâncias o que é dado através da seguinte função,

$$N_V = N \exp\left(-\frac{\Delta G_V}{kT}\right) \quad (4.2)$$

onde  $N_V$  é o número de vacância,  $N$  é o número total de sítios atômicos,  $\Delta G_V$  é a energia necessária para formar vacâncias e  $k$  é a constante de Boltzman ( $1,38 \cdot 10^{-23}$  J/K ou  $8,62 \cdot 10^{-5}$  eV/K).

Os interstícios (entre sítios normais da rede) diz respeito a um átomo extra num interstício do próprio cristal. Um interstício pode ser criado sem vacância. Basta, por exemplo, incorporar um par de intersticiais, oriundo da superfície do material ou que alguma impureza seja introduzida no material durante o seu crescimento.

Nos defeitos do tipo Schottky os íons positivos e negativos saem de seus sítios nor-

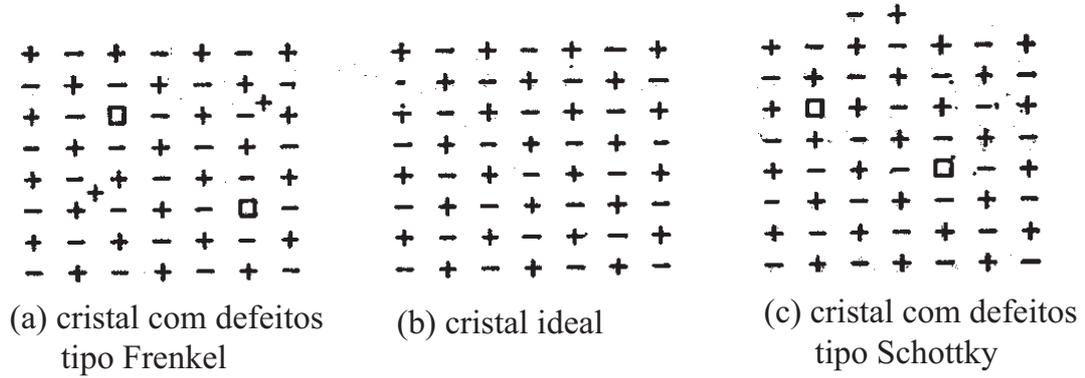


Figura 19: Ilustração os defeitos tipo Frenkel e Schottky.

mais, migrando para a superfície do cristal criando vacâncias. Este tipo de defeito está mais presente em compostos que tendem a manter a neutralidade do sólido (balanço das cargas). Para ocorrer tal migração é envolvida uma quantidade de energia  $\Delta G_s$  (energia de formação) dada pela equação abaixo;

$$\Delta G_s = \Delta H_s - \Delta S_s T \quad (4.3)$$

onde  $\Delta G_s$ ,  $\Delta S_s$  e  $\Delta H_s$  são a energia livre de Gibbs, entropia e entalpia de formação de defeitos Schottky respectivamente. A fração molar das vacâncias dos cátions ( $x_1$ ) e dos ânions ( $x_2$ ) e seus respectivos números sendo  $n_+$  e  $n_-$ , são dados por:

$$n_+ = n_- = N \exp(-\Delta G_s/kT) \quad (4.4)$$

$$x_1 x_2 = x_0^2 = \exp(\Delta S_s/k) \exp(-\Delta H_s/kT) \quad (4.5)$$

onde  $N$  é o número de sítios do cátion ou ânion.

Nos defeitos do tipo Frenkel um íon move-se para uma posição intersticial deixando uma vacância no sítio da rede. Uma expressão similar à equação 4.4 pode ser escrita para o número de defeitos Frenkel,  $n_f$ :

$$n_f = (NN')^{1/2} \exp(-\Delta G_f/2kT) \quad (4.6)$$

onde  $N'$  é o número de sítios intersticiais e  $\Delta G_f$  é a energia livre de Gibbs para a formação de defeitos Frenkel.

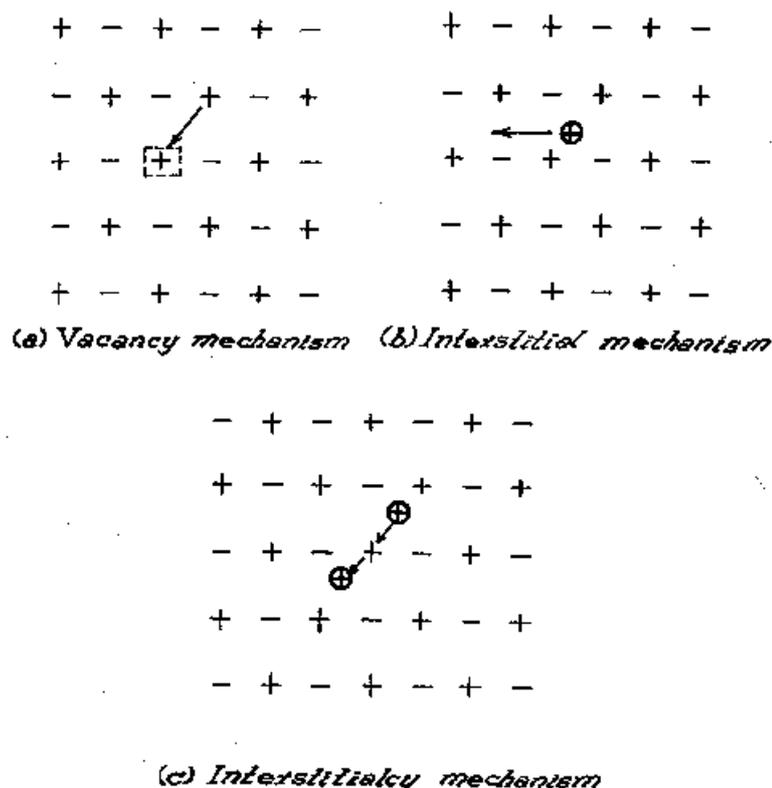


Figura 20: Alguns possíveis mecanismos de transportes de íons nos cristais iônico.

Alguns mecanismos de transporte possíveis envolvendo estes defeitos são ilustrados na Fig.20. Na Fig.20a, o mecanismo de salto envolvendo uma vacancia é ilustrado. No mecanismo, chamado “vacancy mechanism”, o transporte é feito por um processo no qual os átomos pulam nas vacâncias. Na Fig. 20b e 20c são casos envolvendo defeitos intersticiais. Se a migração de átomos ocorre por saltos intersticiais de interstício para interstício, é denominado “interstitial mechanism” (Fig.20b). Outra maneira na qual um interstício pode ser transportado é quando um salto intersticial para um sítio normal empurra o átomo nele para outro interstício (“interstitialcy mechanism”), Fig. 20c).

Existe, contudo, um grupo de sólidos chamados indistintamente de *eletrólitos sólidos*, *condutores iônicos rápidos* ou *condutores superiônicos*, nos quais um conjunto de íons, os ânions ou os cátions, podem se mover livremente. Tais materiais têm frequentemente estruturas cristalinas muito específicas, nas quais existem camadas ou túneis abertos, ao longo dos quais os íons podem se mover. Valores de condutividade típicas estão dadas na tabela 9

Somente em temperaturas altas, onde a concentração de defeitos torna-se realmente alta e onde os átomos adquirem energia térmica, essa condutividade iônica torna-se apreciável. Como exemplo, a condutividade iônica do NaCl em aproximadamente 1073

Tabela 9: Valores típicos da condutividade em  $(\Omega cm)^{-1}$  vários tipos de condutores.

Tipos de condutores	Classe	Valores
iônicos	Cristais iônicos	$<10^{-9}-10^{-8}$
	Eletrólitos sólidos	$10^{-10}-1$
Eletrônicos	Metais	$10^4-10^6$

K (800 °C), pouco abaixo de sua fusão, é aproximadamente  $10^{-1} (\Omega m)^{-1}$ , enquanto na temperatura ambiente o NaCl é um isolante. Os sólidos iônicos podem ser divididos em duas categorias de acordo com o número de defeitos:

1. **Defeitos pontuais:** Nestes tipos de sólidos, o transporte acontece através das vacâncias ou interstícios que são gerados termicamente. Conseqüentemente, o número de defeitos é função da temperatura. A energia de ativação é geralmente da ordem de 1 eV ou mais. Esta categoria de sólidos pode também ser dividida de acordo com a densidade de concentração de defeitos como segue:
  - (a) diluído (menor que  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  ou  $10^{-5} \text{ mol\%}$ ): Exemplos - AgCl,  $\beta$ -AgI, NaCl, KCl, etc.
  - (b) concentrado ( $10^{18} - 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ): Exemplos - HfO<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>, etc.
2. **Sub-rede fundida** ( $\sim 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ ): Nestes tipos de sólidos o número de íons de um tipo particular é menor que o número de sítios disponíveis para eles em sua sub-rede. Conseqüentemente, todos estes íons podem saltar ou mover-se como um íon livre de uma posição para outra. Sendo assim a condutividade destes sólidos é alta e a energia de ativação é baixa.

Nas categorias 1a e B.3 residem os sólidos superiônicos. Mas nos concentraremos na categoria 1a.

Geralmente ambos cátions e ânions podem se mover numa rede cristalina. Como os cátions possuem raio iônico relativamente menor que os dos ânions é mais provável que haja transporte para estes. Dependendo assim da relação  $r_{cation}/r_{anion}$  Os íons mais comuns que mostram alta mobilidade são: Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Cu<sup>+</sup>, F<sup>-</sup> e O<sup>2-</sup>. Os dois últimos mostram alta condutividade somente em altas temperaturas. No caso do SrAlF<sub>5</sub> fica claro então que podemos esperar maior mobilidade dos íons de F<sup>-</sup>.

### 4.3 Probabilidade de salto

O transporte iônico em geral é governado pela probabilidade de um íon saltar em algum defeito. Isto é por sua vez proporcional a:

1. a probabilidade do íon pular num defeito em uma dada direção por unidade de tempo, que é a frequência do salto  $\omega$ ;
2. a probabilidade que um dado sítio tenha um defeito num dos seus primeiros vizinhos; isto é a fração molar de defeitos multiplicado pelo número de primeiros vizinhos.

A frequência do salto  $\omega$  depende sobre tudo da barreira de potencial vista pelos íons, como mostrado na Fig.21a. A frequência de salto para um defeito pontual em um sólido iônico é expressa da seguinte forma:

$$\omega = \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right) \quad (4.7)$$

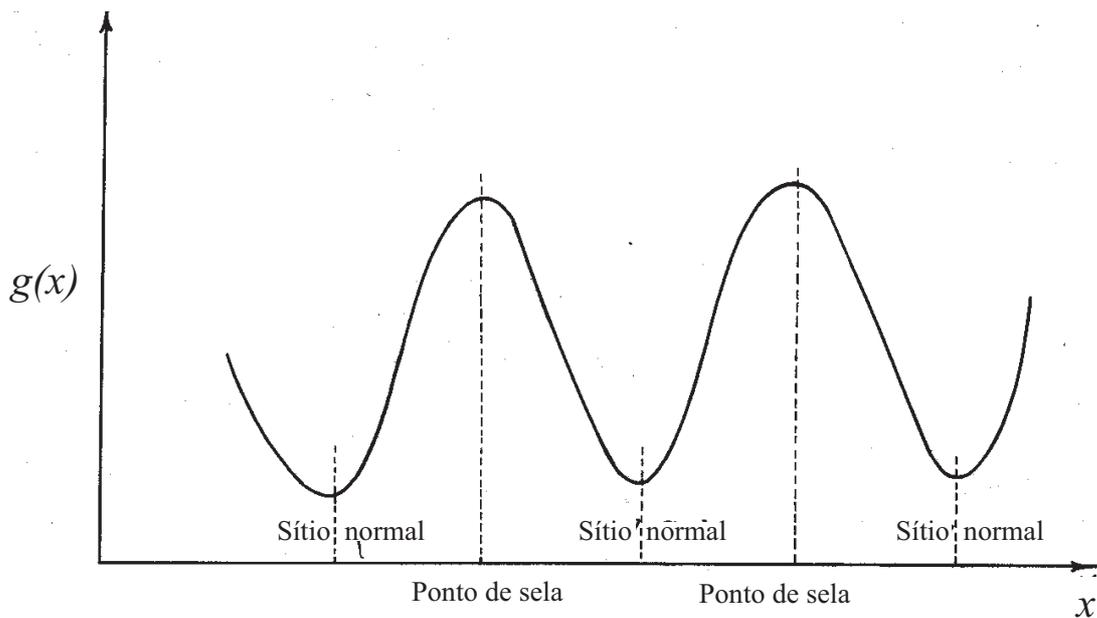
onde  $\nu_0$  e  $\Delta G_m$  são a frequência para o estado fundamental (o fator pré-exponencial) e a barreira de energia livre de Gibbs, respectivamente.

### 4.4 Condutividade iônica

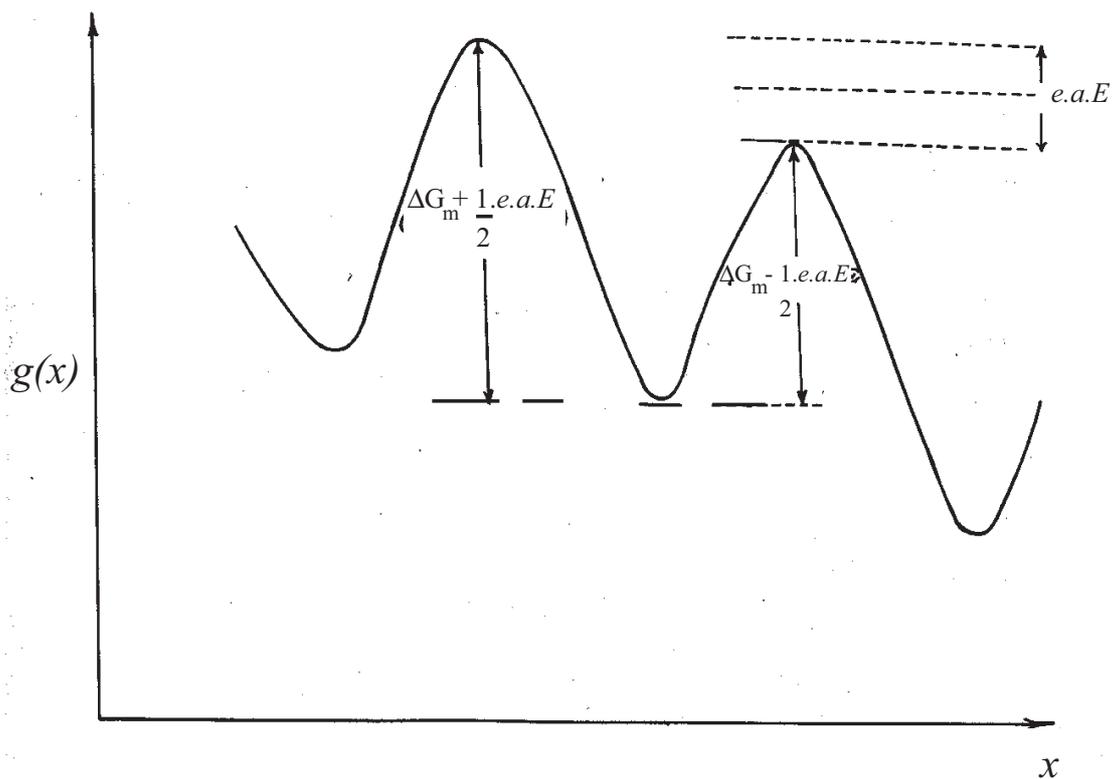
A expressão acima é considerada para o equilíbrio termodinâmico permitindo um número igual de saltos em ambas direções para a esquerda e para a direita. Portanto, quando um campo elétrico é aplicado ao sistema este produz distorções na distribuição de potencial e por tanto um aumento ou uma diminuição na energia de migração. Considere o caso da condutividade iônica no qual íons são postos para mover-se sob a aplicação de um campo elétrico. A barreira de potencial vista pelo íon intersticial pulando de uma posição intersticial para outra é mostrada na Fig.21b. Devido ao campo elétrico  $E$ , um termo adicional  $-qEx$  é adicionado à energia potencial onde  $q$  é a carga no íon intersticial. A energia do ponto de sela diminui por uma quantidade  $\frac{1}{2}qaE$  ( $x = a/2$ , onde  $a$  é a distância interiônica). Um salto na direção do campo ocorre conseqüentemente com probabilidade maior:

$$\omega' = \nu_0 \exp\left[-\frac{\Delta G_m - \frac{1}{2}qaE}{kT}\right], \quad (4.8)$$

e um salto na direção oposta à do campo ocorre com probabilidade reduzida,



(a) Energia ao longo da direção de salto sem gradiente aplicado



(b) Energia ao longo da direção de salto quando um gradiente de campo elétrico é aplicado.

Figura 21: Representação esquemática da energia nos diferentes sítios.

$$\omega'' = \nu_0 \exp \left[ -\frac{\Delta G_m + \frac{1}{2}qaE}{kT} \right]. \quad (4.9)$$

O número de íons se movendo por unidade de volume na direção do campo, é aproximadamente

$$n' = n(\omega' - \omega'') \simeq n\omega qaE/kT, \quad (4.10)$$

onde  $n$  é o número de íons intersticiais por unidade de volume e assumimos que  $qaE \ll kT$ . Daí podemos encontrar a densidade de corrente ( $j$ ) na forma:

$$j = nq^2a^2\omega E/kT, \quad (4.11)$$

e conseqüentemente a condutividade iônica é dada por:

$$\sigma = j/E = nq^2a^2\omega/kT. \quad (4.12)$$

Se o portador de carga pode saltar para mais que uma posição, então a equação 4.12 tem que ser multiplicada por um fator numérico ( $\alpha$ ).

$$\sigma = \alpha nq^2a^2\omega/kT. \quad (4.13)$$

Substituindo agora a equação 4.7 na equação acima obtemos:

$$\sigma = \frac{nq^2a^2}{kT} \alpha \nu_0 \exp \left( -\frac{\Delta G_m}{kT} \right). \quad (4.14)$$

Em altas temperaturas  $n$  é dada pela equação 4.6, que levando esta na equação 4.14, e usando uma relação semelhante à equação 4.3, obtemos:

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp \left( -\frac{\Delta H_f/2 + \Delta H_m}{kT} \right) \quad (4.15)$$

onde

$$\sigma_0 = \frac{(NN')^{1/2} q^2 a^2 \alpha \nu_0}{k} \exp \left( \frac{\Delta S_f}{2k} + \frac{\Delta S_m}{k} \right) \quad (4.16)$$

A equação 4.15 descreve a condutividade na região intrínseca onde os defeitos são ambos formados e movidos e há uma única espécie de defeito carregado. Se há mais que um tipo de portadores de carga, esta equação tem que ser somada para todos os

diferentes mecanismos de condução, considerando seus expoentes e pré-fatores relevantes. Num condutor iônico, uma vez que obtemos a dependência da condutividade como função da temperatura podemos, através deste, encontrar a energia de ativação  $\Delta G_m$  para um processo de condução considerando que a condutividade tem um comportamento dado pela equação 4.15.

Faremos inicialmente uma manipulação da equação 4.15, chamando os termos dentro do parêntesis no expoente de  $\Delta E$ , de acordo com o método de Arrhenius, ou seja, tomando o logarítmo decimal do produto da condutividade multiplicada pela temperatura da referida equação obtemos;

$$\log(\sigma T) = \log(\sigma_0) - \left( \frac{\Delta E}{kT} \right) \log(e) = \log(\sigma_0) - \left( \frac{\Delta E}{1,985[eV/K]} \right) \left( \frac{10^4}{T} \right) \quad (4.17)$$

Então fazendo um gráfico de  $\log(\sigma T)$  versus  $10^4/T$ , obteremos uma reta, cujo coeficiente angular é dado por  $\Delta E/(1,985 \text{ eV})$ . Daí podemos então facilmente obter a energia de ativação.

## 4.5 Resultados e discussão

Neste capítulo iremos apresentar e discutir os resultados das medidas de constante dielétrica e condutividade do  $\text{SrAlF}_5$ . As medidas foram realizadas numa faixa de temperatura de 300 a 800 K com uma taxa de variação de temperatura de 2 K/min, e fazendo uma verredura na freqüência (1 Hz a 1 MHz). Como um efeito da simetria nas propriedades cristalinas, para sistemas uniaxiais, no caso o tetragonal, haverá apenas duas componentes independentes ( $S_{11} = S_{22} \neq S_{33}$ ) de um referido tensor (constante dielétrica, condutividade,...)(23), como foi o caso da constante dielétrica apresentada na seção 2.5. Assim, somente medidas em duas direções cristalográficas são necessárias para determinar completamente o comportamento da constante dielétrica e da condutividade de um material com esta configuração, ou seja, com campo aplicado nas direções paralela ([001]) e perpendicular ([100]) ao eixo z do cristal.

### 4.5.1 Condutividade *ac*

Afim de melhor compreendermos as propriedades elétricas e dielétricas do  $\text{SrAlF}_5$ , os resultados das medidas de impedância complexa ( $Z$ ) foram analisados por vários formal-

ismos tais como o da condutividade ( $\sigma = \sigma' + j\sigma''$ ) e constante dielétrica ( $\varepsilon = \varepsilon' + j\varepsilon''$ ) complexa. Estas propriedades podem ser relacionadas através da relação de Maxwell:  $\sigma = j\omega\varepsilon_0\varepsilon$ , onde  $j = \sqrt{-1}$ ,  $\omega$  é a frequência angular e  $\varepsilon_0$  a permissividade do vácuo.

Primeiramente, podemos observar através da figura 22, que  $\varepsilon'_{11}$  e  $\varepsilon'_{33}$  possuem qualitativamente o mesmo comportamento quando o cristal é aquecido e a frequência do campo é variada. Notamos que há uma forte dispersão na região de altas temperaturas ( $T > 650$  K) diminuindo a magnitude da constante dielétrica com o aumento da frequência do campo externo aplicado, sendo mais pronunciado para baixas frequências. Por outro lado, para temperaturas abaixo de 650 K, a constante dielétrica depende linearmente da temperatura e independe da frequência, convergindo para os valores aproximados de 7.75 e 6.0 na temperatura ambiente para as respectivas componentes  $\varepsilon'_{11}$  e  $\varepsilon'_{33}$ . Um comportamento similar é mostrado pela parte real das condutividades  $\sigma'_{11}$  e  $\sigma'_{33}$  do SrAlF<sub>5</sub> como pode ser observado através da figura 23. Através desta figura é observado um regime de dispersão em temperaturas abaixo de 500 K, onde a condutividade aumenta com o aumento da frequência. Esta correlação entre a constante dielétrica e a condutividade está de acordo com a relação de Maxwell citada acima. Além disto, estas observações cabem ao comportamento normal de um cristal iônico, onde é esperado que para sistemas termicamente ativos a condutividade aumente com o aumento da temperatura. A diminuição da constante dielétrica com o aumento da frequência pode ser considerado como o resultado de relaxações concernentes ao movimento iônico entre os sítios dos vizinhos mais próximos, o qual devido à alta mobilidade dos cátions sobre a ação de um campo elétrico externo, leva à polarização da amostra. Isto pode ser interpretado também como consequência das frequências de pulso dos portadores de cargas (íons ou defeitos), onde para frequências em torno das características de salto, os portadores comportam-se como relaxadores dipolares acarretando a uma contribuição adicional (extrínseca) para a medida da condutividade e da constante dielétrica. Na região de alta temperatura, a condutividade varia aproximadamente quatro ordens de grandeza. Tanto a constante dielétrica como a condutividade exibem anomalias em torno da temperatura de 700 K. Uma discussão mais detalhada desta anomalia será feita na seção 4.5.2.

Vamos investigar agora o comportamento de  $\sigma'_{11}(\omega)$  e  $\sigma'_{33}(\omega)$  com a frequência ( $\omega$ ) a temperatura fixa ( $T$ ). A Figura 24 mostra, a parte real da condutividade  $\sigma'_{11}$  (Figura 24(a)) e  $\sigma'_{33}$  (Figura 24(b)) contra a frequência na faixa de 1 kHz a 10 MHz para vários valores de temperatura. Observamos então que estas curvas podem ser divididas em duas regiões distintas. A primeira é região plana independente da frequência, que é limitada pela reta que serve com guia para nossos olhos e aparece abaixo do que vamos definir

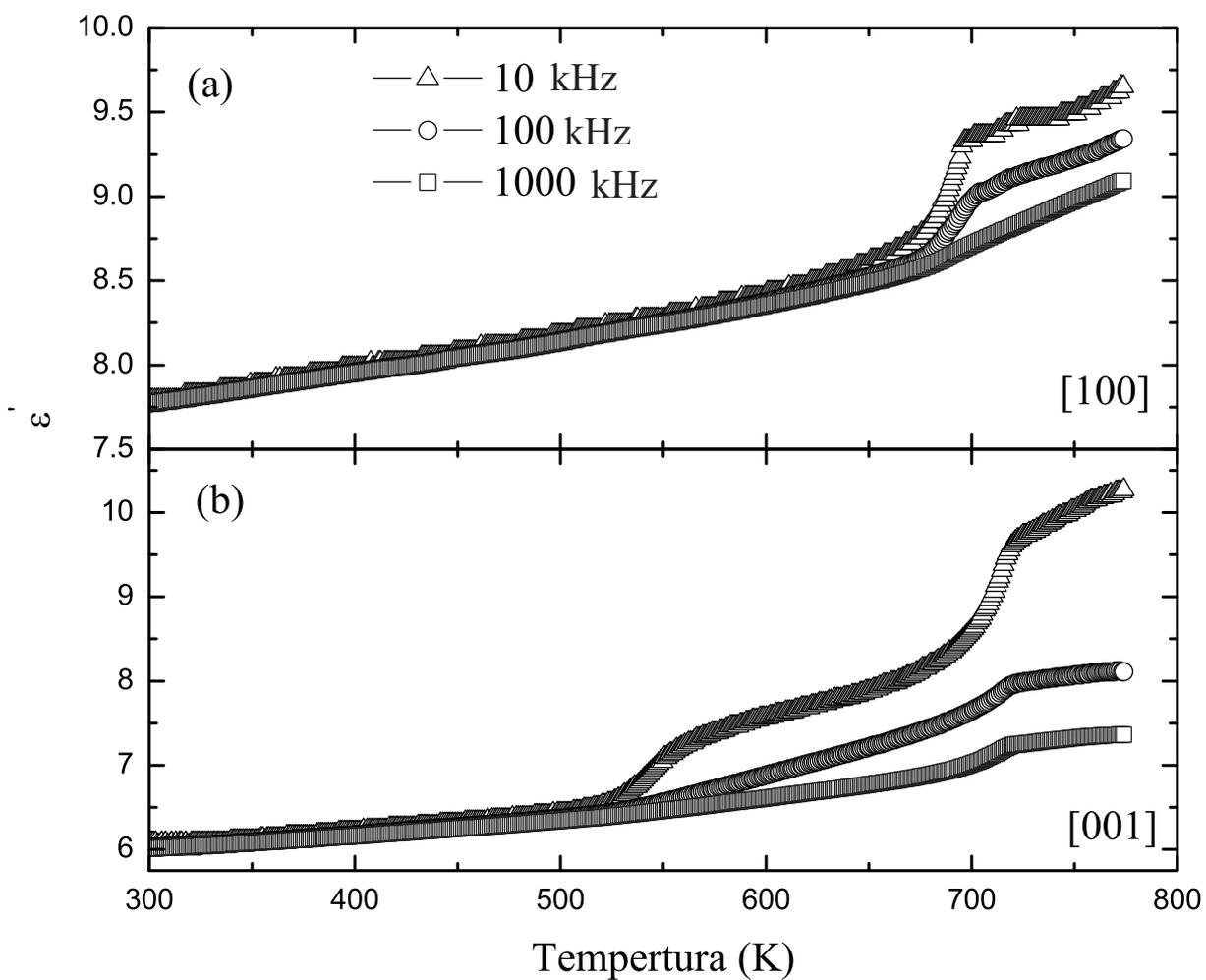


Figura 22: Dependência da parte real da constante dielétrica (a)  $\epsilon'_{11}$  e (b)  $\epsilon'_{33}$  do SrAlF<sub>5</sub> para alguns valores de frequências medidas.

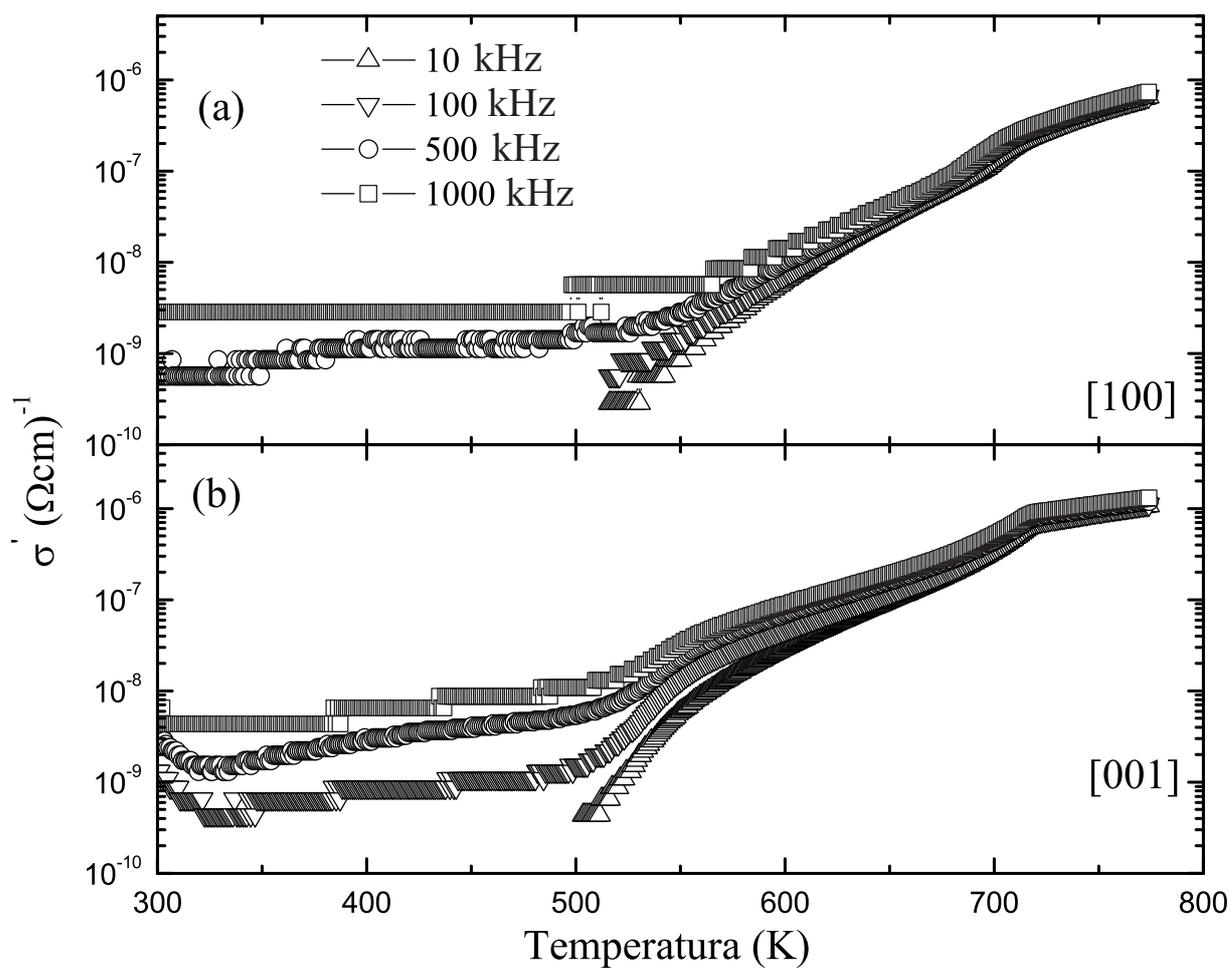


Figura 23: Dependência da parte real da condutividade (a)  $\sigma'_{11}$  e (b)  $\sigma'_{33}$  do  $\text{SrAlF}_5$  para alguns valores de frequências medidas.

como frequência de salto dos portadores  $\omega_p$  de acordo com as referências 40 e 41 que corresponde à condutividade  $dc$  do cristal. Nesta região a condutividade aumenta com o aumento da temperatura, refletindo um comportamento normal dos condutores iônicos termicamente ativados. Este comportamento pode ter sido originado devido ao aumento da concentração de defeitos e da mobilidade dos íons por efeitos térmicos no material e conseqüentemente notamos um aumento da frequência de salto dos portadores de cargas, tornando cada vez mais livres para se moverem com o aumento da temperatura. É interessante notar também que o regime planar se desloca da região de baixas frequências em baixas temperaturas para a região de altas frequências em altas temperaturas. A segunda região a qual exhibe um comportamento dispersivo aparece na região de altas frequências, onde a medida que a temperatura aumenta este regime dispersivo tende à região planar. Este comportamento pode ser causado devido à distribuição de energia de ativação para a migração dos portadores. Além disto, este comportamento da condutividade  $ac$  é conhecido como “resposta dinâmica universal” (40). De acordo com as relações de Kramers-Kronig, a dependência de lei de potência da condutividade em altas frequências implica numa dependência de lei de potência complexa na forma  $(j\omega)^n$  (42), para a condutividade complexa, onde  $0 < n < 1$ , isto é;

$$\sigma(\omega) = \sigma_{dc} + \sigma_{dc} \left( \frac{j\omega}{\omega_p} \right)^n + j\omega\varepsilon'_i \quad (4.18)$$

onde  $\sigma_{dc}$  é a condutividade dc,  $\omega_p$  é a frequência de salto e  $\varepsilon'_i$  é a parte real (intrínseca) da constante dielétrica. Conseqüentemente, a parte real e imaginária da condutividade pode ser expressa com segue:

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{dc} \left( 1 + \left( \frac{\omega}{\omega_p} \right)^n \cos \left( \frac{n\pi}{2} \right) \right) \quad (4.19)$$

$$\sigma''(\omega) = \sigma_{dc} \left( \frac{\omega}{\omega_p} \right)^n \sin \left( \frac{n\pi}{2} \right) + \omega\varepsilon'_i \quad (4.20)$$

assim a parte real da permissividade  $\varepsilon'$  é escrita como:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon'_i + \left( \frac{\sigma_{dc}}{\omega_p} \right) \sin \left( \frac{n\pi}{2} \right) \left( \frac{\omega}{\omega_p} \right)^{n-1} \quad (4.21)$$

Esta equação mostra claramente que o caracter dispersivo da parte real da constante dielétrica, observado na Figura 22, é conseqüência direta da “resposta dinâmica universal” (40).

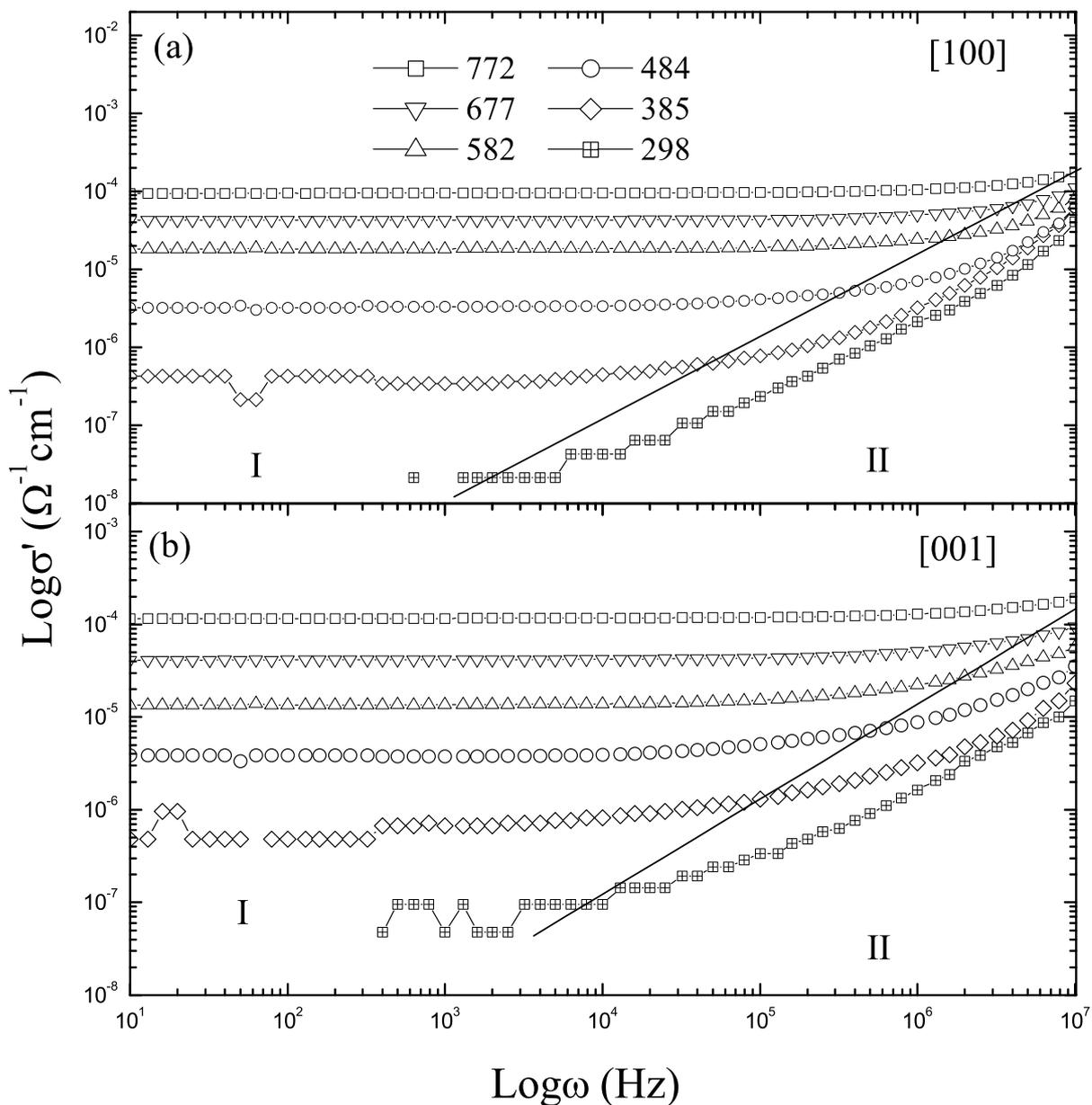


Figura 24: Dependência com a frequência das condutividades (a)  $\sigma'_{11}$  e (b)  $\sigma'_{33}$  do  $\text{SrAlF}_5$  para alguns valores de temperaturas medidas.

No domínio do tempo a equação 4.19 é equivalente a

$$\phi(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)^{1-n} \quad (4.22)$$

onde  $\phi(t)$  é o decaimento normalizado da corrente transiente o qual segue à aplicação rápida de um campo elétrico constante e  $\tau$  é o tempo de relaxação. Esta expressão é conhecida como a expressão de Kohlraush-Williams-Watts (KWW) para  $\phi(t)$  (43).

As curvas nas Figuras 24(a) e 24(b) podem ser ajustadas à equação 4.19, pela qual podemos obter  $n$ , como parâmetros de ajuste. Discutiremos agora o comportamento deste parâmetro com a variação da temperatura aplicada nas direções cristalográficas em estudo. A dependência com a temperatura do parâmetro  $n$  é mostrada na Figura 25 para as direções [100] e [001]. Para baixas temperaturas um valor constante de  $n \cong 1$  é observado em ambas as direções, enquanto que para altas temperaturas  $n_{11}$  e  $n_{33}$  decrescem para um valor de aproximadamente 0.8 e 0.7, respectivamente. Estes resultados concordam bem com os encontrados para os materiais cristalinos  $\text{KTaO}_3:\text{Co}^{2+}$  e  $\text{CeO}_2:\text{Gd}^{3+}$  (44). Há teorias que consideram o evento “saltar” como envolvendo interações entre muitas partículas, de modo que o movimento de um portador de carga é extremamente influenciado pela relaxação de sua vizinhança, e o expoente  $n$  é a medida do grau de interação. Outras teorias sugerem que  $nk$  tende para 1 (um) com a diminuição da temperatura (45). De acordo com Maass *et al.* (46), os quais utilizaram simulação de Monte Carlo considerando um modelo de duas redes possuindo energias de sítios variando aleatoriamente e uma com apenas uma fração acessível de sítios da rede. Um regime dispersivo foi encontrado no coeficiente de difusão dos íons para ambas as redes, desde que estivessem presente as interações coulombianas. Estes autores concluíram que a correlação de ida e volta no movimento dos portadores de cargas é originada na interação coulombiana intensificada através da desordem local que eventualmente leva a uma lei de potência na resposta dinâmica. De acordo com Lee *et al.*(44), o comportamento limite para o qual  $n = 1$  parece ser um fenômeno universal. Apesar dos muitos modelos apresentados na literatura estes não oferecem explanação satisfatória para descrever completamente o comportamento do parâmetro  $n$ .

Outro resultado interessante de nossas medidas de espectroscopia de impedância foi a ausência de ressonâncias piezoelétricas nas medidas da constante dielétrica em função da frequência, como mostrado na Figura 26, ou seja, que o campo aplicado não induz deformações na rede cristalina em nenhuma das direções cristalográficas. Estes resultados sugerem a presença de um centro de inversão na estrutura cristalina do  $\text{SrAlF}_5$ , ou seja,

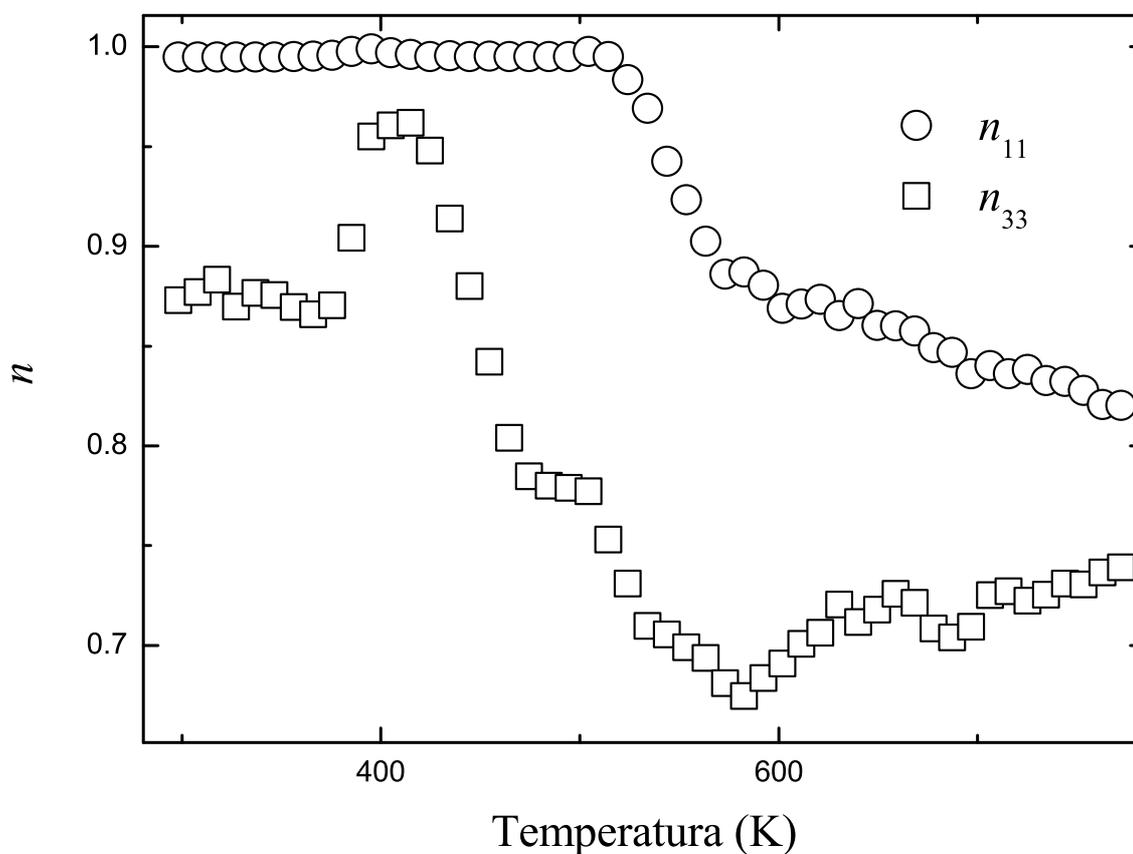


Figura 25: Dependência do expoente  $n$  com a temperatura para o  $\text{SrAlF}_5$ , nas direções cristalográfica [100] e [001] dados pelos círculos e quadrados abertos, respectivamente.

que este não é um cristal piezoelétrico. Voltaremos à discussão da existência de um centro de inversão neste composto no próximo capítulo.

#### 4.5.2 Transição de fase nos cristais de $\text{SrAlF}_5$

Em nossas medidas de espectroscopia de impedância foi observada a existência de anomalias na parte real da condutividade e da constante dielétrica do  $\text{SrAlF}_5$  (Figuras 22 e 23) em ambas as direções cristalográficas em estudo. Primeiramente, representaremos os resultados das medidas de constante dielétrica durante o aquecimento junto com as medidas de resfriamento, com um campo aplicado de frequência 100 kHz. Estes resultados são mostrados na Figura 27. Vários resultados importantes podem ser extraídos destas medidas, tais como:

1. Um processo irreversível no ciclo aquecimento/resfriamento da constante dielétrica.
2. Observação de uma anomalia na medida da constante dielétrica, na direção [001]

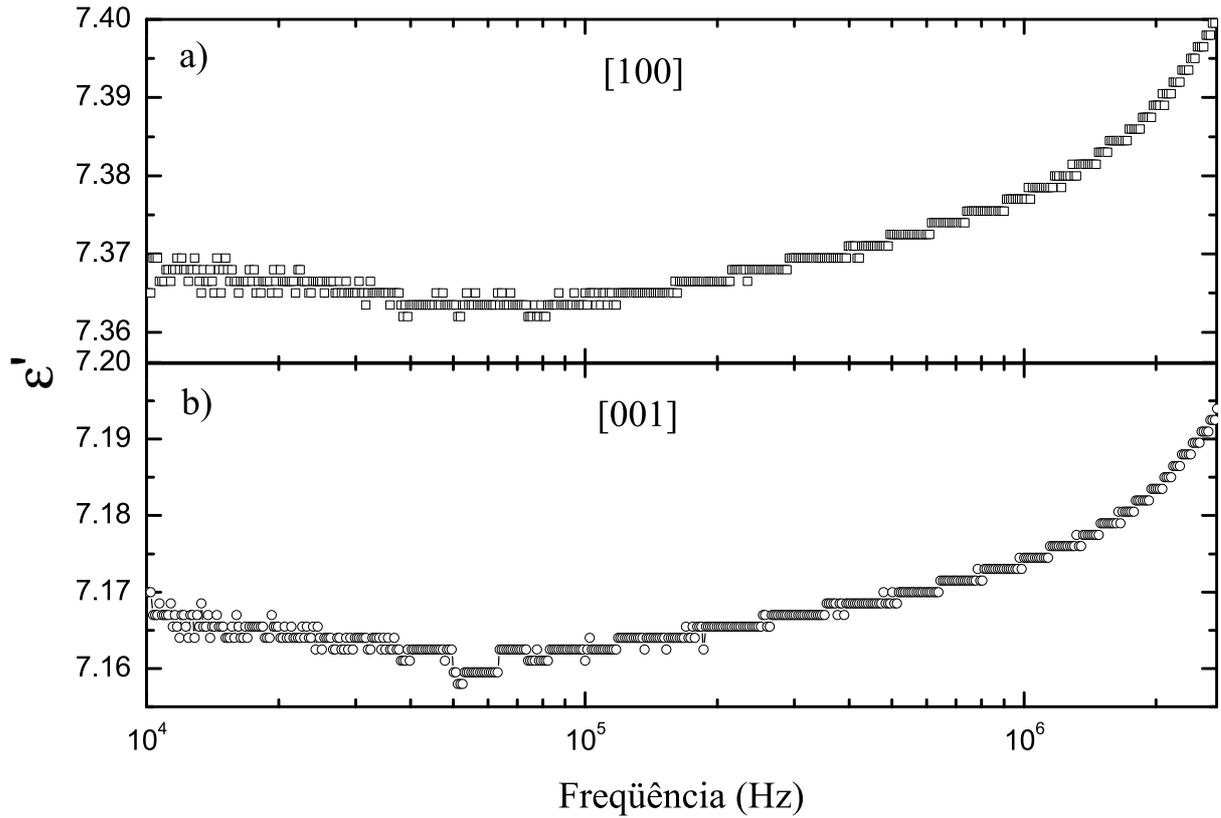


Figura 26: Dependência com a frequência das componentes da constante dielétrica nas direções cristalográficas (a) [100] e (b) [001] do  $\text{SrAlF}_5$  na temperatura ambiente.

tanto durante o aquecimento como no resfriamento.

3. A ausência da anomalia na medida da constante dielétrica, na direção [100] durante o resfriamento.

Tomamos como critério para identificar a temperatura de transição ( $T_c$ ) como sendo a temperatura dos máximos das derivadas calculadas das curvas experimentais. Sendo assim, por exemplo, podemos observar através da Figura 28, que a transição de fase na medida de  $\varepsilon'_{11}$  no aquecimento ocorre na temperatura de 695 K e a ausência da transição de fase no resfriamento desta componente. Na direção cristalográfica [001] foi observada anomalias tanto no aquecimento como no resfriamento. A Figura mostra, que a transição de fase no aquecimento ocorre na temperatura de 715 K enquanto que no resfriamento ocorre nem 705 K, indicando a ocorrência de uma histerese térmica. A existência de uma histerese térmica na temperatura de transição pode sugerir que a mesma poderia ser classificada como de primeira ordem. Esta hipótese pode ser suportada pela observação de um pico no calor específico medido por Abrahams *et al* (28). No entanto estudos mais detalhados devem ser realizados para confirmar o caráter desta transição de fase.

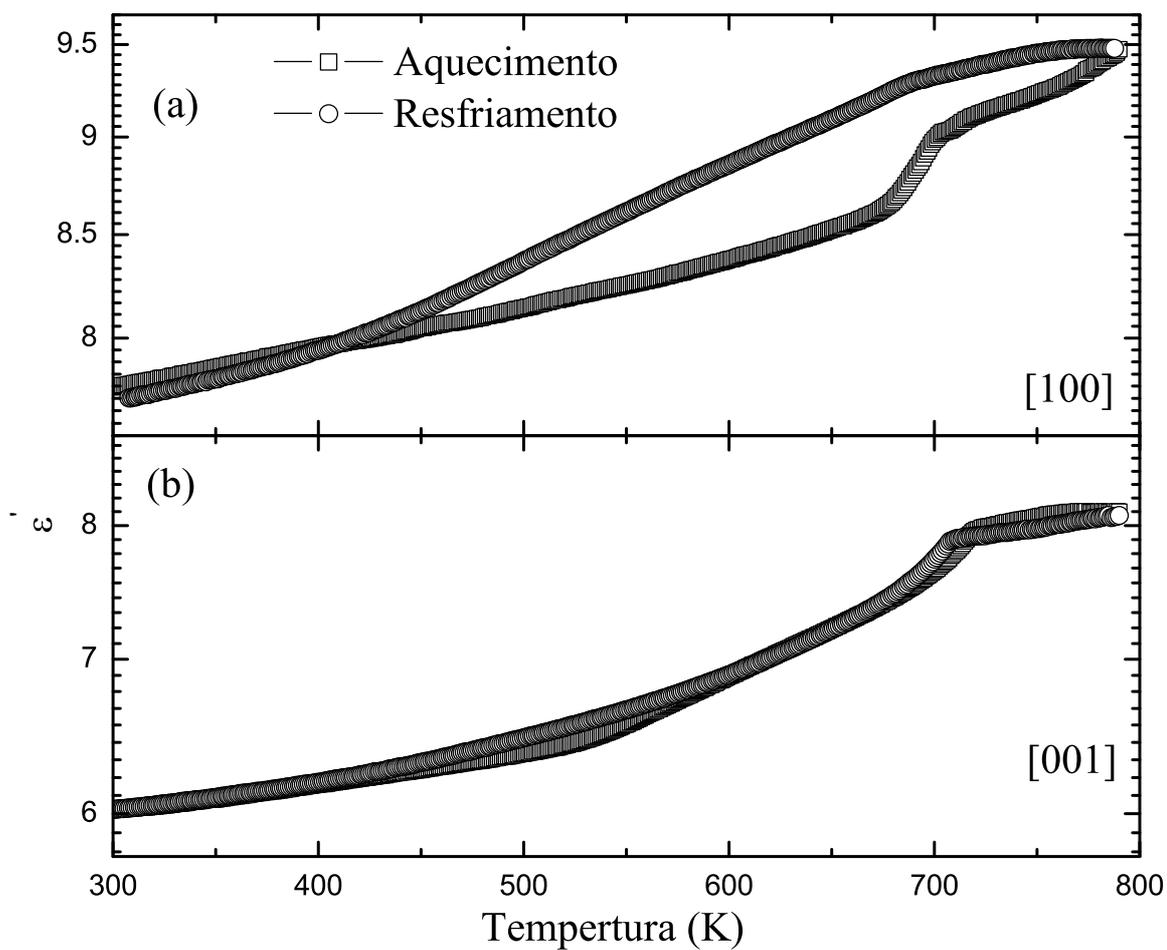


Figura 27: Dependência da parte real da constante dielétrica do  $\text{SrAlF}_5$  nas direções (a) [100] e (b) [001] medidos com frequência de 100 kHz.

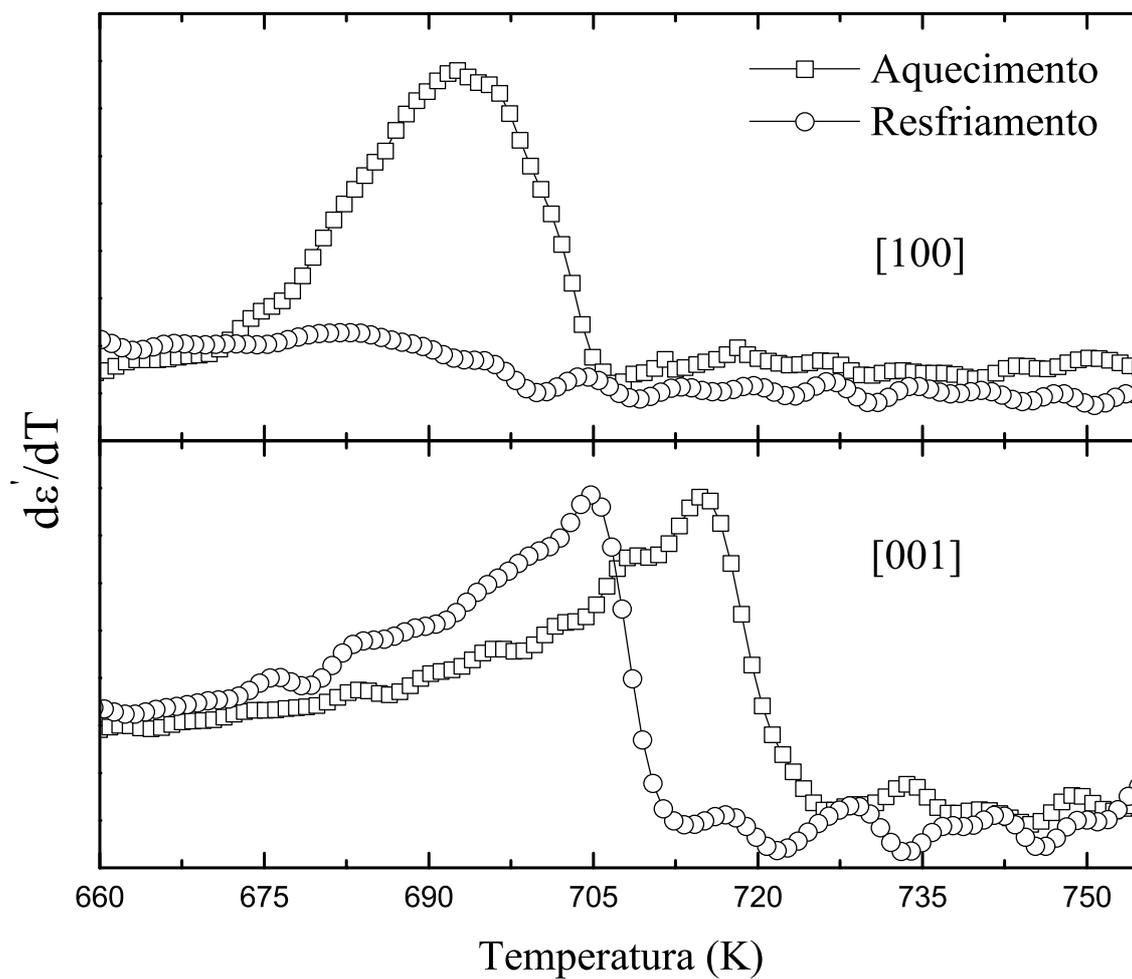


Figura 28: Derivada das componentes  $\epsilon'_{11}$  e  $\epsilon'_{33}$ , nas zonas de transição.

Foram realizados vários ciclos sucessivos de aquecimento/resfriamento em diferentes amostras de  $\text{SrAlF}_5$ . Discutiremos agora, o comportamento da condutividade do mesmo, medida em dois ciclos de aquecimento e resfriamento, como mostrado na Figura 29. Deixemos primeiramente discutir tais diferenças no comportamento da condutividade medida na direção cristalográfica [100] (Figura 29(a)). Nesta componente podemos aproveitar os mesmos comentários que utilizamos para a constante dielétrica no que diz respeito ao comportamento das curvas. Podemos observar que só primeiro aquecimento há evidências de transição de fase (região I), e que não houve alguma mudança de comportamento em relação à região III. Por outro lado, na região IV, o comportamento da condutividade em ciclos sucessivos, é similar mas não é reproduzível. Daí podemos sugerir que a condutividade nesta direção depende muito da história térmica da amostra. Para a direção cristalográfica [001] (Figura 29(b)) um comportamento bem distinto da outra direção foi observado. Podemos observar através desta última Figura que o segundo ciclo térmico passa muito próximo do caminho do primeiro ciclo, exibindo o comportamento irreversível e anomalias com a presença da histerese térmica. Estes efeitos podem estar ligados à cinética da transição de fase e a estados metaestáveis apresentados pelo sistema.

Além destes resultados comentados acima, a condutividade mostra um comportamento clássico de Arrhenius como pode ser observado através da Figura 29, já que na mesma podemos ver a variação do logaritmo do produto da condutividade pela temperatura ao longo de ambas direções como função de  $10^4/T$ . O objetivo destes gráficos é encontrar as energias de ativação ( $\Delta E_a$ ) dos processos de condução envolvendo a transição de fase nos dois ciclos de aquecimento e resfriamento. As energias de ativação são encontradas através do cálculo da inclinação das várias regiões onde esta representação mostra um comportamento retilíneo, como descrito na seção 4.4. Como as medidas mostram várias regiões que apresentam este comportamento retilíneo, podemos escrever uma expressão geral para a condutividade do  $\text{SrAlF}_5$ , generalizando as equação 4.15, tal como:

$$\sigma T = \sum_{i=I}^{IV} \sigma_0^i \exp\left(-\frac{\Delta E_a^i}{kT}\right) \quad (4.23)$$

onde  $i$  representa as várias regiões lineares encontradas nas curvas experimentais. Os parâmetros de ajustes ( $\sigma_0$ 's e  $\Delta E_a$ 's) podem ser observados na tabela 10. Uma discussão destes valores será apresentada mais tarde.

A fim de investigarmos a origem dos resultados ligados à irreversibilidade observada no resultados da condutividade, medidas isotérmicas foram realizadas, nas seguintes etapas:

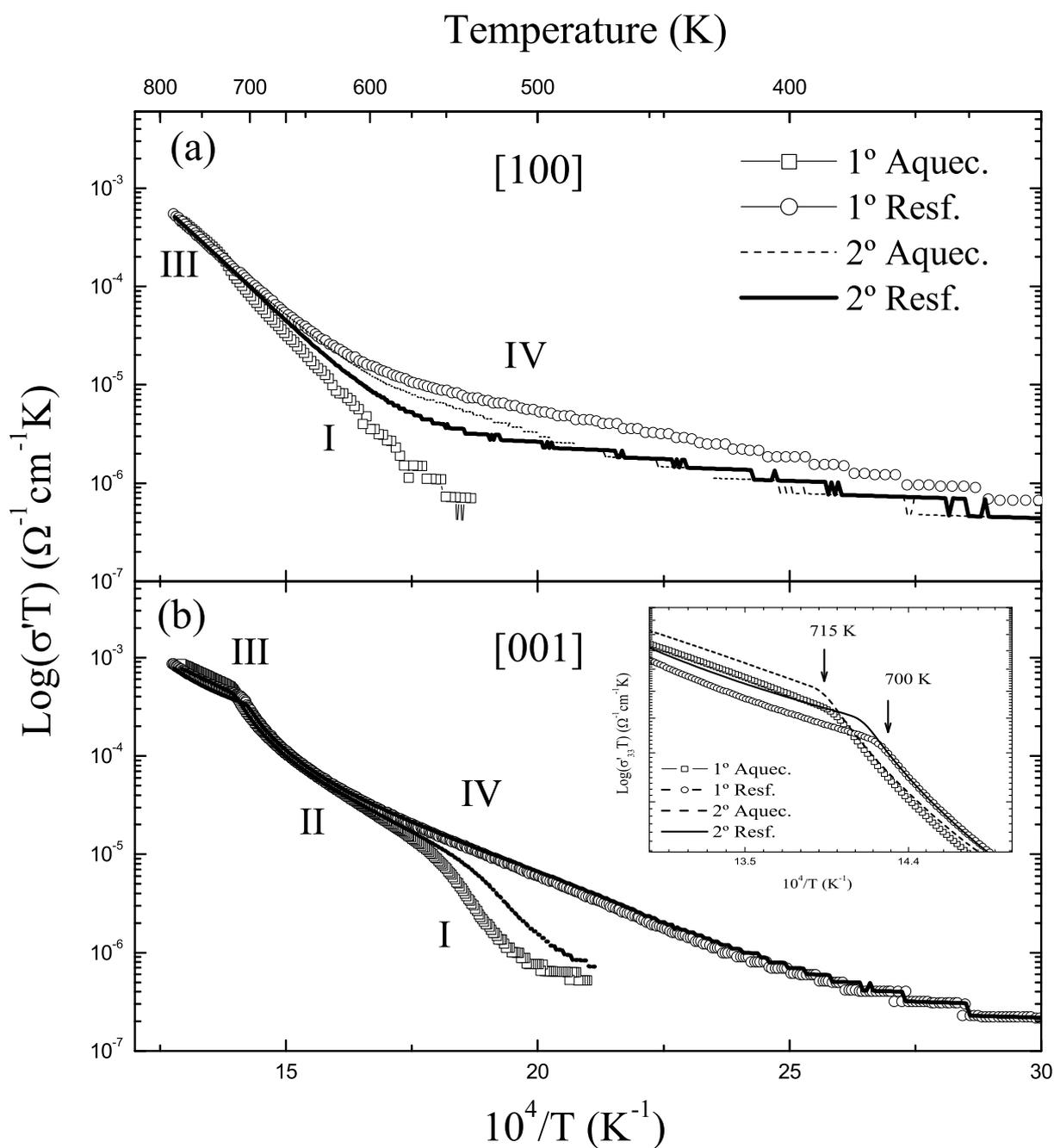


Figura 29: Gráfico de Arrhenius dos dados da condutividade do SrAlF<sub>5</sub> nas direções cristalográficas (a) [100] e (b) [001] medidos com frequência de 100 kHz. O encarte mostra a zona da transição de fase.

Tabela 10: Energias de ativação  $\Delta E_a$  dada em eV, pré-fatores ( $\sigma_0$ ), em  $10^{-9} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ . Os índices 11 e 33 nas energias de ativação referem-se às direções [100] e [001] respectivamente.

Região	$\sigma_0^{11}$	$\Delta E_a^{11}$	$\sigma_0^{33}$	$\Delta E_a^{33}$
I	$5.6 \times 10^3$	1.08	$2 \times 10^6$	1.32
II			12	0.67
III	$2.5 \times 10^2$	0.88	0.46	0.90
IV	$2 \times 10^3$	0.20	$9 \times 10^{-2}$	0.40

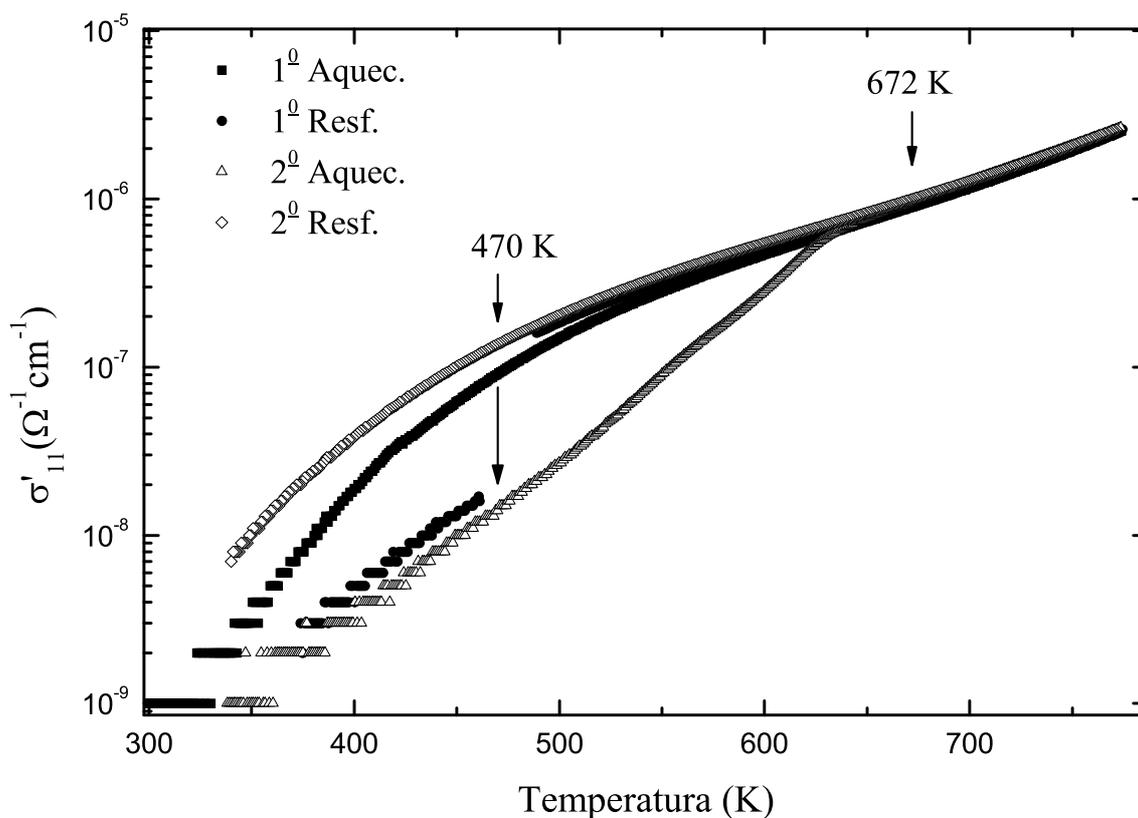


Figura 30: Dependência da condutividade  $\sigma'_{11}$  com a temperatura para dois ciclos térmicos de aquecimento e resfriamento.

1. A amostra foi aquecida desde a temperatura ambiente até a temperatura de aproximadamente 800 K e em seguida para resfriar até a temperatura de 672 K e deixado nesta temperatura por 48 horas.
2. Continuamos o resfriamento até 470 K e novamente foi deixado nesta temperatura por aproximadamente 48 horas.
3. O cristal foi exposto novamente a um segundo ciclo térmico de aquecimento seguido do resfriamento.

A dependência da condutividade ao longo destes ciclos é apresentada na Figura 30. Como pode ser inferido desta Figura, não são observadas mudanças apreciáveis na condutividade após 48 horas a 672 K. Por outro lado, a condutividade sofreu uma forte queda resultado da segunda etapa, isto é, após 48 horas a 420 K. Note que nas duas isotermas a tendência da condutividade é decair para os valores observados no primeiro aquecimento. Assim, estes resultados mostram o que normalmente foi observado nas medidas anteriores, ou seja, nenhuma relaxação foi observada durante o resfriamento até a temperatura em

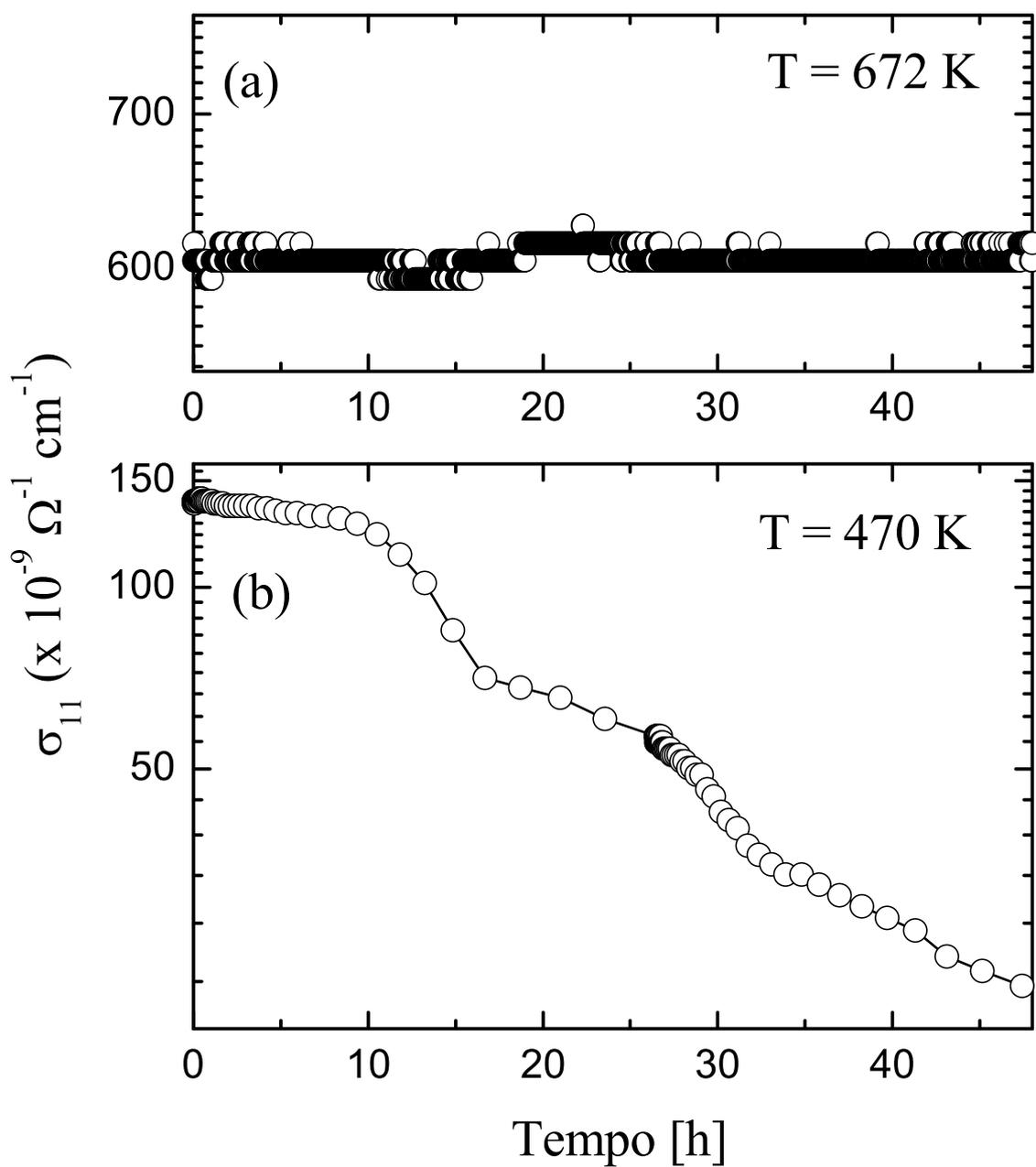


Figura 31: Dependência da condutividade  $\sigma'_{11}$  com o tempo nas isotermas de (a) 672 K e (b) 470 K.

torno de 672 K, mesmo sendo deixado por um longo tempo em tal temperatura. Entretanto em torno de 470 K, após 48 horas, uma forte relaxação foi observada. Este efeito sugere fortemente que as irreversibilidades observadas nas medidas de condutividade do  $\text{SrAlF}_5$  estão associadas a estados metaestáveis. Para estes estados a taxa de resfriamento utilizada neste trabalho (2 K/min) não é o suficientemente lenta para permitir que o sistema evolua com a temperatura através de estados quase-estacionários.

No intuito de estimar a taxa de resfriamento adequada para investigar as propriedades elétricas e dielétricas do  $\text{SrAlF}_5$  analisamos a dependência com o tempo da condutividade nas duas isotermas medidas, a qual é mostrada na Figura 31. De acordo com nossas observações prévias, a 672 K (Fig. 31(a)) a condutividade se manteve constante durante as 48 horas. Isto confirma que acima de aproximadamente 630 K, o sistema se encontra em equilíbrio e a condutividade não aparenta depender da taxa de aquecimento. Por outro lado, a segunda isoterma (Fig. 31(b)) apresenta um comportamento muito complexo. Nela podemos identificar claramente diferentes processos de relaxação os quais poderiam estar associados a vários estados metaestáveis com diferentes meia-vida. Contudo, após 48 horas, o sistema ainda não se encontra num estado estacionário, pelo que tempos muito maiores seriam precisos para eliminar os processos metaestáveis das medidas, os quais inviabilizam este tipo de experiências. Sendo que os processos metaestáveis observados são reversíveis, podemos assumir que os mesmos estão associados à criação e recombinação dos defeitos de Frenkel produzidos pela agitação térmica. Assim, uma análise detalhada dos diferentes tipos de vacâncias e seus processos de difusão seria de grande importância para o entendimento do processo de condução no  $\text{SrAlF}_5$ .

## 5 *Espectro vibracional*

### 5.1 introdução

Neste capítulo apresentaremos e discutiremos os resultados experimentais das medidas de espectroscopia Raman e infravermelho do  $\text{SrAlF}_5$  à temperatura ambiente. Estes resultados serão discutidos com base na teoria de grupos para as estruturas previstas para o  $\text{SrAlF}_5$ , e estruturas centrossimétricas pertencente à mesma família  $\text{ABF}_5$  encontrados na literatura tal como o  $\text{BaTiF}_5$ . O caráter ferroelétrico do  $\text{SrAlF}_5$ , também será discutido com base em nossos resultados.

### 5.2 Métodos experimentais

#### 5.2.1 Espectroscopia no Infravermelho

Antes de apresentarmos os resultados de nossas medidas, faremos uma breve descrição do método de tratamento dos dados experimentais da espectroscopia no infravermelho (IR) que utilizamos. Ainda que o espectro de reflectância possua todas as informações concernentes aos modos vibracionais ativos no IR do material, o número e posições destes modos não é de fácil obtenção. Para isto, o método mais utilizado é aquele que envolve resoluções numéricas das equações de Krammers-Kroning, para obter o comportamento da constante dielétrica complexa do material com a frequência. Uma vez obtida a constante dielétrica complexa, podemos calcular também outras propriedades do material, tais como, o índice de refração complexo, a condutividade elétrica, etc. Por hora mencionaremos apenas duas destas, as quais serão utilizadas neste capítulo: a parte imaginária da constante dielétrica ( $\varepsilon''$ ), que apresenta máximos na frequência dos modos transversais óticos ( $\omega_{TO}$ ) e a parte imaginária do inverso da constante dielétrica ( $\eta'' = \text{Im}(1/\varepsilon)$ ) cujos máximos estão associados aos modos longitudinais óticos ( $\omega_{LO}$ ). A largura das bandas é dada pelo fator de amortecimento dos osciladores associados aos modos vibracionais,  $\gamma_{TO}$

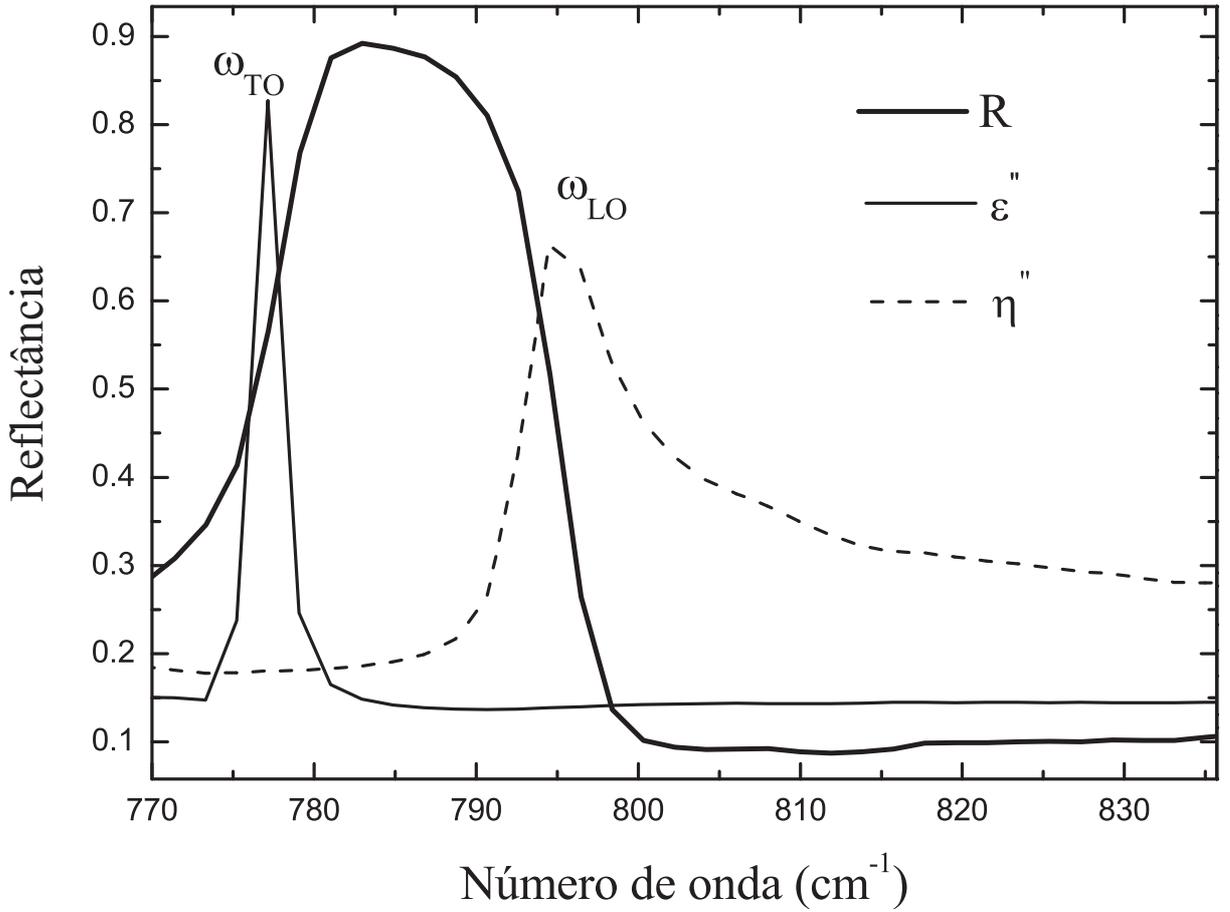


Figura 32: Espectro de Reflectância junto com as funções dielétricas ( $\varepsilon''$  e  $\eta''$ ) simulado.

e  $\gamma_{LO}$ . Para que o cálculo numérico seja aceitável, os resultados devem estar de acordo com a relação de Lyddan-Sachs-Teller ( $\omega_{TO} < \omega_{LO}$ ). A Figura 32 ilustra a simulação de um espectro de reflectância de um material com um modo vibracional ativo no infravermelho e as correspondentes funções óticas. Note que as frequências  $\omega_{TO}$  e  $\omega_{LO}$  não correspondem aos máximos da banda de reflectância senão aos pontos de inflexão da mesma.

Os espectros de reflectância no infravermelho obtidos com radiação eletromagnética ( $\vec{E}$ ) polarizada paralela ( $\vec{E} \parallel \vec{z}$ ) e perpendicular ( $\vec{E} \perp \vec{z}$ ) ao eixo principal da estrutura do  $\text{SrAlF}_5$  à temperatura ambiente na faixa de frequência de  $120\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ , são mostrados na Figura 33. Estes resultados foram analisados usando o modelo semi-quântico de quatro parâmetros (47). De acordo com este modelo, a constante dielétrica complexa é expressa em termos dos modos ativos no infravermelho como segue:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty \prod_j \frac{\omega_{jLO}^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_{jLO}}{\omega_{jTO}^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_{jTO}}, \quad (5.1)$$

onde  $\omega_{jTO}$  e  $\omega_{jLO}$  correspondem às frequências de ressonância dos  $j$ -ésimos modos

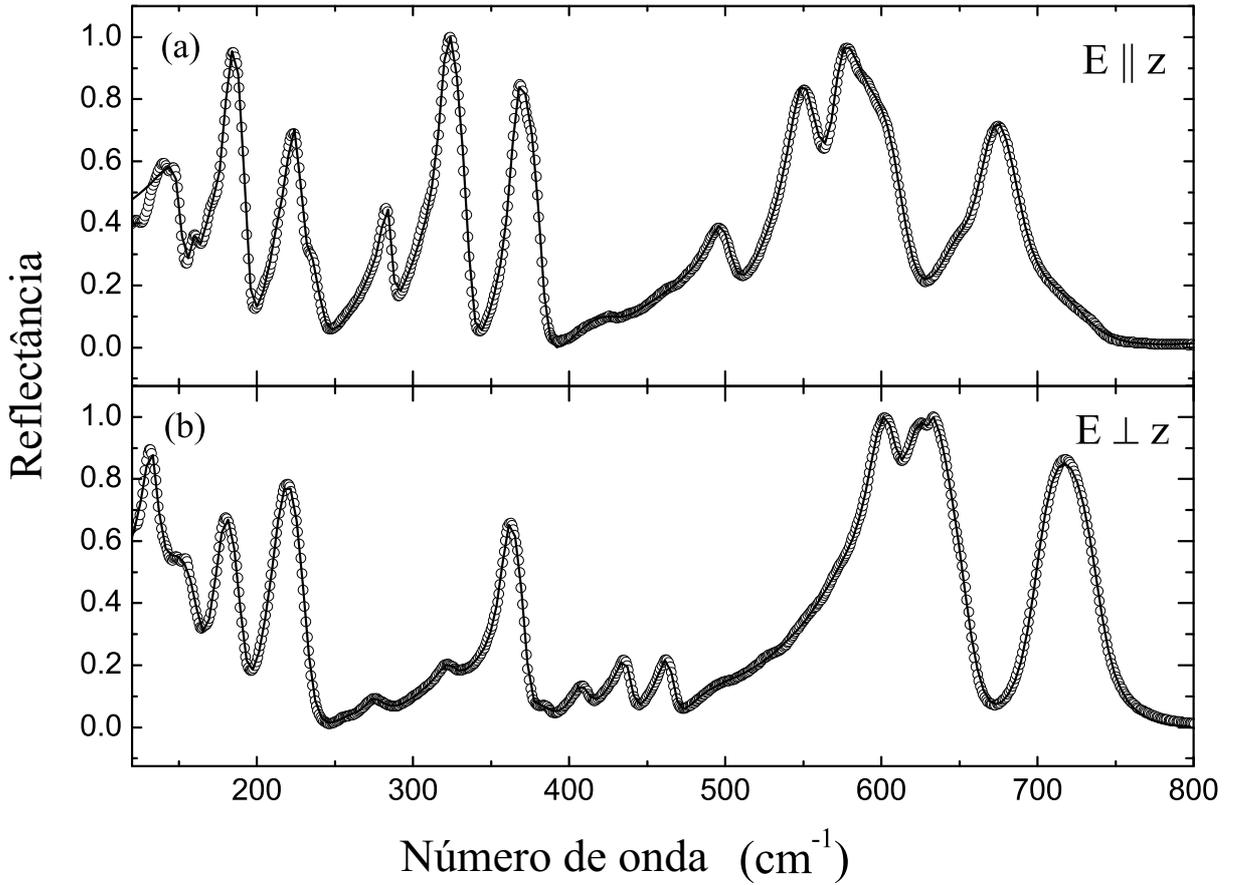


Figura 33: Espectros de reflectância infravermelho experimental e calculado dos monocristais de  $\text{SrAlF}_5$  com campo elétrico (a) paralelo e (b) perpendicular ao eixo  $z$ . Os círculos representam o espectro experimental enquanto que a linha sólida representa o espectro calculado.

transversais e longitudinais, respectivamente, e  $\gamma_{jTO}$  e  $\gamma_{jLO}$  são os correspondentes fatores de amortecimento.  $\varepsilon_\infty$  é a constante dielétrica devido à polarização eletrônica. A reflectividade no infravermelho observada  $\mathbf{R}$  é ajustada com a ajuda da equação 5.1, junto com:

$$R = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon} - 1}{\sqrt{\varepsilon} + 1} \right|^2. \quad (5.2)$$

A partir de  $800 \text{ cm}^{-1}$  a única resposta do material é devido às polarizações eletrônicas, podemos então obter  $\varepsilon_\infty$  diretamente do espectro de reflectância próximo de  $4000 \text{ cm}^{-1}$ . Os espectros experimentais e os melhores ajustes, usando as equações 5.1 e 5.2, estão mostrados na Figura 33. Os parâmetros da função dielétrica obtidos destes ajustes para  $\vec{E} \parallel \vec{z}$  e  $\vec{E} \perp \vec{z}$  estão listados na tabela 11.

Comparando os resultados observados do ajuste com as previsões da teoria de grupos,

Tabela 11: Parâmetros da dispersão dielétrica do melhor ajuste dos espectros de reflectância experimentais dos cristais de  $\text{SrAlF}_5$  com campo elétrico paralelo e perpendicular ao eixo  $z$ . As frequências ( $\omega$ ) e os amortecimentos ( $\gamma$ ) estão dadas em  $\text{cm}^{-1}$ .

$\vec{E} \perp \vec{z}$					$\vec{E} \parallel \vec{z}$				
$\omega_{TO}$	$\gamma_{TO}$	$\omega_{LO}$	$\gamma_{LO}$	$\Delta\epsilon^\perp$	$\omega_{TO}$	$\gamma_{TO}$	$\omega_{LO}$	$\gamma_{LO}$	$\Delta\epsilon^\parallel$
131	8	136	12	0.87874	146	13	153	8	0.636
155	39	165	14	1.09521	159	7	160	9	0.067
177	12	192	13	0.60882	182	7	194	9	0.636
212	13	233	12	0.43215	220	9	230	10	0.353
275	88	276	62	0.06002	235	11	240	12	0.054
276	15	278	19	0.00007	283	5	286	7	0.086
322	12	324	15	0.02896	319	7	337	10	0.353
359	8	361	40	0.00414	365	6	378	26	0.154
363	71	373	9	0.34794	379	16	382	7	0.004
377	19	386	31	0.04286	434	40	436	27	0.027
408	12	411	15	0.03117	440	39	441	60	0.004
436	11	440	11	0.05758	497	16	504	22	0.076
463	10	468	11	0.05278	547	13	563	19	0.144
496	38	498	39	0.01835	570	12	572	133	0.003
573	45	580	57	0.16867	610	51	616	23	0.042
596	17	611	18	0.29498	645	19	646	21	0.012
616	20	631	6	0.09043	666	24	685	33	0.093
631	6	657	24	0.00105	730	132	738	62	0.029
700	18	740	20	0.10111					
$\epsilon_\infty^\perp = 2.25$		$\epsilon_s^\perp = 6.57$			$\epsilon_\infty^\parallel = 2.36$		$\epsilon_s^\parallel = 5.14$		

primeiramente, podemos notar é que o número de bandas observadas é menor do que aquele predito pela análise do grupo fator para as duas estruturas propostas. É interessante notar que estes valores correspondem a aproximadamente metade e um quarto do número de modos esperados para as estruturas  $C_4$  e  $C_{4h}$ , respectivamente. Nós discutiremos este comportamento detalhadamente mais tarde.

Uma vez que os modos vibracionais ativos no infravermelho são determinados, as forças dos osciladores  $\Delta\varepsilon_j$  dos  $j$ -ésimos modos transversais podem ser diretamente deduzidas, através da relação:

$$\Delta\varepsilon_j = \frac{\varepsilon_\infty}{\omega_{jTO}^2} \times \frac{\prod_k (\omega_{kLO}^2 - \omega_{jTO}^2)}{\prod_{k \neq j} (\omega_{kTO}^2 - \omega_{jTO}^2)}. \quad (5.3)$$

Além disso, a constante dielétrica estática pode ser obtida adicionando as forças de todos os osciladores, que é

$$\varepsilon_s = \varepsilon_\infty + \sum_j \Delta\varepsilon_j \quad . \quad (5.4)$$

As constantes dielétricas para altas frequências obtidas dos ajustes, são  $\varepsilon_\infty^\perp = 2.25$  e  $\varepsilon_\infty^\parallel = 2.36$ , que correspondem a um índice de refração de  $\sim 1.5$  o qual está em bom acordo com valores previamente encontrados em medidas óticas (48). Usando a equação 5.4 nós obtemos as componentes principais do tensor constante dielétrica estática, como sendo:  $\varepsilon_s^\perp = 6.57$  e  $\varepsilon_s^\parallel = 5.14$ . Estes valores concordam muito bem com aqueles encontrados através das medidas de espectroscopia de impedância em 100 KHz,  $\varepsilon^\perp = 7.75$  and  $\varepsilon^\parallel = 6.00$ , como vimos no capítulo 4. Estes valores são ligeiramente mais elevados do que os do infravermelho; a diferença origina-se provavelmente da contribuição dos fônons de baixas energias ( $\tilde{\nu} < 130\text{cm}^{-1}$ ) que não foram observados nos nossos resultados. A existência de tais fônons é confirmada pelos resultados de espalhamento Raman que apresentaremos na seção seguinte. A proximidade dos valores da constante dielétrica na radiofrequência e região espectral ótica deve-se à ausência de domínios polares e dipólos, desde que a maior contribuição para a constante dielétrica estática origina-se dos fônons polares.

### 5.2.2 Espalhamento Raman

Os espectros Raman foram obtidos em todas as geometrias de espalhamento disponível numa configuração de “backscattering”. Na Figura 34 mostramos os espectros correspondentes à excitação das componentes  $xx$ ,  $xy$  e  $zz$  do tensor polarizabilidade. De acordo com

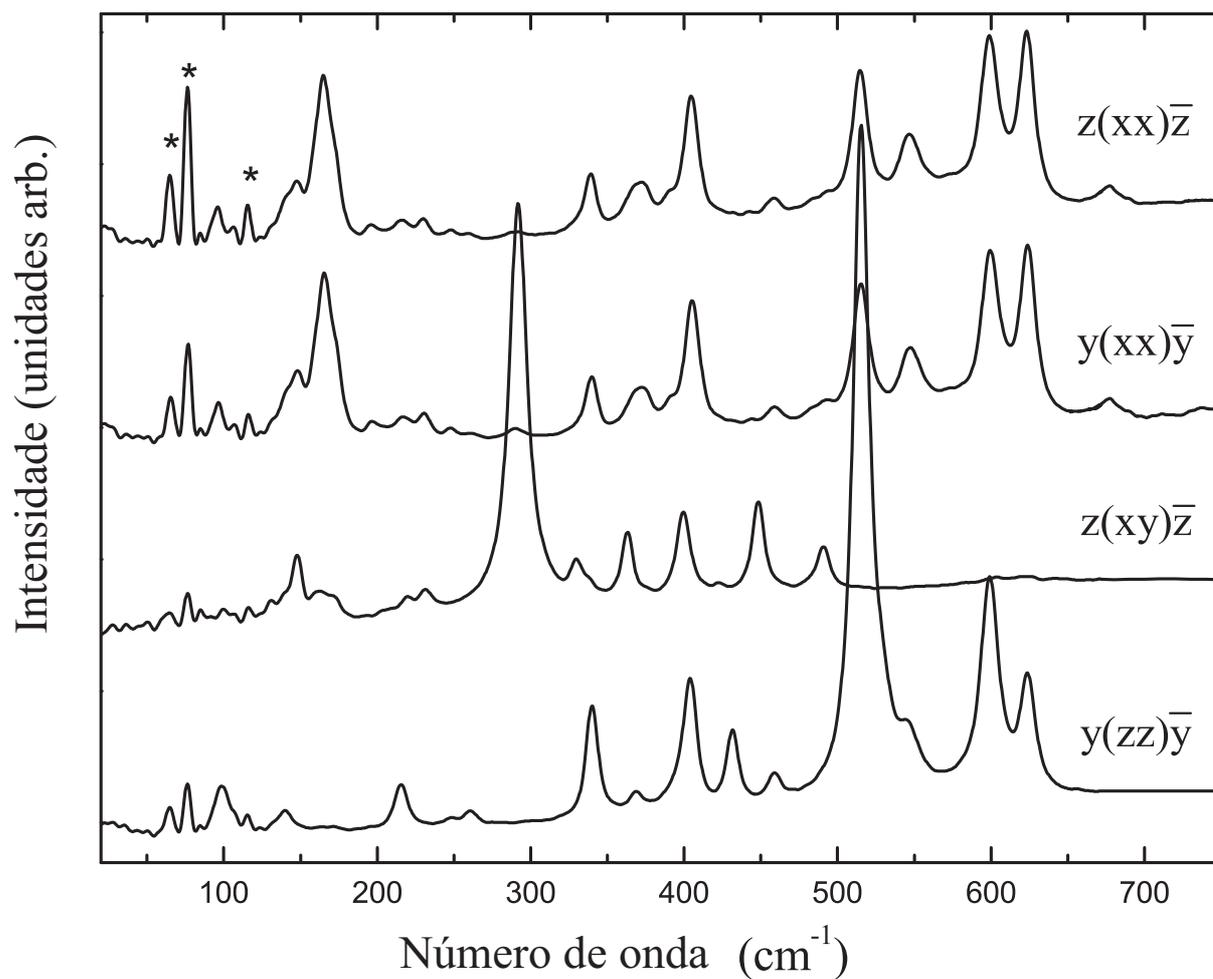


Figura 34: Espectros Raman obtidos nas geometria de espalhamento  $z(xx)\bar{z}$ ,  $y(xx)\bar{y}$ ,  $z(xy)\bar{z}$  e  $y(zz)\bar{y}$ . Os asteriscos indicam linhas adicionais devido à emissão das frequências de plasma do laser.

Tabela 12: Modos vibracionais (em  $\text{cm}^{-1}$ ) do  $\text{SrAlF}_5$ , assumindo uma simetria de grupo pontual  $C_{4h}$ . Para as espécies *ungerade*  $A_u$  e  $E_u$ , os modos transversais (TO) e longitudinais (LO) são separados pelas barras.

$A_g$	$B_g$	$E_g$	$A_u$	$E_u$
96	139	32	146 / 153	131 / 136
100	147	98	159 / 160	155 / 165
215	149	107	182 / 194	177 / 192
247	160	136	220 / 230	212 / 233
260	165	154	235 / 240	275 / 276
340	171	154	283 / 286	276 / 278
369	219	178	319 / 337	322 / 324
393	231	191	365 / 378	359 / 361
404	290	201	379 / 382	363 / 373
431	330	209	434 / 436	377 / 386
459	363	216	440 / 441	408 / 411
515	374	239	497 / 504	436 / 440
527	399	293	547 / 563	463 / 468
547	448	345	570 / 572	496 / 498
600	491	391	610 / 616	573 / 580
626	733	422	645 / 646	596 / 611
676		690	666 / 685	616 / 631
			730 / 738	631 / 657
				700 / 740

a tabela 4 da seção 2.4 as representações irredutíveis A ( $A_g$ ) e B ( $B_g$ ) dos grupos pontuais  $C_4$  ( $C_{4h}$ ) podem ser observadas nestes espectros. Por outro lado, as representações bi-dimensionais (E ou  $E_g$ ) são ativas na geometria de espalhamento  $y(xz)\bar{y}$ , como mostrados na Figura 35(a). Todos estes espectros foram analisados ajustando-os com um conjunto de osciladores harmônicos amortecidos. Os números de ondas dos osciladores que produzem os melhores ajustes dos resultados experimentais são listados na tabela 12. Note que, 17, 16 e 17 modos podem ser associados às representações irredutíveis A ( $A_g$ ), B ( $B_g$ ) e E ( $E_g$ ) do grupo pontual  $C_4$  ( $C_{4h}$ ). Como no caso do espectro IR, em torno de metade (um quarto) dos modos preditos para o grupo pontual  $C_4$  ( $C_{4h}$ ) foram observados.

## 5.3 Discussão

Como indicado acima, há uma discrepância entre o caráter ferroelétrico do  $\text{SrAlF}_5$  e a estrutura cristalina proposta recentemente, que é centrossimétrica, porque a presença de um centro de inversão que proíbe a ferroeletricidade (23). Há muitos métodos para verificar se um composto é centrossimétrico. O mais comum é a geração de segundo harmônico

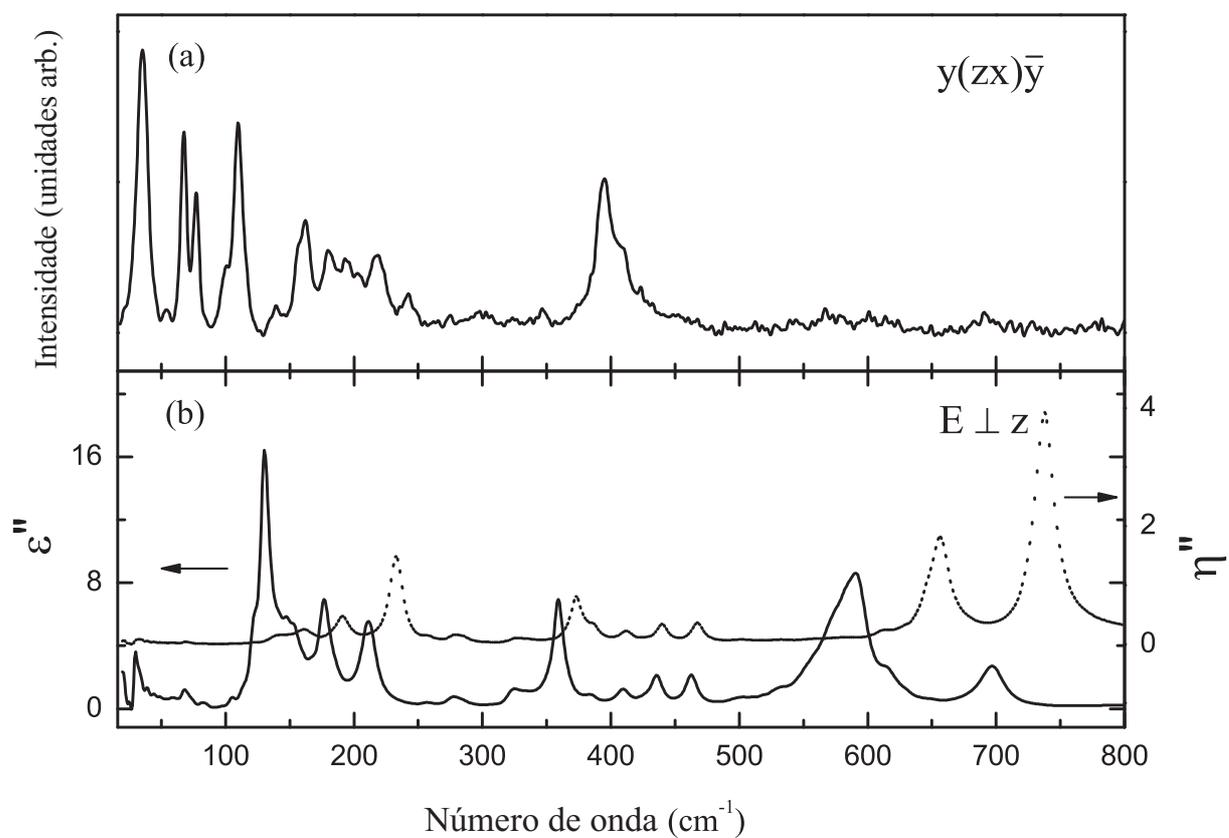


Figura 35: Comparação entre (a) o espectro Raman e (b) funções dielétricas no infravermelho relacionadas aos modos E ( $E_g$  e  $E_u$ ).

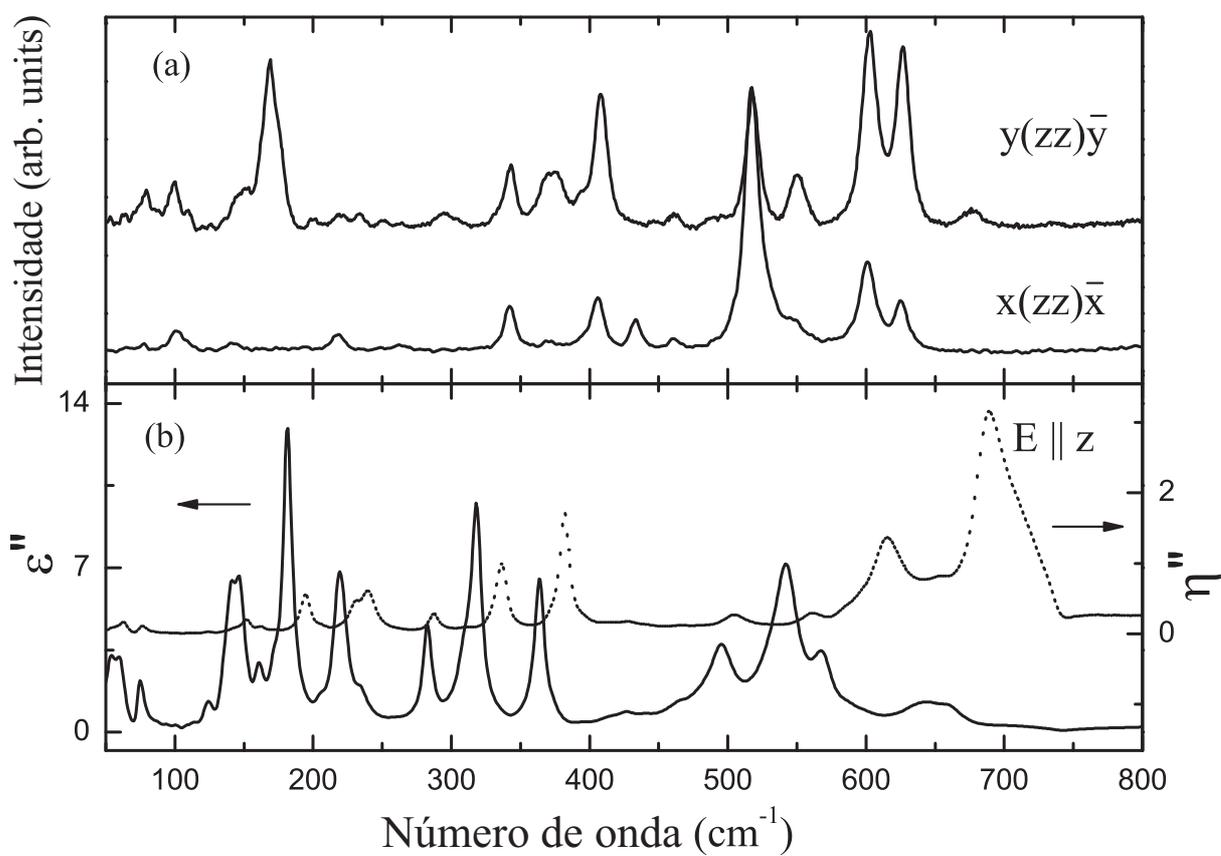


Figura 36: Comparação entre (a) o espectro Raman e (b) funções dielétricas no infravermelho relacionadas aos modos A ( $A_g$  e  $A_u$ ).

(SHG - Second Harmonic Generation). De fato, Abrahams *et al.* afirmaram que este efeito foi observado em amostras policristalinas de  $\text{SrAlF}_5$  (28). Entretanto, diversas tentativas de observar SHG em monocristais de  $\text{SrAlF}_5$  pelo nosso grupo foram mal sucedidas. Além disso, nem experimentos de modulação electro-ótica nem ressonâncias piezoelétrica deram resultados que sustentam a ausência de um centro de inversão no  $\text{SrAlF}_5$ . De fato, a SHG observada nas amostras policristalinas de  $\text{SrAlF}_5$  pode não ser um efeito intrínseco, já que pequenas partículas de um composto centrossimétrico, tal como aquelas de uma amostra policristalina, pode exibir esta propriedade devido a supressão da simetria de centro de inversão na superfície (49).

Como as técnicas convencionais falharam para demonstrar a ausência de um centro de inversão no  $\text{SrAlF}_5$ , o uso das espectroscopias vibracionais polarizadas podem dar algumas evidências que auxiliem na solução deste problema. A sensibilidade destas técnicas para definir o caráter polar de um cristal é dada pelas regras de seleção vibracionais. Assim, num sistema centrossimétrico os fônons ativos ao Raman são proibidos de ser ativos no infravermelho e vice-versa. Por outro lado num cristal polar, fônons pertencendo a uma mesma representação irreduzível poderiam ser observados com ambas técnicas. Além disso, para os fônons polares ativos ao Raman as componentes transversais ou longitudinais podem ser obtidas separadamente pela escolha adequada da geometria de espalhamento. Assim, nós usaremos estas propriedades para tentar encontrar alguma solução no problema da ferroeletricidade do  $\text{SrAlF}_5$ .

Primeiramente consideremos os espectros Raman polarizados reproduzido na Figura 34. De acordo com a tabela 4 do Capítulo 2, dependendo da geometria de espalhamento, as representações simétricas ( $A$  ou  $A_g$ ) ou antissimétricas ( $B$  ou  $B_g$ ) com relação aos eixos principais são Raman ativas. No caso do sistema polar  $C_4$ , as componentes transversais ( $A(\text{TO})$ ) e longitudinais ( $A(\text{LO})$ ) da representação polar  $A$  podem ser observada, respectivamente, nas geometrias de espalhamento  $y(xx)\bar{y}$  e  $z(xx)\bar{z}$ . Devido a relação de Lyddan-Such-Teller(47), a energia dos modos transversais deve ser menor do que a dos modos longitudinais. Assim, se os modos  $A$  estão presentes nos espectros  $y(xx)\bar{y}$  e  $z(xx)\bar{z}$ , as diferenças entre os mesmos devem ser observadas não somente na energia dos modos mas também em suas intensidades relativas. Entretanto, a Figura 34 mostra que estes espectros são praticamente idênticos, como deve se esperar se o cristal pertencer ao grupo pontual  $C_{4h}$  onde modos não polares  $A_g$  são preditos pela teoria de grupos em ambas geometrias de espalhamento (veja tabela 4).

Como mencionado acima, num sistema polar algumas representações irreduzíveis po-

dem ser ativas ao Raman e infravermelho. Que é o caso das representações A e E do grupo pontual  $C_4$ . Os resultados das espectroscopias Raman e infravermelho podem ser comparados calculando as partes imaginária da constante dielétrica ( $\varepsilon''$ ) e sua inversa ( $\eta'' = \text{Im}(1/\varepsilon)$ ). Como já foi mencionado na seção 5.2.1  $\varepsilon''$  e  $\eta''$  exibem picos nas frequências dos modos transversais e longitudinais óticos, respectivamente. Em vista disto, na Figura 36 as geometrias de espalhamento  $y(xx)\bar{y}$  e  $y(zz)\bar{y}$  são comparados com  $\varepsilon''$  e  $\eta''$  calculados dos resultados do ajuste do espectro de reflectância no infravermelho com  $\vec{E} \parallel \vec{z}$ . Por outro lado, na Figura 35, o espectro Raman  $y(zx)\bar{y}$  é comparado com as funções óticas correspondentes ao espectro  $\vec{E} \perp \vec{z}$ . De acordo com a tabela 4 os respectivos modos polares A e E poderiam ser observados nas Figuras 35 e 36 se o  $\text{SrAlF}_5$  pertencesse ao grupo espacial  $I4$ . Conseqüentemente, as bandas TO e LO poderiam ser observadas com as mesmas energias em ambos espectros Raman e funções óticas. Entretanto, não podemos estabelecer alguma associação entre as bandas Raman e infravermelho nem na Figura 35 nem na Figura 36. Inversamente, estes resultados concordam com um grupo pontual não polar, onde os modos *gerade* ( $A_g, B_g$ ) e *ungerade* ( $A_u, E_u$ ) devem ser observados separadamente nos espectros Raman e infravermelho sem uma correlação *a priori* entre suas energias. Este método foi aplicado com sucesso em outros fluoretos (50, 51) para verificar seu caráter polar, podemos notar que os resultados da espectroscopia vibracional polarizada sustentam a existência de um centro de inversão no  $\text{SrAlF}_5$  e conseqüentemente a ausência das propriedades ferroelétricas neste material.

## 6 *Discussão Geral*

Neste capítulo apresentaremos uma discussão dos resultados obtidos neste trabalho no contexto da estrutura cristalina do  $\text{SrAlF}_5$ , e suas conseqüências no espectro vibracional e na condução iônica. Discutiremos primeiramente a origem do baixo número de bandas vibracionais observados no  $\text{SrAlF}_5$  quando comparado com aqueles preditos pela análise do grupo fator das estruturas consideradas. A comparação entre as estruturas feita na seção 2.3, pode ser de grande ajuda, portanto retomaremos alguns pontos para esta discussão. Independentemente do aumento em  $Z$  de 16 para 64 associado ao aumento da cela unitária, podemos resumir as três famílias diferentes de octaedros  $\text{AlF}_6$  comentado na seção 2.3, em duas sub-estruturas, usando como referência a estrutura  $I4$ :

- “Satélites” de octaedros (observe a Figura 12 (a)) alinhados com o eixo  $z$ , estão centrados nos lados da cela unitária, como mostrado na Figura 9 (a),
- uma corrente de octaedros (observe a Figura 12 (b)) também alinhadas com o eixo  $z$ , estão colocadas nos vértices e no centro do corpo como mostrado na Figura 9 (a)

Comparando as duas estruturas podemos facilmente notar que a maior diferença entre as mesmas está relacionada à primeira família. Assim, estes octaedros formam uma corrente alinhada com o eixo  $z$  compartilhando seus ânions apicais na estrutura  $I4$  (veja Figura 9(a)). Esta corrente de octaedros é interrompida na estrutura  $I4_1/a$ , formando os dímeros ( $\text{Al}_2\text{F}_{10}$ ) paralelos ao plano  $ab$  compartilhando uma aresta como mostrado nas Figuras 10(a) e 12 (c). Para a estrutura E3 (do  $\text{BaTiF}_5$ ) os flúors do dímero possuem fator de ocupação fracionado, fazendo com que este transforme-se em poliedro como aquele mostrado na Figura 12(c). Afim de correlacionar as transformações das estruturas com o espectro vibracional, podemos introduzir novos elementos de simetria um por um. Primeiramente, o espelho horizontal que origina o centro de inversão, pode ser considerado. A adição deste elemento de simetria transforma o grupo espacial  $I4$  em  $I4/m$  ( $Z = 16$ ), como foi observado para  $\text{Ba}_{0.433}\text{Sr}_{0.568}\text{AlF}_5$  (32), mas os eixos cristalinos permanecem

os mesmos como na estrutura  $I4$ . Devido a relação grupo-subgrupo ( $C_{4h} \rightarrow C_4$ ), é esperado que as representações irredutíveis sejam correlacionadas de acordo com:  $A \rightarrow A_g + A_u$ ,  $B \rightarrow B_g + B_u$  e  $E \rightarrow E_g + E_u$ . Como conseqüência, aproximadamente metade dos modos vibracionais preditos para a estrutura  $I4$  tornam-se ativos ao Raman ( $A_g$ ,  $B_g$  e  $E_g$ ) e o restante tornam-se infravermelho ativos ( $A_u$  e  $E_u$ ) ou silenciosos ( $B_u$ ). Tais transformações reduzem o número de modos esperados à aproximadamente a metade, em boa aproximação com os nossos resultados.

Dado que uma estrutura centrossimétrica  $I4/m$  com  $Z=16$  poderia reproduzir o espectro vibracional medido neste trabalho, vamos comparar as estruturas propostas para o  $SrAlF_5$  com as de outros membros da família  $ABF_5$ . Recentemente Weil *et al.* (33) encontraram uma modificação monoclinica para o  $SrAlF_5$ . Todos os nossos resultados, incluindo medidas de birrefringência ótica (52) sustentam a existência de um eixo tetragonal, a estrutura monoclinica não será considerada em nossa discussão. Um outro grupo de membros centrossimétricos da família  $ABF_5$  é formado pelo  $BaTiF_5$  (35),  $LiUF_5$  (53),  $SmAlF_5$  (54) e  $YbAlF_5$  (55). Estes compostos também pertencem ao grupo espacial  $I4/m$  com  $Z = 16$ , mas o dímero característico da estrutura  $I4_1/a$  é inclinado ao longo da aresta compartilhada e desordenado em torno do eixo  $z$ . Comparando as estruturas de Kubel e de  $BaTiF_5$  notamos que estes são relacionados pela transformação dos elementos de simetria simórficos  $4$  e  $/m$  em não simórficos, isto é, que um *eixo de parafuso* ( $4_1$ ) e um *plano de deslizamento* ( $/a$ ). Conseqüentemente os eixos  $x$  e  $y$  são rotacionados de  $45^\circ$ , que combinado com o dobramento do parâmetro  $c$ , aumenta o número de moléculas por célula unitária de 16 para 64. Assim a desordem orientacional dos dímeros  $Al_2F_{10}$  é suprimida; eles tornam-se ordenados e relacionados por um eixo de parafuso. Devido a isto, a estrutura de Kubel pode ser considerada uma super-estrutura ordenada daquela do  $BaTiF_5$ . Se as duas estruturas são relacionadas por uma pequena distorção, podemos analisar o espectro vibracional do  $SrAlF_5$  baseado na célula reduzida ( $Z = 16$ ) com pseudo-simetria  $I4/m$ . Como mencionado acima, tal estrutura dá origem ao número de modos vibracionais que está de acordo com as observações experimentais. Entretanto, nem o espalhamento Raman nem a reflectância no infravermelho pode ser usado para distinguir entre as possíveis estruturas ordenada e desordenada do  $SrAlF_5$ .

De posse de um melhor entendimento da estrutura cristalina do  $SrAlF_5$ , podemos agora discutir os possíveis caminhos de difusão associados ao processos de condução. Assim, a condutividade no  $SrAlF_5$  é predominantemente iônica e governada pela migração dos defeitos via sítios normais da rede e sítios intersticiais. Estes defeitos são gerados termicamente na subrede do ânion, isto é, vacâncias e interstícios dos íons de flúor.

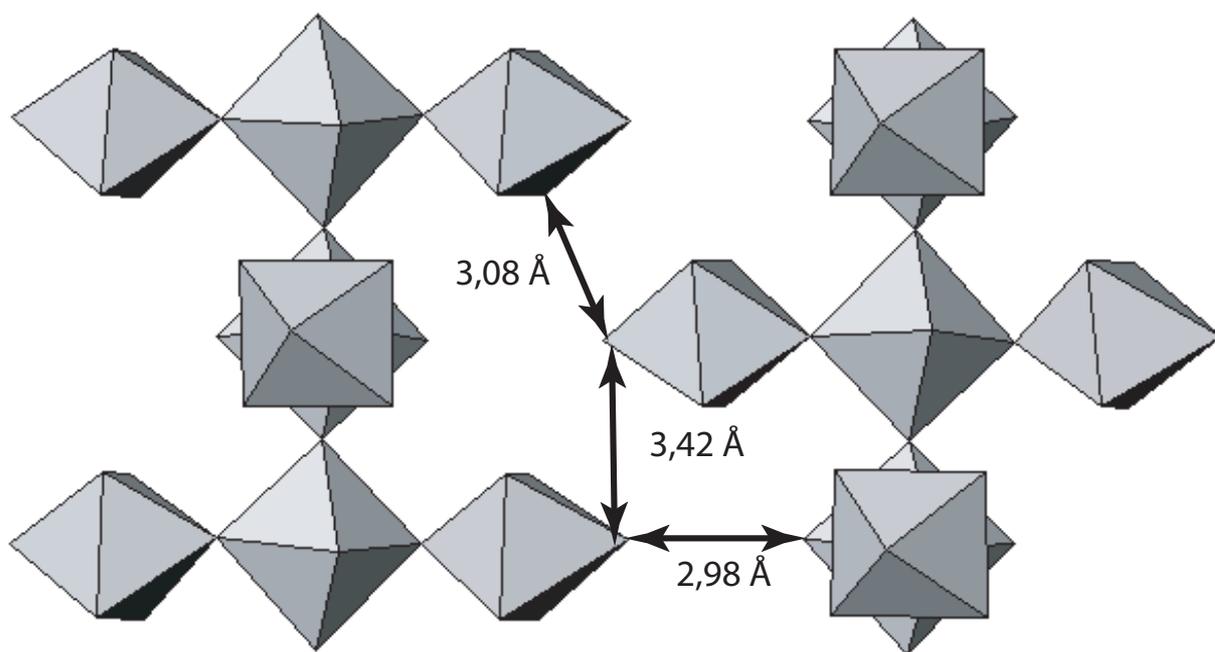


Figura 37: Projeção no plano  $ac$  da subrede de octaedros dos segundo e terceiro grupo.

Primeiramente, com base nas estruturas centrossimétricas, vamos descrever alguns possíveis mecanismos de condução que dão origem à transição de fase e à irreversibilidade observada. Para isto é importante notar que a menor distância entre sítios de flúor e a correspondente à de dois destes átomos consecutivos no mesmo octaedro ( $F-F \sim 2,5 \text{ \AA}$ ). Portanto, podemos supor que o mecanismo de condução dos portadores de cargas mais eficiente estaria associado àquele do tipo mecanismos de vacância (vacancy mechanism) onde ocorre a difusão entre sítios consecutivos. Contudo, note que este mecanismo só é possível no segundo dos grupos de octaedro, já que é o único que forma cadeias de octaedros alinhadas ao longo do eixo tetragonal. Como já foi discutido, numa estrutura centrossimétrica, os octaedros do primeiro grupo formam dímeros não conexos. Por outro lado, o terceiro grupo forma os “satélites” descritos no Capítulo 2. A Figura 37 mostra a projeção no plano  $ac$  de dois satélites vizinhos existentes na estrutura do  $SrAlF_5$ . A partir desta Figura, podemos confirmar que a condução no plano  $ab$  não pode ser realizada só por difusão numa cadeia de octaedros senão é preciso um salto entre os satélites. Note que todas as distâncias envolvidas neste processo são maiores que as internas dos octaedros. A distância entre grupos de octaedros se reduz a  $\sim 2,8 \text{ \AA}$  se consideramos também a coluna de dímeros  $Al_2F_{10}$  do primeiro grupo de octaedros (Figura 38). Além disto, ainda que dímeros consecutivos não compartilham nenhum átomo, a distância entre os mesmos também é da ordem de  $2,8 \text{ \AA}$ . Finalmente, também deve ser considerado que os dímeros  $Al_2F_{10}$  se encontram rodeados por os átomos de estrôncio formando uma “gaiola” em volta dos mesmos (Figura 39). Esta configuração sugere que os possíveis mecanismos

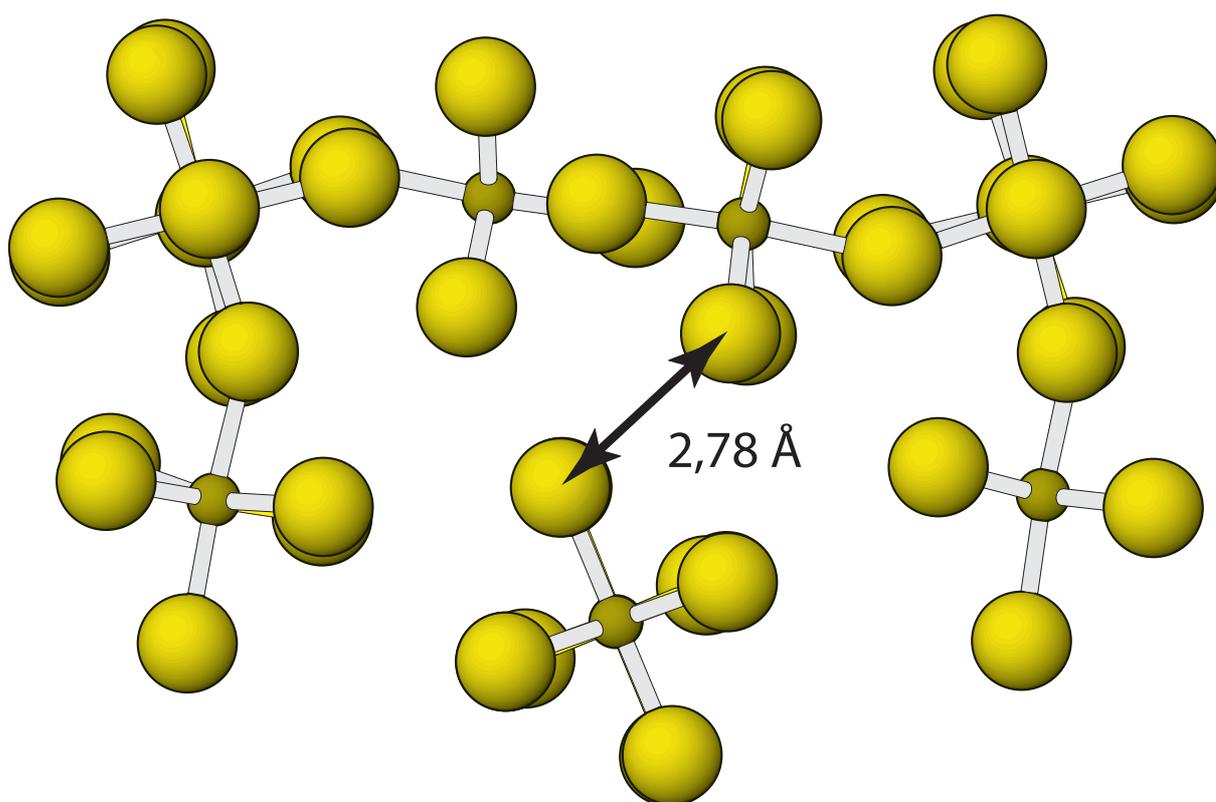


Figura 38: Projeção no plano  $ab$  dos três grupos do octaedros do  $\text{SrAlF}_5$ .

de condução que podemos imaginar através desta, seria o mecanismo tipo intersticial (interstitial mechanism) e o mecanismo intersticiante (interstitialcy mechanism). Nestes mecanismos, um íon  $\text{F}^-$  difunde para configuração ocupando um interstício, e neste movimento algum íon  $\text{F}^-$  pode ser empurrado para outro interstício, devido ao empacotamento denso da estrutura. Este tipo de configuração é aceitável, por que ocorre também em outras estruturas, tal como a do  $\text{BaTiF}_5$ . Então estes seriam os possíveis mecanismos que envolvem interstícios para a estrutura de Kubel.

Considerando os diferentes tipos de motivos e as distâncias interatômicas na estrutura do  $\text{SrAlF}_5$  podemos tentar imaginar os possíveis caminhos de condução para os portadores de cargas. O processo mais simples é a condução ao longo do eixo tetragonal, já que a mesma pode ser facilmente mediada pelas cadeias de octaedro do segundo grupo. O processo de condução no plano  $ab$  resulta um pouco mais complicado devido à ausência de cadeias e octaedros que compartilhem átomos. No entanto, possíveis caminhos de difusão podem envolver um movimento de zig-zag com saltos entre os satélites ( 3 Å) ou saltos satélite-dímero ( 2,8 Å). Como vemos, existe uma grande variedade de processos que poderiam contribuir à condução iônica no  $\text{SrAlF}_5$ . Como cada um destes processos possui energias de migração características, os mesmos podem ser ativados a diferentes

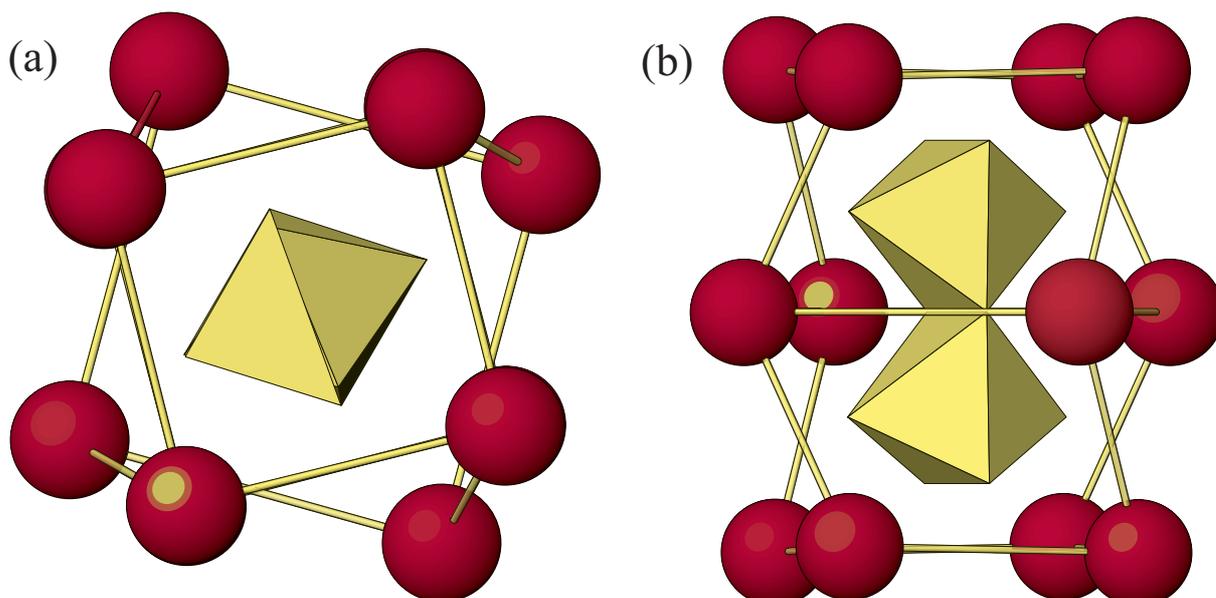


Figura 39: Projeção nos planos (a)  $ab$  e (b)  $ac$  do poliedro de coordenação do dímeros  $\text{Al}_2\text{F}_{10}$ .

temperaturas podendo ser observados isoladamente, no caso de processos dominantes, ou como uma combinação linear de suas respectivas contribuições à condutância. De fato, uma forte evidência da complexidade dos processos de difusão no  $\text{SrAlF}_5$  está nos gráficos de tipo Arrhenius que foram apresentados no Capítulo 4. Nestes gráficos podem ser identificadas regiões com diferentes energias de ativação, indicando a mudança do processo dominante de uma para outra, e regiões não-lineares que podem ter sua origem numa difusão mediada pela combinação de diferentes processos.

Podemos então envista disso que, além da migração da vacâncias de flúor, também devemos ter em conta os mecanismos de criação das mesmas através da formação de defeitos de Frenkel. No entanto as energias de formação são difíceis de obter isoladamente, já que as mesmas se encontram combinadas com a energia de migração, isto é, a energia de ativação é dada por  $\frac{\Delta H_f}{2} + \Delta H_m$  como definido no Capítulo 4. Ou seja, tanto a energia de formação defeitos do tipo Frenkel ( $\Delta H_f$ ) quanto a de movimento de vacâncias ( $\Delta H_m$ ) estão envolvidos. Ainda que não possamos discriminar as energias de criação e migração das vacâncias, o fato de que os portadores de cargas devem se recombinar no resfriamento do material, nos sugere que a origem da irreversibilidade observada em ambas as direções cristalográficas pode estar na criações de estados metaestáveis, como foi comentado no Capítulo 4. Assim para velocidades de resfriamento muito rápidas os portadores podem não ter tido tempo suficiente para relaxar para um mínimo de energia absoluto, ficando assim preso nas várias regiões metaestáveis geradas. Uma certeza maior desta suposição foi dada após realizarmos medidas isotérmicas durante o resfriamento.

Um tempo de relaxação muito longo é necessário para que as vacâncias se recombinem aos defeitos gerados, retornando assim à configuração inicial. A identificação de tais sítios é uma tarefa complicada, e deve ser realizada através de simulações computacionais a fim de identificar os mínimos locais e absolutos da energia livre. Contudo a comparação das estruturas cristalinas dos compostos da família do  $\text{SrAlF}_5$  pode ser de grande ajuda.

Nossos resultados sugerem fortemente que o  $\text{SrAlF}_5$  não é um cristal polar. Por outro lado, também verificamos que, ainda que não é ferro-paraelétrica, existe uma transição de fase a  $\sim 700$  K. A falta da determinação da estrutura cristalina a altas temperaturas não nos permite identificar o mecanismo da transição de fase. No entanto, é interessante notar as similaridades entre as estruturas centrossimétricas E2 e E3, as quais só diferem nos dímeros  $\text{Al}_2\text{F}_{10}$ . Como já foi discutido, o dímero da estrutura do  $\text{BaTiF}_5$  (E3) é uma configuração desordenada do dímero da estrutura de Kubel (E2). Uma transição ordem-desordem deste tipo pode ser facilmente induzida pela simples agitação térmica, ainda mais se ela é acompanhada da criação de vacâncias. Assim um possível mecanismo de transição poderia ser o desordenamento dos dímeros, dando origem a uma transição de fase  $I4_1/a \rightarrow I4/m$ . Um mecanismo deste tipo levaria à acumulação de vacâncias na coluna de dímeros, a qual se encontra blindada por uma gaiola de estrôncio que possui um apreciável raio iônico ( $\sim 1$  Å). Um resfriamento rápido favoreceria o “congelamento” das vacâncias nesta região da estrutura, visto que uma configuração deste tipo é permitida em outros compostos da família. Dependendo do tempo característico de relaxação destes estados metaestáveis, as medidas de condutância no  $\text{SrAlF}_5$  serão fortemente dependentes da história térmica das amostras, como foi amplamente verificado neste trabalho. Ainda que os modelos propostos sejam capazes de dar uma imagem qualitativa dos mecanismos envolvidos nos processos de condução, transição de fase e no espectro vibracional, investigações estruturais e simulações computacionais são necessárias para confirmar nossas hipóteses.

## 7 *Conclusões e Perspectivas futuras*

Uma das principais conclusões que obtivemos neste trabalho do ponto de vista dos resultados das espectroscopias de impedância e vibracional, é que o  $\text{SrAlF}_5$  possui uma estrutura centrossimétrica, suportado principalmente pela ausência de ressonâncias piezoelétricas nas medidas das componentes não nulas da constante dielétrica e pela falta de correlação entre os espectros de espalhamento Raman e reflectividade no infravermelho. Identificamos também através dos nossos resultados das medidas da constante dielétrica e da condutividade elétrica do  $\text{SrAlF}_5$  como função da frequência um comportamento do tipo lei de potência com expoentes variando entre  $0.6 < n_{[100]} < 0.9$  e  $0.8 < n_{[001]} < 1$ . Estas observações foram analisadas por vários formalismos existente na literatura. Confirmamos a existência de uma transição de fase em torno das temperaturas de 705 K, a qual apresenta uma histerese térmica de 10 K. Identificamos também várias regiões na condutividade iônica a alta temperatura, no intervalo da temperatura ambiente até 800 K, com comportamento do tipo Arrhenius e calculamos as energias de ativação, as quais estão entre 0.2 e 1.32 eV. Neste mesmo intervalo de temperatura observamos que a condutividade varia em torno de quatro ordens de magnitude. Uma irreversibilidade no processo de condução foi observada em tais medidas, a qual foi associada à criação de regiões metaestáveis durante o aquecimento do cristal, nas quais os íons de flúor ficam presos dificultando a relaxação para um mínimo de energia absoluto. Do ponto de vista estrutural associamos estes vários resultados com os vários caminhos de condução para os íons de flúor na estrutura cristalina do  $\text{SrAlF}_5$ .

A reflectância no infravermelho e o espalhamento Raman foram usados para investigar o espectro vibracional dos monocristais de  $\text{SrAlF}_5$ . Os resultados foram analisados baseados nas estruturas cristalinas propostas. Conseqüentemente o espectro de fônons sustenta a existência e um centro de inversão no  $\text{SrAlF}_5$ , proibindo a existência da ferroelectricidade neste material. A origem da observação de um número reduzido de modos vibracionais foi discutida pela comparação das estruturas de vários membros da família

$\text{ABF}_5$  mostrando que o espectro vibracional pode ser associado à rede tetragonal com  $Z = 16$  e uma pseudo-simetria  $I4/m$ .

Como proposta futura, propomos realizar cálculos de simulações computacionais para estudar os processos de criação e migração de defeitos intrínsecos no  $\text{SrAlF}_5$ . Como não pudemos identificar a estrutura desordenada ou ordenada do  $\text{SrAlF}_5$  em altas temperaturas, uma proposta para tal, é estudar o espectro de difração de raios-X do  $\text{SrAlF}_5$ , em altas temperaturas, afim de identificar a fase de alta temperatura, uma vez que conhecemos a temperatura de transição para o mesmo.

## *APÊNDICE A – Espectroscopia Infravermelho*

Quando uma molécula é exposta a um campo elétrico, elétrons e núcleos são forçados a mover em sentidos opostos. Um momento de dipolo é induzido que é proporcional à força do campo elétrico e à polarizabilidade da molécula  $\alpha$ . As transições entre os níveis de energias vibracionais e os estados eletrônicos fundamentais absorvem radiação infravermelho. A interação da radiação infravermelho com a molécula vibrante é possível somente se o vetor campo elétrico da radiação oscila com a mesma frequência do momento de dipolo da molécula. Uma vibração é ativa no infravermelho somente se o movimento do dipolo da molécula é modulado pela vibração normal, ou seja:

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial q}\right)_0 \neq 0, \quad (\text{A.1})$$

onde  $\mu$  é o momento de dipolo molecular e  $q$  é a coordenada normal que descreve o movimento dos átomos durante uma vibração normal.

Os primeiros estudos da radiação infravermelho (IR) foram realizados por Sir William Herschel (1738-1822) em 1800. Sua localização no espectro eletromagnético está entre 0,8 a 103  $\mu\text{m}$  (12.500-10  $\text{cm}^{-1}$ ). A região do IR é dividida em três: próximo (12.500-1000  $\text{cm}^{-1}$ ), médio (1000-250  $\text{cm}^{-1}$ ), distante (250-10  $\text{cm}^{-1}$ ). Nesta região, algumas moléculas mostram bandas de absorção ou emissão originadas da interação do campo da radiação com a molécula. A energia do quanta da luz absorvida e emitida é equivalente à diferença de energia entre os baixos estados vibracionais e do estado fundamental eletrônico de uma molécula.

A faixa de frequência experimental que será apresentada neste trabalho está na região do IR médio e distante, pois é a região onde ficam localizados os fônons (vibração da rede cristalina). A reflexão de uma onda eletromagnética (OEM) em um meio depende da função dielétrica (FD) deste, e de uma forma geral, para um meio qualquer, a FD é uma

grandeza complexa, tal que  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega)$ , onde  $\varepsilon'(\omega)$  e  $\varepsilon''(\omega)$  são as partes real e imaginária da função dielétrica. A FD de um cristal depende da maneira com que os átomos estão arrumados e conseqüentemente depende da estrutura de bandas eletrônica do cristal. Estudos sobre a FD pela espectroscopia ótica nos últimos 35 anos tornaram-se mais simples e mais utilizados para descrever as bandas de um cristal. Em uma primeira aproximação, no espectro da FD na região do IR, o vetor de onda  $K$  da radiação é muito pequeno em comparação com o vetor de onda mais curto da rede recíproca, portanto,  $K$  pode ser considerado nulo e podemos admitir que estamos no centro da zona de Brillouin. Uma vez que, estamos estudando a reflexão, estamos preocupados em determinar a parte real  $\varepsilon'(\omega)$  e a parte imaginária  $\varepsilon''(\omega)$  da FD. Os modos observáveis pela espectroscopia no IR são somente aqueles onde o momento de dipolo varia com a radiação, o problema é que não podemos determiná-los diretamente através de métodos ópticos. Uma medida experimental importante para determiná-los é a reflectância  $R(\omega)$ , pois, através da inversão de Kramers-Kronig do espectro de reflectância, não só podemos encontrar a FD, mas também todas as principais funções ópticas, a saber: a parte imaginária do inverso da constante dielétrica  $\text{Im}(1/\varepsilon)$ , o índice de refração  $n(\omega)$ , o coeficiente de extinção  $\kappa(\omega)$  e o coeficiente de absorção  $\alpha(\omega)$ . Em particular, através dos picos da parte imaginária da constante dielétrica e da parte imaginária do inverso da constante dielétrica são fornecidas as frequências transversais ópticas  $\omega_{TO}$  (modos perpendiculares ao sentido de propagação da OEM) e as frequências longitudinais ópticas  $\omega_{LO}$  (modos que acompanham o sentido de propagação da OEM) dos fônons da rede cristalina, respectivamente.

## A.1 Reflexão de uma onda Eletromagnética

A velocidade  $v$  de uma OEM em um meio depende do índice de refração  $N$  do meio que varia em um espectro eletromagnético, ou seja, é uma função da frequência

$$v = \frac{c}{N} \quad (\text{A.2})$$

onde  $c$  é a velocidade da luz. O centímetro e o metro são unidades de comprimento de onda raramente utilizadas em espectroscopia no IR por causa do tamanho inconveniente dos números que esta escolha conduziria. O micrômetro  $\mu$  ou micrômetro ( $\mu\text{m}$ ), é a unidade mais geral usada no IR. Do mesmo modo, a frequência é raramente utilizada para descrever o espectro, novamente por causa da inconveniência do tamanho dos números. Este é descrito usualmente em termos do número de onda que depende da frequência  $f$  da forma

$$\tilde{\nu} = \frac{f}{c} \quad (\text{A.3})$$

cuja unidade é o  $\text{cm}^{-1}$ . Das equações de Maxwell, podemos obter algumas relações importantes para as funções óticas e para a propagação da OEM em um meio homogêneo. A equação de onda para um meio não condutor e não magnético em uma dimensão é

$$\frac{\partial^2 E(x, t)}{\partial x^2} = \frac{\varepsilon}{c^2} \frac{\partial^2 E(x, t)}{\partial t^2} \quad (\text{A.4})$$

onde  $\varepsilon$  é a constante dielétrica do meio. A solução da Eq. A.4 é uma onda plana complexa unidimensional em  $x$  e dependente do tempo  $t$  do tipo

$$E(x, t) = E_0 \exp[i(kx - \omega t)] \quad (\text{A.5})$$

onde  $\omega$  ( $= 2\pi f$ ) é a freqüência angular e  $k$  o vetor de propagação da onda. Para que a Eq. A.5 seja solução da Eq. A.4, temos a relação de dispersão

$$k^2 = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \varepsilon(\omega) \quad (\text{A.6})$$

obviamente,  $\varepsilon(\omega)$  uma vez que esta é função da freqüência determina a dispersão da onda. Outra forma opcional de escrever  $k$  é

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (\text{A.7})$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda. Expressando o vetor de propagação  $k$  em termos do índice de refração, usando as Eqs. A.2 e A.3, obtemos

$$k = \frac{N\omega}{c} \quad (\text{A.8})$$

Observe que a partir da Eq. A.6 podemos escrever

$$N^2 = \varepsilon(\omega) \quad (\text{A.9})$$

Uma vez que  $\varepsilon(\omega)$  é complexa,  $N$  também é complexo, e pode ser representado como

$$N(\omega) = n(\omega) + i\kappa(\omega) \quad (\text{A.10})$$

onde  $n(\omega)$  e  $\kappa(\omega)$  são o índice de refração e o coeficiente de extinção. Inserindo a Eq. A.10 na Eq. A.9, obtemos

$$N^2(\omega) = [n^2(\omega) - \kappa^2(\omega)] + i[2n(\omega)\kappa(\omega)] \quad (\text{A.11})$$

Comparando a última equação com a Eq. A.9 encontramos as seguintes equações

$$\varepsilon'(\omega) = n^2(\omega) - \kappa^2(\omega) \quad (\text{A.12})$$

$$\varepsilon''(\omega) = 2n(\omega)\kappa(\omega) \quad (\text{A.13})$$

Substituindo a Eq. A.10 na Eq. A.8 e substituindo este resultado na Eq. A.5 a onda plana fica com a seguinte forma

$$E(x, t) = E_0 \exp \left[ i \left( \frac{n\omega + i\kappa\omega}{c} x - \omega t \right) \right] \quad (\text{A.14})$$

Rearranjando o expoente, obtemos

$$E(x, t) = E_0 \exp(-\alpha x) \exp[i(kx - \omega t)] \quad (\text{A.15})$$

onde definimos o coeficiente de absorção  $\alpha$  como sendo

$$\alpha(\omega) = \frac{\kappa\omega}{c} \quad (\text{A.16})$$

que descreve a atenuação do campo, e o  $k$  que aparece no termo  $\exp[i(kx - \omega t)]$ , tem a mesma forma da Eq. A.8, com  $n$  real. O coeficiente  $\alpha(\omega)$  é usualmente definido pela atenuação em intensidade, definida pela lei de Lambert

$$I(x) = E^* E = I_0 e^{-\alpha x} \quad (\text{A.17})$$

Matematicamente, temos

$$\alpha = \frac{2\pi}{\lambda} \kappa \quad (\text{A.18})$$

Da Eq. A.7

$$\alpha = k\kappa \quad (\text{A.19})$$

É necessário observar a diferença entre  $k$  e  $\kappa$ , que descrevem o vetor de onda ou propagação

e a atenuação, respectivamente. Com as equações supracitadas, podemos escrever o coeficiente de absorção em termos do coeficiente da parte imaginária da constante dielétrica e o coeficiente da parte real do índice de refração, na forma

$$\alpha(\omega) = \frac{\omega \varepsilon''(\omega)}{cn(\omega)} \kappa \quad (\text{A.20})$$

Relacionando, portanto, as propriedades óticas ( $n$  e  $\alpha$ ) e elétricas  $\varepsilon$  do meio. Em um experimento para obtenção da reflexão especular de um cristal, há a incidência de uma onda plana na superfície deste na qual parte da energia será absorvida e outra será refletida. Sabemos que o coeficiente de reflexão é definido como a razão entre a intensidade da onda refletida  $E_r$  e ou incidida  $E_i$ ,

$$r(\omega) = \frac{E_r}{E_i} = R^{1/2}(\omega) \exp[i\theta(\omega)] \quad (\text{A.21})$$

Onde  $R$  é o fator de reflexão ou reflectância (que é uma quantidade real) e  $\theta(\omega)$  é a fase entre a luz refletida e a luz incidente. Observe que  $R = r^*r$ . Considerando as transições contínuas das componentes tangenciais dos campos  $E$  e  $H$ , e a conservação de energia, para o caso especial de incidência normal na interface entre os dois meios com índice de refração  $N_1$  e  $N_2$  as condições de contorno para os campos são as seguintes

$$E_i - E_r = E_t \quad (\text{A.22})$$

$$H_i + H_r = H_t \quad (\text{A.23})$$

onde os índices  $i$ ,  $r$  e  $t$  significam as componentes de incidência, reflexão e transmissão dos vetores campos elétrico  $E$  e campo magnético  $H$ , respectivamente (56). Conhecemos do eletromagnetismo que estas componentes de  $E$  e  $H$ , podem ser relacionadas por

$$E_i^y = \sqrt{\frac{\mu_1}{\varepsilon_1}} H_i^z \quad (\text{A.24})$$

$$E_r^y = \sqrt{\frac{\mu_1}{\varepsilon_1}} H_r^z \quad (\text{A.25})$$

$$E_t^y = \sqrt{\frac{\mu_2}{\varepsilon_2}} H_t^z \quad (\text{A.26})$$

onde  $\mu$  é a permeabilidade do meio. Usando a Eq. A.9 e considerando o meio 1 como

sendo o ar e a permeabilidade dos dois meios muito próximos, teremos

$$E_i^y = H_i^z \quad (\text{A.27})$$

$$E_r^y = H_r^z \quad (\text{A.28})$$

$$E_t^y = \frac{1}{N} H_t^z \quad (\text{A.29})$$

onde  $N$  é o índice de refração do meio 2, as Eqs. A.22 e A.23 ficam

$$E_i - E_r = E_t \quad (\text{A.30})$$

$$E_i + E_r = N E_t \quad (\text{A.31})$$

Resolvendo o sistema, temos

$$(N - 1)E_i = (N + 1)E_r \quad (\text{A.32})$$

$$r = \frac{N - 1}{N + 1} \quad (\text{A.33})$$

A Eq. A.33 é idêntica ao coeficiente de reflexão dado pela Eq. A.21 e é chamada de equação de Fresnel. Substituindo a Eq. A.9 nesta última, obtemos

$$r = \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \quad (\text{A.34})$$

Ou, em termos das partes real e imaginária do índice de refração, usando a Eq. A.10, podemos escrever  $r$  como

$$r = \frac{(n - 1) + i\kappa}{(n + 1) + i\kappa} \quad (\text{A.35})$$

Então, podemos encontrar através da Eq. A.21, a reflectância para incidência normal.

$$R = \frac{(n - 1)^2 + i\kappa^2}{(n + 1)^2 + i\kappa^2} \quad (\text{A.36})$$

$$= \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2 \quad (\text{A.37})$$

Numa medida experimental, apenas a reflectância  $R$  é obtida. A fase  $\theta(\omega)$  pode ser encontrada a partir desta utilizando as relações de dispersão de Kramers-Kronig, que discutiremos na seção A.3.

## A.2 Modelo Teórico

A FD é determinada pelas possíveis excitações do sólido. Estas excitações podem ser de naturezas muito diferentes dependendo da faixa de frequência considerada. Os principais mecanismos que contribuem para a polarização, e conseqüentemente, para a FD de um cristal, são:

- processos de relaxação dielétrica;
- vibrações da rede;
- absorção de portadores livres;
- e demais contribuições.

No caso mais simples que é o de um cristal iônico diatômico de simetria cúbica, a constante dielétrica, que depende do modo pelo qual os átomos são agrupados para formar o cristal, pode ser descrita como

$$\varepsilon = 1 + \chi_{vib} + \chi_{\infty} \quad (\text{A.38})$$

onde  $\chi_{\infty}$  é a contribuição dos núcleos iônicos e dos elétrons e  $\chi_{vib}$  a contribuição das vibrações da rede à susceptibilidade. Em um meio cúbico ou isotrópico

$$\varepsilon = 1 + \chi \quad (\text{A.39})$$

onde

$$\chi = \frac{P}{\varepsilon_0 E} \quad (\text{A.40})$$

onde  $E$  é o módulo do vetor campo elétrico polarizado por cargas externas ao corpo (campo macroscópico),  $P$  é o módulo do vetor polarização do meio e  $\varepsilon_0$  é a constante dielétrica no vácuo. O campo local total num sitio cúbico será

$$E_{local} = E + \frac{1}{3\varepsilon_0}P \quad (\text{A.41})$$

onde o segundo termo desta equação envolve a polarização dos átomos no corpo.

A polarizabilidade  $\rho$  é uma propriedade atômica e é definida em termos do campo local no átomo através de

$$P = \rho E_{local} \quad (\text{A.42})$$

onde  $p$  é o momento de dipolo. A polarização de um cristal pode ser expressa em uma boa aproximação por:

$$P = \sum_j \eta_j p_j = \sum_j \eta_j \rho_j E_{local} \quad (\text{A.43})$$

Onde  $\eta_j$  é a concentração de elétrons,  $\rho_j$  é a polarizabilidade dos átomos, e  $E_{local}$  é o campo local no sitio do átomo  $j$ . Substituindo a Eq. A.41 na Eq. A.43, temos

$$P = \sum_j \eta_j \rho_j \left( E + \frac{1}{3\varepsilon_0}P \right) \quad (\text{A.44})$$

ou

$$P = \eta\rho E + \frac{\eta\rho}{3\varepsilon_0}P \quad (\text{A.45})$$

$$P \left( 1 - \frac{\eta\rho}{3\varepsilon_0} \right) = \eta\rho E \quad (\text{A.46})$$

$$P = \frac{\eta\rho}{\left( \varepsilon_0 - \frac{\eta\rho}{3} \right)} \varepsilon_0 E \quad (\text{A.47})$$

A última equação fornece a relação entre a polarização do cristal e o campo externo. Usando a Eq. A.40 podemos encontrar a contribuição da susceptibilidade em relação aos núcleos iônicos e elétrons

$$\frac{P}{\varepsilon_0 E} = \frac{\eta\rho}{\left(\varepsilon_0 - \frac{\eta\rho}{3}\right)} = \chi_\infty = \varepsilon_\infty - 1 \quad (\text{A.48})$$

onde  $\varepsilon_\infty$  é a constante dielétrica para altas frequências. Conseqüentemente

$$\frac{\varepsilon_\infty - 1}{\varepsilon_\infty + 2} = \frac{\eta\rho}{3\varepsilon_0} \quad (\text{A.49})$$

Que é a relação de Clausius-Mossoti.

No caso da faixa de frequência do IR a única contribuição para a polarização é devido às vibrações da rede (fônons), uma vez que o material não possui cargas livres. Como sabemos (57) os fônons podem, em primeira aproximação, serem descritos por osciladores harmônicos amortecidos. Assim uma FD simples, porém muito mais usada pode ser derivada para um conjunto de osciladores harmônicos amortecidos. Um campo elétrico harmônico local  $E_{local}(t)$  excita um oscilador harmônico com massa efetiva  $M$ , carga  $e$ , fator de amortecimento  $\gamma$  e frequência normal de vibração  $\omega_0$ . No caso unidimensional a equação de movimento para o deslocamento  $u$  dos íons é dada por

$$\ddot{u} + \gamma\dot{u} + \omega_0^2 u = \frac{e}{M} E_{local} \quad (\text{A.50})$$

Para este modelo, a polarização é dada pela soma das polarizações devido ao dipolo induzido pelo campo e devido a polarizabilidade eletrônica. Tomando a Eq. A.46 e somando a esta no segundo termo as contribuições dos dipo induzidos na forma

$$P \left(1 - \frac{\eta\rho}{3\varepsilon_0}\right) = \eta e u + \eta\rho E \quad (\text{A.51})$$

Fazendo uso da relação de Clausius-Mossoti, (ver Eq. A.49), temos

$$\frac{P}{3\varepsilon_0} = \frac{\eta e (\varepsilon_\infty + 2)}{9\varepsilon_0} u + \frac{(\varepsilon_\infty - 1)}{3} E \quad (\text{A.52})$$

Inserindo esta na Eq. A.41, fornece

$$E + \frac{P}{3\varepsilon_0} = \frac{\eta e(\varepsilon_\infty + 2)}{9\varepsilon_0} u + \left[ \frac{(\varepsilon_\infty - 1)}{3} + 1 \right] E \quad (\text{A.53})$$

$$E_{local} = \frac{(\varepsilon_\infty + 2)}{3} \left[ \frac{\eta e}{3\varepsilon_0} u + E \right] \quad (\text{A.54})$$

Usando a Eq. A.54 na Eq. A.50, e rearrumando os termos em  $u$ , obtemos

$$\ddot{u} + \gamma\dot{u} + \left[ \omega_0^2 - \left( \frac{e}{3} \right)^2 \frac{\eta(\varepsilon_\infty + 2)}{M\varepsilon_0} \right] u = \frac{e(\varepsilon_\infty + 2)}{3M} E \quad (\text{A.55})$$

Definindo

$$\omega_{TO}^2 = \omega_0^2 - \left( \frac{e}{3} \right)^2 \frac{\eta(\varepsilon_\infty + 2)}{M\varepsilon_0} \quad (\text{A.56})$$

onde  $\omega_{TO}$  é chamado de frequência transversal ótica. Assim, Eq. A.55 pode ser reescrita como

$$\ddot{u} + \gamma\dot{u} + \omega_{TO}^2 u = \frac{e(\varepsilon_\infty + 2)}{3M} E \quad (\text{A.57})$$

Uma solução particular desta equação diferencial é a de uma onda plana da forma

$$u = u_0 e^{i(kx - \omega t)} \quad (\text{A.58})$$

Inserindo esta solução na Eq. A.57, obteremos

$$u = \frac{e(\varepsilon_\infty + 2)}{3M} \frac{E}{(\omega_{TO}^2 - i\omega\gamma - \omega^2)} \quad (\text{A.59})$$

Substituindo este resultado na Eq. A.52, obtemos

$$\frac{P}{\varepsilon_0 E} = \frac{\eta/M\varepsilon_0}{(\omega_{TO}^2 - i\omega\gamma - \omega^2)} \left[ \frac{e(\varepsilon_\infty + 2)}{3} \right]^2 + \varepsilon_\infty - 1 \quad (\text{A.60})$$

$$= \frac{\Delta\varepsilon\omega_{TO}^2}{(\omega_{TO}^2 - i\omega\gamma - \omega^2)} + \varepsilon_\infty - 1 \quad (\text{A.61})$$

onde definimos

$$\Delta\varepsilon = \frac{\eta}{\omega_{TO}^2 \varepsilon_0 M} \left[ \frac{e(\varepsilon_\infty + 2)}{3} \right]^2 \quad (\text{A.62})$$

que é um parâmetro adimensional que descreve a constante de força do oscilador unidimensional com relação ao campo elétrico. Observe que a Eq. A.61 descreve a susceptibilidade do meio só que com uma forma envolvendo as vibrações da rede, sendo assim chamada de susceptibilidade vibracional. Daí temos que

$$\chi_{vib}(\omega) = \frac{\Delta\varepsilon\omega_{TO}^2}{(\omega_{TO}^2 - i\omega\gamma - \omega^2)} + \varepsilon_\infty - 1 \quad (\text{A.63})$$

Também podemos encontrar a constante dielétrica, com a ajuda deste último resultado e da Eq. A.39.

$$\varepsilon(\omega) = \frac{\Delta\varepsilon\omega_{TO}^2}{(\omega_{TO}^2 - i\omega\gamma - \omega^2)} + \varepsilon_\infty \quad (\text{A.64})$$

Esta relação é normalmente chamada de função dielétrica de Kramers-Heisenberg (58). Podemos fazer uma simples “algebrismo” para explicitar a parte imaginária e real da constante dielétrica

$$\varepsilon(\omega) = \left\{ \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon\omega_{TO}^2(\omega_{TO}^2 - \omega^2)}{(\omega_{TO}^2 - \omega^2)^2 + (\omega\gamma)^2} \right\} + i \left\{ \frac{\omega\gamma\Delta\varepsilon\omega_{TO}^2}{(\omega_{TO}^2 - \omega^2)^2 + (\omega\gamma)^2} \right\} \quad (\text{A.65})$$

Em resumo, levando em conta as equações A.12 e A.13 mais as equações a seguir:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon\omega_{TO}^2(\omega_{TO}^2 - \omega^2)}{(\omega_{TO}^2 - \omega^2)^2 + (\omega\gamma)^2} \quad (\text{A.66})$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\omega\gamma\Delta\varepsilon\omega_{TO}^2}{(\omega_{TO}^2 - \omega^2)^2 + (\omega\gamma)^2} \quad (\text{A.67})$$

podemos a partir destas tirar algumas conclusões. A parte imaginária da constante dielétrica na Eq. A.67 é obtida somente para  $\gamma \neq 0$ . Ao contrario disto, a parte imaginária do índice de refração  $\kappa$  dada pelas Eqs. A.12 e A.13 não pode ser nula mesmo que  $\gamma$  seja igual a zero. Neste caso, ( $\gamma \rightarrow 0; \varepsilon'' = 0$ ), pode não ser nulo desde que  $n = 0$ , assim  $\varepsilon' = -\kappa^2$ . Para estas condições a refletividade é total, ou seja  $R = 1$ . Um fato interessante é que esta situação ( $\varepsilon' < 0$ ) é certamente possível para  $\omega^2 > \omega_{TO}^2$ . À medida

que cresce, a contribuição de  $\omega^4$  no denominador da Eq. A.66, faz com que  $\varepsilon'$  seja positivo. A frequência para o qual  $\varepsilon' = 0$  é chamada de componente longitudinal ótica ( $\omega_{LO}$ ) do oscilador. A partir da Eq. A.66 esta componente é obtida para  $\gamma = 0$ . Daqui

$$\varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon\omega_{TO}^2(\omega_{TO}^2 - \omega_{LO}^2)}{(\omega_{TO}^2 - \omega_{LO}^2)^2 + (\omega_{LO}\cdot 0)^2} = 0 \quad (\text{A.68})$$

Segue que

$$\omega_{LO}^2 = \omega_{TO}^2 + \frac{\Delta\varepsilon\omega_{TO}^2}{\varepsilon_\infty} \quad (\text{A.69})$$

Na faixa espectral onde  $\varepsilon'$  é negativo, isto é, entre  $\omega_{TO}^2$  e  $\omega_{LO}^2$ , a reflexão é muito forte, esta faixa espectral é chamada de *reststrahlenbande*.

Retomando a parte real da constante dielétrica na Eq. A.66 com  $\gamma = 0$ , e eliminando  $\Delta\varepsilon$  com ajuda da Eq. A.69, temos

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty \frac{\omega_{LO}^2 - \omega^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2} \quad (\text{A.70})$$

Para  $\varepsilon'$  negativo ( $\omega_{TO}^2 \leq \omega \leq \omega_{LO}^2$ ),  $\varepsilon''$  anula e n pode ser zero e assim a refletividade tende para 1. Entre as frequências TO e LO a luz é totalmente refletida. Fazendo  $\omega = 0$  na Eq. A.70 encontramos a famosa relação de Lyddane-Sachs-Teller

$$\varepsilon_s = \varepsilon_\infty \frac{\omega_{LO}^2}{\omega_{TO}^2} \quad (\text{A.71})$$

pois  $\varepsilon'(0) = \varepsilon(0) = \varepsilon_s$  que é a constante dielétrica estática. Uma vez que  $\varepsilon_s$  é sempre maior que  $\varepsilon_\infty$  (observe a Eq. A.64), temos sempre que  $\omega_{TO}^2 < \omega_{LO}^2$ .

Para um cristal com  $j$  modos e  $N$  átomos por célula unitária a função dielétrica pode ser encontrada na forma tensorial, a partir da Eq. A.64

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_{j=1}^{n^\circ \text{demodos}} \frac{\Delta\varepsilon_j \omega_{jTO}^2}{(\omega_{jTO}^2 - i\omega\gamma_j - \omega^2)} \quad (\text{A.72})$$

A soma na Eq. A.72 funciona sobre todas os ramos dos fônons ativos no IR. Quando os modos óticos no infravermelho forem todos localizados, e suas constantes de força determinados, podemos aplicar a Eq. A.72) no limite de frequência zero, obtendo.

$$\varepsilon_s = \varepsilon_\infty + \sum_{j=1}^{n^\circ \text{demodos}} \Delta\varepsilon_j \quad (\text{A.73})$$

As Eqs. A.70 e A.71 podem ser generalizadas também ficando na seguinte forma

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty \prod_{j=1}^{n^\circ \text{demodos}} \frac{\omega_{jLO}^2 - \omega^2}{\omega_{jTO}^2 - \omega^2} \quad (\text{A.74})$$

$$\varepsilon_s = \varepsilon_\infty \prod_{j=1}^{n^\circ \text{demodos}} \frac{\omega_{jLO}^2}{\omega_{jTO}^2} \quad (\text{A.75})$$

A última, obviamente, representa uma forma generalizada da relação de Lyddane-Sachs-Teller. Podemos determinar agora a forma da função  $Im(1/\varepsilon)$ , com a ajuda das Eqs. A.64, A.12 e A.13 logo:

$$\frac{1}{\varepsilon} = \frac{1}{\varepsilon' + i\varepsilon''} \quad (\text{A.76})$$

$$= \frac{\varepsilon' - i\varepsilon''}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} \quad (\text{A.77})$$

$$(\text{A.78})$$

Assim

$$\eta'' = Im\left(\frac{1}{\varepsilon}\right) = -\frac{\varepsilon''}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} \quad (\text{A.79})$$

Se encontrarmos os pontos extremos de  $\varepsilon''$  e  $\eta''$  através das equações A.67 e A.79 observaremos que os máximos destas funções fornecerão as posições das frequências  $\omega_{TO}$  e  $\omega_{LO}$ .

### A.3 Relações de Dispersão de Kramers-Kronig

As relações de dispersão de Kramers-Kronig são integrais que conectam as partes real e imaginária da função  $f(\omega)$  definida no plano complexo. As funções de resposta lineares tais como  $N(\omega)$ ,  $\chi(\omega)$ , etc., são exemplos deste tipo de função. As exigências para que as relações sejam válidas é que a função resposta se anule para  $\omega \rightarrow \infty$  e que a função  $f'(\omega)$  (parte real da função  $f(\omega)$ ) seja par e  $f''(\omega)$  (parte imaginária da função  $f(\omega)$ ) seja ímpar,

em relação ao valor real de  $\omega$ . Isto pode ser esperado para a susceptibilidade uma vez que a FD é aproximadamente 1 para frequências muito altas [ $\chi(\omega) = \varepsilon(\omega) - 1$ ]. Considerando a integral de Cauchy na forma

$$f(\omega) = \frac{P}{i\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (\text{A.80})$$

onde P representa o valor principal da integral. Uma vez que N e  $\varepsilon$  são complexos, relações similares são validas para estes. Considerando a função complexa  $f(\omega)$

$$f(\omega) = f'(\omega) + i f''(\omega) \quad (\text{A.81})$$

Aplicando a integral de Cauchy dada na Eq. A.80, obtemos

$$f(\omega) = \left\{ \frac{P}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f''(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \right\} + i \left\{ -\frac{P}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f'(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \right\} \quad (\text{A.82})$$

Considerando agora apenas a primeira integral dentro das chaves

$$\frac{\pi}{P} f'(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f''(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' = \left[ \int_{-\infty}^0 \frac{f''(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' + \int_0^{\infty} \frac{f''(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \right] \quad (\text{A.83})$$

Lembrando que  $f''(\omega')$  é uma função ímpar, ou seja, se trocarmos  $\omega'$  por  $-\omega'$ ,  $f''(-\omega') = -f''(\omega')$ . A primeira integral dentro dos colchetes da Eq. A.83, devido a esta propriedade fica

$$\int_{\infty}^0 \frac{f''(-\omega')}{-\omega' - \omega} (-d\omega') = \int_0^{\infty} \frac{f''(\omega')}{\omega' + \omega} d\omega' \quad (\text{A.84})$$

Substituindo este resultado na Eq. A.83, obtemos

$$\frac{\pi}{P}f'(\omega) = \left[ \int_0^\infty \frac{f''(\omega')}{\omega' + \omega} d\omega' + \int_0^\infty \frac{f''(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \right] \quad (\text{A.85})$$

$$= \int_0^\infty d\omega' \left[ \frac{1}{\omega' + \omega} + \frac{1}{\omega' - \omega} \right] f''(\omega') \quad (\text{A.86})$$

$$f'(\omega) = \frac{2P}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega' f''(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{A.87})$$

Tomando agora a segunda integral dentro das chaves na Eq. A.82

$$-\frac{\pi}{P}f''(\omega) = \int_{-\infty}^\infty \frac{f'(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' = \left[ \int_{-\infty}^0 \frac{f'(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' + \int_0^\infty \frac{f'(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \right] \quad (\text{A.88})$$

Lembrando que  $f'(\omega')$  é uma função par, ou seja, se trocarmos  $\omega'$  por  $-\omega'$ ,  $f'(-\omega') = f'(\omega')$ . A primeira integral dentro dos colchetes da Eq. A.88, devido a esta propriedade fica

$$\int_{-\infty}^0 \frac{f'(-\omega')}{-\omega' - \omega} (-d\omega') = - \int_0^\infty \frac{f'(\omega')}{\omega' + \omega} d\omega' \quad (\text{A.89})$$

Substituindo este resultado na Eq. A.83, obtemos

$$-\frac{\pi}{P}f''(\omega) = \left[ - \int_0^\infty \frac{f'(\omega')}{\omega' + \omega} d\omega' + \int_0^\infty \frac{f'(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \right] \quad (\text{A.90})$$

$$= \int_0^\infty d\omega' \left[ -\frac{1}{\omega' + \omega} + \frac{1}{\omega' - \omega} \right] f'(\omega') \quad (\text{A.91})$$

$$f''(\omega) = -\frac{2P\omega}{\pi} \int_0^\infty \frac{f'(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{A.92})$$

As integrais nas Eqs. A.87 e A.95 são as relações de Kramers-Kronig, que relacionam as partes reais e imaginárias da função  $f(\omega)$ . Com estas relações uma componente da função resposta pode ser calculada etapa por etapa se outra componente é conhecida para toda a faixa espectral. Isto é extremamente importante, uma vez que, freqüentemente, somente uma componente pode ser determinada facilmente através de um experimento. Uma técnica muito freqüente usada para encontrar a FD de um sólido é a medida da reflectância  $R(\omega)$  sobre uma faixa de freqüência larga. Supondo que o coeficiente de reflexão seja a função resposta entre as ondas incidentes e refletidas, podemos usar as

relações de Kramers-Kronig, Assim da Eq. A.21, pode ser reescrita na forma;

$$\ln r(\omega) = \frac{1}{2} \ln R(\omega) + i\theta(\omega) \quad (\text{A.93})$$

Obtemos a fase em termos da reflectância usando a Eq. A.95

$$\theta(\omega) = -\frac{\omega}{\pi} \int_0^\infty \frac{\ln R(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{A.94})$$

Fazendo uma integração por partes encontramos uma forma mais simples de ver como as frequências contribuem para o ângulo de fase

$$\theta(\omega) = -\frac{1}{2\pi} \int_0^\infty \ln \left| \frac{\omega' + \omega}{\omega' - \omega} \right| \frac{d \ln R(\omega')}{d\omega} d\omega' \quad (\text{A.95})$$

Observe que as regiões espectrais  $\omega' \gg \omega$  e  $\omega' \ll \omega$  não contribuem muito, pois a magnitude da função  $\ln \left| \frac{\omega' + \omega}{\omega' - \omega} \right|$  tende para zero nestas regiões.

## *APÊNDICE B – Teoria Clássica do Espalhamento Raman*

Para o espalhamento elástico a frequência da luz incidente é igual à da luz espalhada (este tipo de efeito não será tratado com mais profundidade aqui). Para o espalhamento inelástico as frequências da luz incidente e espalhada são diferentes. Os espectros Raman são espectros de emissões excitados por radiação monocromática nas regiões do ultravioleta (U.V: 0.2 a 0.4  $\mu m \cong 50000$  a 25000  $cm^{-1}$ ), visível(VIS: 0.4 a 0.7  $\mu m \cong 25000$  a 14300  $cm^{-1}$ ) ou infravermelho. Uma vibração molecular pode ser observada no espectro Raman se há uma modulação da polarizabilidade molecular pela vibração, ou seja:

$$\left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 \neq 0. \quad (B.1)$$

A figura 40 mostra o diagrama de níveis de energia para a absorção infravermelho, espalhamento Rayleigh e espalhamento Raman.

Para o efeito Raman, um momento de dipolo ( $\mu$ ) é induzido no sistema pelo campo elétrico ( $\mathbf{E}$ ) da radiação excitadora, assim,

$$\mu_{ind} = \alpha\mathbf{E} \quad (B.2)$$

onde  $\alpha$  é o tensor polarizabilidade,

$$\alpha = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \quad (B.3)$$

que pode usualmente se assumido com sendo simétrico. A regra de seleção para o espectro Raman são determinadas das propriedades de simetria de  $\alpha$  e das funções de ondas vibracionais.

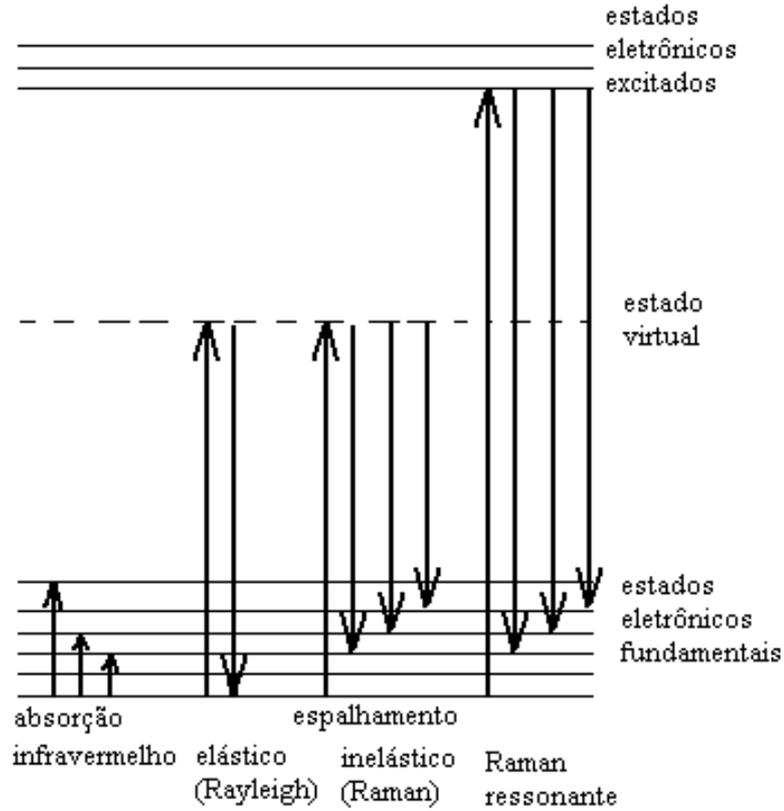


Figura 40: Diagrama de níveis de energia para a absorção infravermelha, espalhamento elástico (Rayleigh) e espalhamento Raman.

Num cristal o campo elétrico de uma onda plana e monocromática de frequência  $\nu_e$  propagando na direção  $\mathbf{K}_e$  é representada pela expressão

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}^0 e^{-2\pi i(\mathbf{K}_e \cdot \mathbf{r} - \nu_e t)} \quad (\text{B.4})$$

A frequência da radiação excitadora é escolhida geralmente estando na região visível do espectro. Assim,  $\nu_e$  é grande comparado com as frequências de alguma das vibrações do cristal. Se o cristal é essencialmente transparente na frequência excitante, seu índice de refração real é igual a  $n_e$ , e o vetor de onda é encontrado pela equação;

$$\mathbf{K}_e = \frac{n_e}{c} \nu_e \quad (\text{B.5})$$

A equação B.2 descreve então a polarização do cristal, que pode, em geral, ser função da posição instantânea dos átomos na rede. Daqui, a polarizabilidade  $\alpha$  pode ser expandida em um conjunto de coordenadas normais ( $Q_k$ ) do cristal,

$$\alpha = \alpha_0 + \sum_k \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k + \frac{1}{2} \sum_{k',k} \left( \frac{\partial^2 \alpha}{\partial Q_k \partial Q_{k'}} \right) Q_k Q_{k'} + \dots \quad (\text{B.6})$$

O termo linear em  $Q_k$  é responsável pelo espalhamento de primeira ordem, enquanto que os termos quadráticos e de ordem maior são responsáveis pelos efeitos de segunda e mais alta ordem.

Desde que, as ondas da rede são representadas por

$$Q_k = A_k e^{\pm 2\pi i(\mathbf{K}_k \cdot \mathbf{r} - \nu_k t)} \quad (\text{B.7})$$

para cada coordenada normal,  $Q_k$ , o dipolo induzido para a primeira ordem torna-se,

$$\mu' = \alpha_0 \mathbf{E}^0 e^{-2\pi i(\mathbf{K}_e \cdot \mathbf{r} - \nu_e t)} + \sum_k \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 A_k \mathbf{E}^0 e^{2\pi i[(\mathbf{K}_e \pm \mathbf{K}_k) \cdot \mathbf{r} - (\nu_e \mp \nu_k)t]} \quad (\text{B.8})$$

A luz espalhada é então de frequência  $\nu_e \mp \nu_k$  e propaga na direção dada pelo vetor de onda  $\mathbf{K}_e \pm \mathbf{K}_k$ . Quando  $\nu_k$  é uma frequência ótica da rede, o processo de espalhamento é referido como *efeito Raman*. Quando frequências acústicas estão envolvidas, é empregado o termo *espalhamento de Brillouin*. As frequência dadas por  $\nu_e \mp \nu_k$  são chamadas de frequência Stokes ( $\nu_e - \nu_k$ ) ou anti Stokes ( $\nu_e + \nu_k$ ) dependendo da escolha do sinal.

No caso geral a intensidade de uma linha Raman é proporcional à chamada eficiência de espalhamento, que pode ser dado na forma

$$S = A[\hat{e}_i^\dagger \alpha \hat{e}_e]^2, \quad (\text{B.9})$$

onde  $\hat{e}_i$  e  $\hat{e}_e$  são os vetores paralelos ao campo elétrico  $\vec{E}_i$  e  $\vec{E}_e$ , respectivamente, e  $A$  é a constante de proporcionalidade. As condições de polarizações experimentais determinam as componentes não nulas de  $\hat{e}_i$  e  $\hat{e}_e$ , enquanto que a forma de  $\alpha$  depende da classe cristalina e das espécies de simetria das vibrações que estão sendo consideradas.

## *APÊNDICE C – Publicações científicas*

- *Crystalline structure of SrAlF<sub>5</sub> investigated by vibrational spectroscopy* E. N. Silva, A. P. Ayala, J. Mendes Filho, J. Y. Gesland, and R. L. Moreira. *Journal of Physics: Condensed Matter* 16, 7511-7520 (2004).
- *Electric and dielectric properties of SrAlF<sub>5</sub> single crystals* E. N. Silva, A. P. Ayala, J. Y. Gesland, and R. L. Moreira. A ser submetido ao *Journal of Physics: Condensed Matter* (2005).
- *Vibrational spectrum and lattice dynamics of KY<sub>3</sub>F<sub>10</sub> single crystals*, E. N. Silva, A. P. Ayala, J. Y. Gesland, and R. L. Moreira. *Vibrational Spectroscopy* 37, 21-26 (2005).
- *Vibrational spectra of monazite type rare-earth orthophosphates*, E. N. Silva, A. P. Ayala, I. Guedes, C. W. A. Paschoal, R. L. Moreira, C.-K. Loong and L. A. Boatner, submetido a *Optical Materials* (2004).

## Referências

- 1 LAI, S. T.; SHAND, M. L. High-efficiency CW laser-pumped tunable alexandrite laser. *Journal of Applied Physics*, v. 54, n. 10, p. 5642–5644, 1983.
- 2 STRUVE, B.; HUBER, G. Laser performance of Cr<sup>3+</sup>-Gd(Sc,Ga) garnet. *Journal of Applied Physics*, v. 57, n. 1, p. 45–48, 1985.
- 3 V.MITYAGIN, M. et al. Media for tunable lasers based on chromium-bearing fluorides. *Bulletin of the Academy of Science of the USSR. Physical Series*, v. 54, n. 8, p. 65–71, 1990.
- 4 CHAI, B. H. T. et al. Cr-LiSr<sub>0.8</sub>Ca<sub>0.2</sub>AlF<sub>6</sub> tunable laser. *Optics Letters*, v. 17, n. 22, p. 1584–1586, 1992.
- 5 TORCHIA, G. A. et al. The luminescent quantum efficiency of Cr<sup>3+</sup> ions in Cs<sub>2</sub>NaAlF<sub>6</sub> single crystals. *Optical Materials*, v. 20, n. 4, p. 301–304, 2002.
- 6 MA, D. P.; ZHANG, J. P. Microscopic theory of pressure effects on the energy spectra of the tunable laser crystal Gd<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub>:Cr<sup>3+</sup>. *Physical Review B*, v. 68, n. 5, 2003.
- 7 SHIMAMURA, K. et al. Growth and characterization of Ce-doped LiCaAlF<sub>6</sub> single crystals. *J. Crystal Growth*, v. 197, p. 896–900, 1999.
- 8 BAYRAMIAN, A. J. et al. Ce:LiSrAlF<sub>6</sub> laser performance with antisolarant pump beam. *Journal of Luminescence*, v. 69, n. 2, p. 85–94, 1996.
- 9 RANIERI, I. et al. Crystal growth of Ce:LiLuF<sub>4</sub> for optical applications. *J. Crystal Growth*, v. 217, p. 151–156, 2000.
- 10 JENSSEN, H. P.; LAI, S. T. Tunable-laser characteristics and spectroscopic properties of SrAlF<sub>5</sub>:Cr<sup>3+</sup>. *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics*, v. 3, n. 1, p. 115–118, 1986.
- 11 LAI, S. T.; JENSSEN, H. P.; GABBE, D. Cr-doped SrAlF<sub>5</sub> tunable laser. *Journal of the Optical Society of America A-Optics Image Science and Vision*, v. 2, n. 13, p. 44–44, 1985.
- 12 DUBINSKII, M. A. et al. Spectroscopic analogy approach in selective search for new Ce<sup>3+</sup>-activated all-solid-state tunable ultraviolet laser materials. *Journal of Modern Optics*, v. 45, n. 2, p. 221–226, 1998.
- 13 RODNYI, P. A. et al. The observation of photon cascade emission in Pr<sup>3+</sup>-doped compounds under X-ray excitation. *Optics Communications*, v. 204, n. 1-6, p. 237–245, 2002.

- 14 VINK, A. P. et al. Photon cascade emission in  $\text{SrAlF}_5:\text{Pr}^{3+}$ . *Journal of Physics-Condensed Matter*, v. 14, n. 38, p. 8889–8899, 2002.
- 15 WANG, D. M. et al. Electron-paramagnetic-res of laser material  $\text{SrAlF}_5:\text{Cr}^{3+}$ . *Physica Status Solidi A-Applied Research*, v. 98, n. 1, p. K73–K77, 1986.
- 16 ANDRADE, A. A. et al. Discrimination between electronic and thermal contributions to the nonlinear refractive index of  $\text{SrAlF}_5:\text{Cr}^{3+}$ . *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics*, v. 16, n. 3, p. 395–400, 1999.
- 17 SOMMERDIJK, J. L.; BRIL, A.; JAGER, A. W. de. Two photon luminescence with ultraviolet excitation of trivalent praseodymium. *J. Lumin.*, v. 8, n. 4, p. 341–343, 1974.
- 18 PIPER, W. W.; HAM, F. S.; DELUCA, J. A. Cascade fluorescent decay in  $\text{Pr}^{3+}$ -doped fluorides: Achievement of a quantum yield greater than unity for emission of visible light. *J. Lumin.*, v. 8, n. 4, p. 344–348, 1974.
- 19 HEWES, R. A.; HOFFMAN, M.  $^4f_7$ - $^4f_7$  emission from  $\text{Eu}^{2+}$  in the system  $\text{MF}_2:\text{AlF}_3$ . *J. Lumin.*, v. 3, n. 4, p. 261–280, 1971.
- 20 HOFFMAN, M. V. Alkaline earth aluminum fluoride compounds with  $\text{Eu}^{2+}$  activation. *J. Electrochemical Society*, v. 118, n. 6, p. 933–, 1971.
- 21 MEEHAN, J.; WILSON, E. *Journal of Crystal Growth*, v. 15, p. 141–147, 1972.
- 22 KOLK, E. van der et al. Luminescence excitation study of the higher energy states of  $\text{Pr}^{3+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$  in  $\text{SrAlF}_5$ ,  $\text{CaAlF}_5$ , and  $\text{NaMgF}_3$ . *J. Appl. Phys.*, v. 95, n. 12, p. 7867–7872, 2004.
- 23 NYE, J. F. *Physical properties of crystal: their representation by tensor and matrices*. Oxford: Clarendon Press, 1957.
- 24 ABRAHAMS, S. C.; RAVEZ, J. Dielectric and related properties of fluorine-octahedra ferroelectrics. *Ferroelectrics*, v. 135, n. 1-4, p. 21–37, 1992.
- 25 RAVEZ, J. The inorganic fluoride and oxyfluoride ferroelectrics. *Journal de Physique III*, v. 7, n. 6, p. 1129–1144, 1997.
- 26 RAVEZ, J. Ferroelectricity in solid state chemistry. *Comptes Rendus de l Academie des Sciences Serie II Fascicule C-Chimie*, v. 3, n. 4, p. 267–283, 2000.
- 27 ABRAHAMS, S. C.; KURTZ, S. K.; JAMIESON, P. B. Atomic displacement relationship to curie temperature and spontaneous polarization in displacive ferroelectrics. *Physical Review*, v. 172, n. 2, p. 551–&, 1968.
- 28 ABRAHAMS, S. C. et al. Ferroelectric behavior and phase transition at 715 K in  $\text{SrAlF}_5$ . *J. Appl. Phys.*, v. 52, n. 7, p. 4740–4743, 1981.
- 29 RAVEZ, J. et al. Ferroelectric behavior and phase-transitions in the  $\text{SrAlF}_5$  family. *Ferroelectrics*, v. 38, n. 1-4, p. 773–776, 1981.
- 30 MÜHLL, R. von der; ANDERSSON, S.; GALY, J. Alkaline earth fluometallates .1. Crystal structure of  $\text{BaFeF}_5$  and  $\text{SrAlF}_5$ . *Acta Crystallographica Section B-Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, B 27, n. DEC15, p. 2345–, 1971.

- 31 CANOUE, S.; RAVEZ, J.; HAGENMULLER, P. Phase-transitions observed by means of optic measurements on monocrystals of  $\text{SrAlF}_5$  and  $\text{Pb}_3(\text{CrF}_6)_2$ . *Journal of Fluorine Chemistry*, v. 27, n. 3, p. 241–247, 1985.
- 32 KUBEL, F. The crystal structures of  $\text{SrAlF}_5$  and  $\text{Ba}_{0.43(1)}\text{Sr}_{0.57(1)}\text{AlF}_5$ . *Zeitschrift fur Anorganische und Allgemeine Chemie*, v. 624, n. 9, p. 1481–1486, 1998.
- 33 WEIL, M. et al. New alkaline earth aluminium fluorides with the formula  $(\text{M}, \text{M}')\text{AlF}_5$  ( $\text{M}, \text{M}' = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ). *Solid State Sciences*, v. 3, n. 4, p. 441–453, 2001.
- 34 ROUSSEAU, D. L.; BAUMAN, R. P.; PORTO, S. P. S. Normal mode determination in crystals. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 10, n. JAN, p. 253–290, 1981.
- 35 EICHER, S. M.; GREEDAN, J. E. Crystal structures and magnetic properties of  $\text{BaTiF}_5$  and  $\text{CaTiF}_5$ . *J. Solid State Chem.*, v. 52, n. DEC15, p. 12–21, 1984.
- 36 WEIL, M.; KUBEL, F. Single-crystal growth and classification of  $\text{EuAlF}_5$  and solid solutions  $\text{M}_{1-x}^{\text{II}}\text{Eu}_x\text{AlF}_5$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) within the structural family of tetragonal  $\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{F}_5$  compounds. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 164, n. 1, p. 150–156, 2002.
- 37 PORTO, S. P. S.; SCOTT, J. F. Raman Spectra of  $\text{CaWO}_4$ ,  $\text{SrWO}_4$ ,  $\text{CaMoO}_4$  and  $\text{SrMoO}_4$ . *Physical Review*, v. 157, n. 3, p. 716–, 1967.
- 38 BOGDANOV, S. V. Determination of the elastic and piezoelectric constants of the crystals by an acoustical method. *Acoustical physics*, v. 41, n. 5, p. 661–666, 1995.
- 39 OGI, H. et al. Acoustic spectroscopy of lithium niobate: Elastic and piezoelectric coefficients. *J. Appl. Phys.*, v. 92, n. 5, p. 2451–2456, 2002.
- 40 UVAROV, N. F.; HAIRETDINOV, E. F. Ac conductivity and anionic disorder in the solid-solutions  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ . 2. analysis and discussion of the data. *Solid State Ionics*, v. 36, n. 1-2, p. 29–37, 1989.
- 41 AHMAD, M. M.; YAMADA, K.; OKUDA, T. Fluoride ion diffusion of superionic  $\text{PbSnF}_4$  studied by nuclear magnetic resonance and impedance spectroscopy. *Journal of Physics-Condensed Matter*, v. 14, n. 30, p. 7233–7244, 2002.
- 42 LEON, C.; LUCIA, M. L.; SANTAMARIA, J. Correlated ion hopping in single-crystal yttria-stabilized zirconia. *Physical Review B*, v. 55, n. 2, p. 882–887, 1997.
- 43 WILLIAMS, G.; WATTS, D. C. Non-symmetrical dielectric relaxation behaviour arising from a simple empirical decay function. *Transactions of the Faraday Society*, v. 66, p. 80, 1970.
- 44 LEE, W. K.; LIU, J. F.; NOWICK, A. S. Limiting behavior of ac conductivity in ionically conducting crystals and glasses: A new universality. *Phys. Rev. Lett.*, v. 67, p. 1559–1561, 1991.
- 45 DIETERICH, W. Recent developments in the theory of solid electrolytes. *Solid State Ionics*, v. 40–41, p. 509–515, 1990.
- 46 MAASS J. PETERSEN, A. B. W. D. P.; ROMAN, H. E. Non-debye relaxation in structurally disordered ionic conductors - effect of coulomb interaction. *Physical Review Letters*, v. 66, n. 1, p. 52–55, 1991.

- 47 GERVAIS, F.; ECHEGUT, P. In: BLINC, R.; LEVANYUK, A. P. (Ed.). *Incommensurate phases in dielectrics*. [S.l.: s.n.], 1986. p. 337.
- 48 DELOACH, L. D. et al. Evaluation of absorption and emission properties of Yb<sup>3+</sup> doped crystals for laser applications. *IEEE J. Quantum Electron.*, v. 29, n. 4, p. 1179–1191, 1993.
- 49 DADAP, J. I. et al. Second-harmonic rayleigh scattering from a sphere of centrosymmetric material. *Phys. Rev. Lett.*, v. 83, n. 20, p. 4045–4048, 1999.
- 50 TEIXEIRA, E. et al. Vibrational spectrum of Na<sub>2</sub>ThF<sub>6</sub> single crystals. *Vib. Spectrosc.*, v. 31, n. 2, p. 159–166, 2003.
- 51 AYALA, A. P. et al. Single-crystal structure determination and infrared reflectivity study of the Li<sub>2</sub>CaHfF<sub>8</sub> scheelite. *J. Phys: Condens. Matter*, v. 22, n. 20, p. 5485–5495, 2002.
- 52 RIGHI, A.; MOREIRA, R. L. *private communication*, 2004.
- 53 BRUNTON, G. Crystal structure of LiUF<sub>5</sub>. *Acta Crystallogr.*, v. 21, p. 814–817, 1966.
- 54 KOEHLER, J. SmAlF<sub>5</sub> - a new samarium(ii) fluoroaluminate with Al<sub>2</sub>F<sub>10</sub> bioctahedra and [AlF<sub>2/2</sub>F<sub>4/1</sub>] chains. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, v. 619, n. 7-8, p. 181–188, 1993.
- 55 KOEHLER, J. Syntheses and structures of novel complex Yb(ii) fluorides: YbBeF<sub>4</sub>, YbAlF<sub>5</sub> and LiYbAlF<sub>6</sub>. *Solid State Sci.*, v. 1, n. 7-8, p. 545–553, 1999.
- 56 REITZ, J. R.; MILFORD, F. J.; CHRISTY, R. W. *Foundations of Electromagnetic Theory*. 4th. ed. [S.l.]: Addison-Wesley, 1993.
- 57 KITTEL, C. *Introduction to Solid State Physics*. 7th. ed. [S.l.]: Wiley, 1995.
- 58 KUZMANY, H. *Solid-State Spectroscopy: An Introduction*. 1st. ed. Austria: Springer, 1940.