



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

CÁSSIO CÉSAR SILVA SOARES

**ESPECTROSCOPIA RAMAN COM PRESSÃO E BAIXAS TEMPERATURAS EM
CRISTAIS DE CS_2CuCl_4**

FORTALEZA

2022

CÁSSIO CÉSAR SILVA SOARES

ESPECTROSCOPIA RAMAN COM PRESSÃO E BAIXAS TEMPERATURAS EM
CRISTAIS DE CS_2CUCL_4

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Física. Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Carlos William de Araújo Paschoal.

FORTALEZA
2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- S653e Soares, Cássio César Silva.
Espectroscopia Raman com pressão e baixas temperaturas em cristais de CsCuCl₄ / Cássio César Silva Soares. – 2022.
38 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, 2022.
Orientação: Prof. Dr. Carlos William de Araújo Paschoal.
1. Tetraclorocuprato de Césio. 2. Espectroscopia Raman. 3. Materiais antiferromagnéticos. I. Título.
CDD 530
-

CÁSSIO CÉSAR SILVA SOARES

ESPECTROSCOPIA RAMAN COM PRESSÃO E BAIXAS TEMPERATURAS EM
CRISTAIS DE CS_2CUCL_4

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Física. Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

Aprovada em 21/02/2022.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Carlos William de Araujo Paschoal (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Alejandro Pedro Ayala
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Waldeci Paraguassu
Universidade Federal do Pará (UFPA)

Aos meus queridos pais e à todas as pessoas
que amo e formaram o ser que sou hoje.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço à todas as pessoas da minha família e em especial aos meus pais Fernando e Vinólia pela criação maravilhosa e ensinamentos de vida que me deram, de modo que construíram o ser humano que sou hoje, e por sempre acreditarem e me incentivarem nas decisões que tomo.

Em seguida, gostaria de agradecer meu orientador Carlos William, por durante toda minha graduação e mestrado ter confiado em mim como seu orientando e me dado a oportunidade de aprender ensinamentos dos quais nunca esquecerei e serei eternamente grato. Gostaria também de agradecer alguns outros mestres como Saulo, Rosa, Carmona, Paschoal, Juan e Odair que, durante minha vida acadêmica até então, compartilharam comigo não só conhecimentos, mas também lições de vida, mesmo que indiretamente, das quais nunca esquecerei.

Por conseguinte, gostaria de agradecer à incrível quantidade de pessoas incríveis que pude conhecer ao longo da minha trajetória acadêmica em Física e que tiveram impacto essencial na minha vida profissional e pessoal: à minha amada Brena, minha parceira, namorada, amiga e tudo da vida, que sempre me apoiou e me deu forças de todas as maneiras possíveis para continuar nos momentos mais difíceis da minha caminhada profissional; aos meus ex-companheiros de laboratório Wiliam e Jessé, pelas várias risadas e momentos únicos no local de trabalho; aos meus amigos Brehmer, Germano e Igor, pelas boas lembranças jogando cartas no começo da graduação e pela amizade incrível; aos grandes Afonso, Victor, Rômulo, Ednaldo e Bárbara, pelos momentos de descontração durante o mestrado, onde cada um se ajudou da maneira que podia; aos meus colegas de apartamento Higor e Cego, por toda a força e risadas durante o fim do mestrado; e a todas as outras pessoas não mencionadas que fizeram parte desta conquista da minha vida. Meus mais sinceros muito obrigado!

Por fim, o presente trabalho foi realizado com o apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), no qual gostaria de agradecê-lo pelo suporte financeiro através da manutenção da bolsa de fomento (bolsita de mestrado GM). Também agradeço à Universidade Federal do Ceará (UFC) e ao departamento de Física desta instituição

por todo alicerce acadêmico prestado para com a minha pessoa.

“Se dedique àquilo que mais lhe interessa
da maneira mais indisciplinada,
irreverente e original possível.”
(FEYNMAN, 1945, p. 1)

RESUMO

O tetraclorocuprato de Césio, Cs_2CuCl_4 , é um semicondutor de largo *band gap* com forma estrutural ortorrômbica (grupo espacial *Pnma*) e que vem sendo amplamente investigado pelos fenômenos que se apresentam à baixas temperaturas como, principalmente, o surgimento de uma fase spin-líquida e transição antiferromagnética devido à interações Dzyaloshinsky-Moriya (DM). Embora o conhecimento das propriedades elétricas e magnéticas em baixas temperaturas do Cs_2CuCl_4 seja uma rica fonte para a física do material, o estabelecimento de correlações entre a estrutura e as propriedades vibracionais é uma informação importante, sobretudo quando se trata de aplicações. Neste contexto, este trabalho consistiu na síntese, caracterização e análise das propriedades vibracionais por meio de espectroscopia Raman do composto Cs_2CuCl_4 em função da temperatura e pressão hidrostática. Os resultados confirmaram a estrutura ortorrômbica no grupo espacial *Pnma* já conhecida e foram encontrados 22 modos ativos no Raman a temperatura de 12 K, sem indícios aparentes de transição de fase. Finalmente, investigações sob pressão hidrostática revelaram possíveis transições de fase além daquela já reportada.

Palavras-chave: tetraclorocuprato de Césio; espectroscopia Raman; materiais antiferromagnéticos.

ABSTRACT

The Cesium tetrachlorocuprate, Cs_2CuCl_4 is a wide band gap semiconductor, with an orthorhombic structural shape (space group $Pnma$) and has been widely investigated for the phenomena that occur at low temperatures, such as, mainly, the emergence of a spin-liquid phase and antiferromagnetic transition due to Dzyaloshinsky-Moriya (DM) interactions. Although the knowledge of the electrical and magnetic properties at low temperatures of Cs_2CuCl_4 is a rich source for the physics of the material, the establishment of correlations between the structure and the vibrational properties is an important information, especially when it comes to of applications. In this context, this work consisted of the synthesis, characterization and analysis of vibrational properties by means of Raman spectroscopy of the compound Cs_2CuCl_4 as a function of temperature and hydrostatic pressure. The results confirmed the known orthorhombic structure in the $Pnma$ space group and 22 active modes were found in Raman at a temperature of 12 K, with no apparent evidence of phase transition. Finally, investigations under hydrostatic pressure reveal possible phase transitions beyond that already reported.

Keywords: Cesium tetrachlorocuprate; Raman spectroscopy; antiferromagnetic materials.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Composto ortorrômbico de Cs_2CuCl_4 . Observe os cátions de Cs^+ e os tetraedros de $[\text{CuCl}_4]^{2-}$	14
Figura 2 – Diagrama de fase do Cs_2CuCl_4 em função da temperatura e de um campo magnético externo H paralelo ao eixo cristalográfico a . Na imagem, são mostradas as fases paramagnética, ferromagnética, spin-líquida (<i>spin-liquid</i>) e ordem antiferromagnética 3D de longo alcance (3D AFM LRO, abreviação em inglês)	15
Figura 3 – (a) <i>Band gap</i> em função da pressão nas fases Pnma e de altas pressões (<i>HP phase</i>). (b) Piezocromismo do Cs_2CuCl_4 ao longo da mudança de pressão.	16
Figura 4 – (a) Dependência da pressão no espectro Raman do Cs_2CuCl_4 . (b) Variação das frequências do fônons com pressão.	16
Figura 5 – Representação da difração de raios X em uma rede periódica. Os máximos de difração indicam as interferências construtivas entre os feixes espalhados em diferentes planos atômicos.	19
Figura 6 – Exemplo esquemático sobre o efeito Raman. (a) A radiação eletromagnética incide sobre o material, levando a um espalhamento elástico (fóton com energia $\hbar\omega_i$ saindo da amostra) ou inelástico (fóton com energia $\hbar\omega_i \pm \hbar\omega_f$ espalhado pela amostra). (b) Níveis de energia para os espalhamentos Stokes, Rayleigh e anti-Stokes. (c) Espectro típico obtido para cada um dos 3 espalhamentos.	20
Figura 7 – (a) Estrutura cristalina do Cs_2CuCl_4 . (b) Tetraedros de $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ arranjados em camadas dispostas no plano a-b. (c) Sítios magnéticos e acoplamentos de trocas de caminhos no plano b-c.	25
Figura 8 – Modos Raman ativos do Cs_2CuCl_4	25
Figura 9 – Regras de seleção de polarização para o composto Cs_2CuCl_4	26
Figura 10 – Espectro Raman do Cs_2CuCl_4 em função da temperatura.	27
Figura 11 – Dependência com a temperatura de cada banda de fônon medida no intervalo de 60 cm^{-1} até 400 cm^{-1}	29
Figura 12 – (a) Ajustes lorentzianos do espectro Raman em 290 K e (b) imagem ampliada da região rachurada em azul para melhor visualização dos modos ν_{11} e ν_{13}	30

Figura 13 –Frequências experimentais do modo ν_{20} em função da temperatura. A linha sólida corresponde ao ajuste experimental da harmonicidade da equação para $\Omega(T)$	31
Figura 14 –Espectro Raman do Cs_2CuCl_4 em função da pressão em duas regiões: (a) de 10 cm^{-1} à 110 cm^{-1} e (b) de 110 cm^{-1} à 350 cm^{-1}	32
Figura 15 –Dependência com a pressão da posição dos fônons (a) para os primeiros que aparecem no espectro e (b) para os 3 últimos. As linhas retas são guia para os olhos.	33
Figura 16 –Observação da transição para a fase de altas pressões (HP <i>phase</i>) do Cs_2CuCl_4 entre as pressões de 3,0 GPa e 5,3 GPa.	34
Figura 17 –Comparação entre o menor valor de pressão na subida (acrécimo de pressão nas medidas, <i>up</i> na figura) e o menor valor de pressão na descida (redução do valor da pressão, <i>down</i> na imagem)	35

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Dados estruturais da amostra de Cs_2CuCl_4	24
Tabela 2 – Modos Raman medidos para as temperaturas de 290 K e 12 K e designação (<i>Assignment</i>) das simetrias.	28
Tabela 3 – Modos Raman observados para as pressões de 0,066 GPa e 3,0 GPa.	34

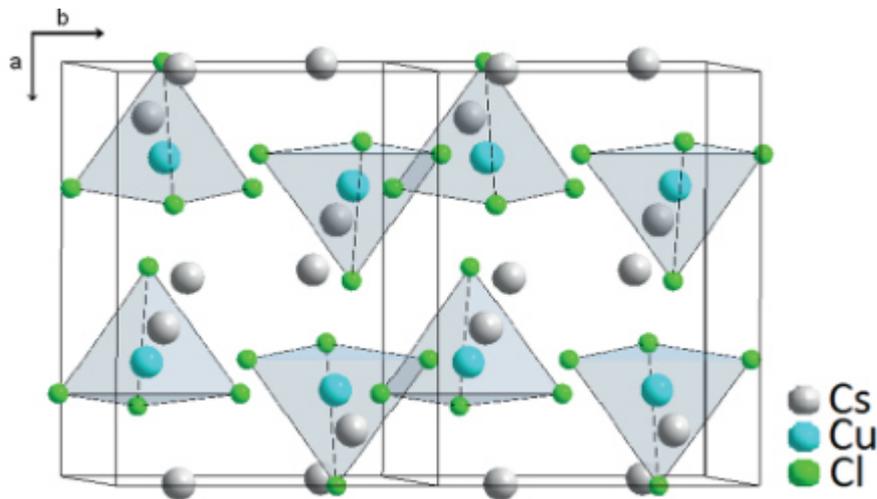
SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	ASPECTOS TEÓRICOS	18
2.1	Difração de Raios X (DRX)	18
2.2	Espalhamento e espectroscopia Raman	19
3	MÉTODOS EXPERIMENTAIS	22
3.1	Síntese do Cs₂CuCl₄	22
3.2	Caracterização da estrutura cristalina	22
3.3	Espectroscopia Raman em função da temperatura	22
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
4.1	Resultados do DRX	24
4.2	Resultados do Raman em função da temperatura	25
4.3	Resultados do Raman em função da pressão	31
5	CONCLUSÕES FINAIS E PERSPECTIVAS	36
	REFERÊNCIAS	37

1 INTRODUÇÃO

O tetraclorocuprato de Césio, Cs_2CuCl_4 , é um composto que pertence à família das substâncias do tipo A_2BX_4 que consiste em tetraedros $[\text{BX}_4]^{2-}$ separados por cátions A^+ . Compostos deste tipo tendem a apresentar transições de fase interessantes entre as quais estão as de ordenamento magnético (antiferromagnética), ferroelétricas e ferroelásticas, com propriedades bastantes interessantes que possibilitam a aplicação em semicondutores de largo *band gap* [1, 2]. Em condições ambientes, o Cs_2CuCl_4 cristaliza-se em uma estrutura ortorrômbica pertencente ao grupo espacial $Pnma$ como mostrado na Figura 1 e tem uma transição de fase estrutural reportada em altas pressões [2].

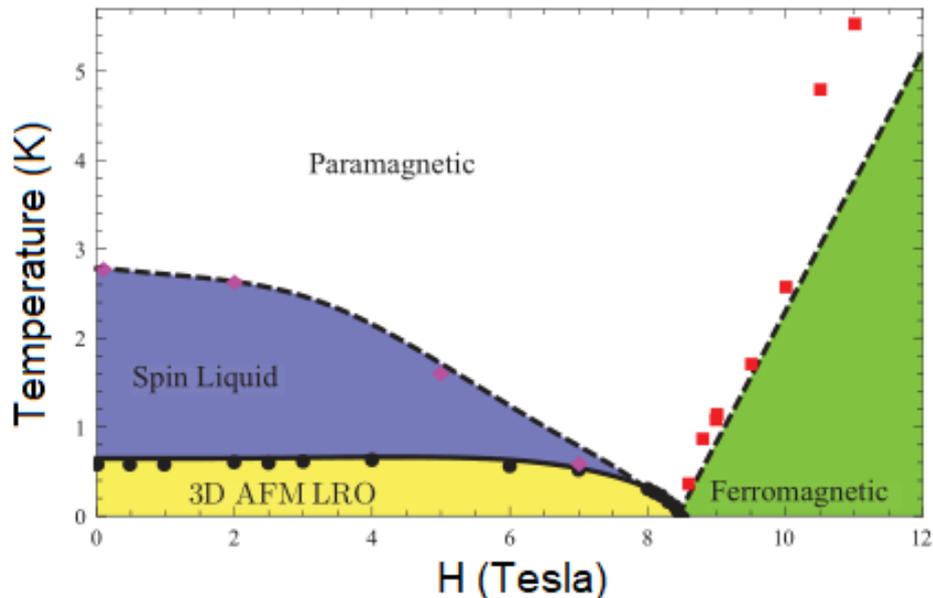
Figura 1 – Composto ortorrômbico de Cs_2CuCl_4 . Observe os cátions de Cs^+ e os tetraedros de $[\text{CuCl}_4]^{2-}$.



Fonte: adaptada da referência [3].

Este composto vem atraindo bastante atenção devido sua transição antiferromagnética triangular frustada de spin 1/2 em baixas temperaturas [4]. Neste regime, foram encontrados fortes dependências das propriedades e em especial quando em baixas dimensões (2D), o material apresenta fenômenos ainda pouco explorados como observação de spinons (quasi-partículas de spin 1/2) [5] e o surgimento de uma fase spin-líquida por volta de 0,6 K [6, 7], sendo um dos primeiros fortes candidatos à observação experimental deste último fenômeno que já vem avançado em sua teoria por muito tempo, mas de pouca visibilidade em questão de compostos que apresentassem tal efeito. O diagrama de fases mostrado na Figura 2 resume as possíveis fases do Cs_2CuCl_4 em função da temperatura e de um campo magnético H aplicado paralelo ao eixo a da estrutura.

Figura 2 – Diagrama de fase do Cs_2CuCl_4 em função da temperatura e de um campo magnético externo H paralelo ao eixo cristalográfico a . Na imagem, são mostradas as fases paramagnética, ferromagnética, spin-líquida (*spin-liquid*) e ordem antiferromagnética 3D de longo alcance (3D AFM LRO, abreviação em inglês)



Fonte: adaptada da referência [8]

O composto também foi reportado apresentar um forte piezocromismo. Sua coloração muda entre os tons amarelo, laranja e preto de acordo com a pressão aplicada sobre o mesmo. Tal fenômeno está fortemente ligado à distorção do tetraedro de $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ devido à pressão sobre o mesmo. A Figura 3 mostra um gráfico de *band gap* dos portadores de carga do composto em função da pressão [2]. Tal *gap* direto que é mostrado na figura pode, também, levar a um indicativo de que o Cs_2CuCl_4 tenha luminescência na faixa de pressão aferida no gráfico.

A transição de fase estrutural de primeira ordem obtida com pressão vem sido reportada e conhecida no composto em questão [2, 9]. Ela ocorre na região entre 4 GPa e 6 GPa. De acordo com as resoluções de espectros já obtidos nesta fase de altas pressões, acredita-se fortemente que o composto amorfiza, apesar de ainda haverem contribuições aos picos do espectro na fase amorfizada referentes aos íons de Cu^{2+} e suas mudanças de coordenação [2]. A Figura 4 mostra a mudança do espectro Raman medido sobre uma amostra do composto sob pressão.

Figura 3 – (a) *Band gap* em função da pressão nas fases *Pnma* e de altas pressões (*HP phase*). (b) Piezocromismo do Cs_2CuCl_4 ao longo da mudança de pressão.

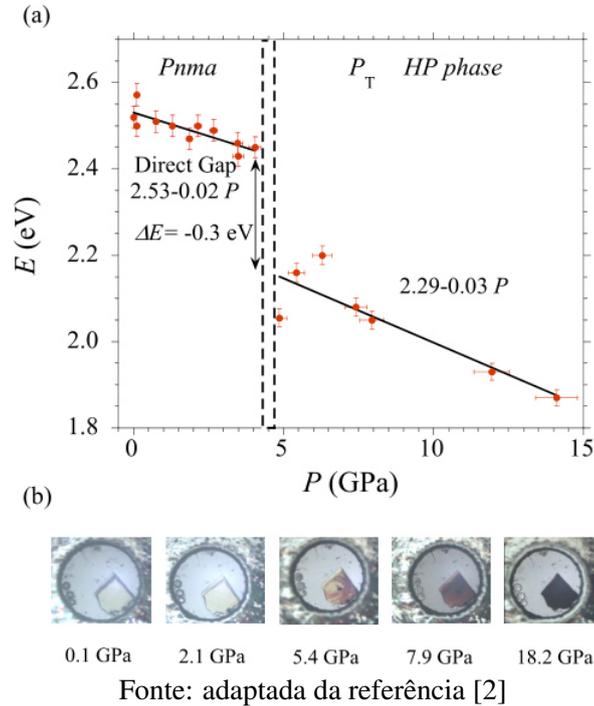
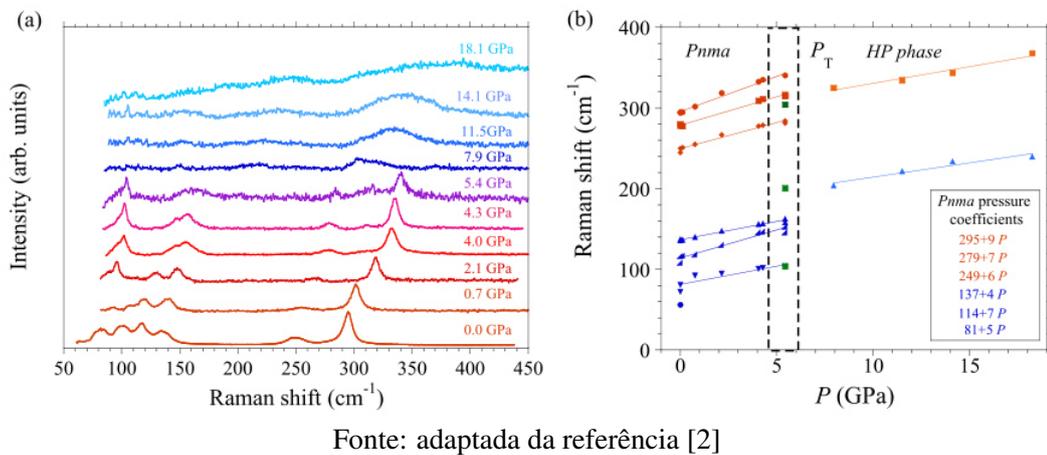


Figura 4 – (a) Dependência da pressão no espectro Raman do Cs_2CuCl_4 . (b) Variação das frequências dos fônons com pressão.



Apesar do conhecimento das propriedades do Cs_2CuCl_4 à baixas temperaturas já esteja se consolidando possibilitando uma rica fonte para a física do estado sólido, ainda há poucos estudos sobre a correlação entre a estrutura e as propriedades vibracionais em função da temperatura e pressão hidrostática que forneçam uma conexão entre as fases de alta e baixa temperatura, sobretudo sobre a contribuição e o comportamento do tetraedro $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ que tem fator crucial no antiferromagnetismo do composto. Assim, neste trabalho investigamos as propriedades vibracionais do Cs_2CuCl_4 em função da temperatura e pressão hidrostática. Assim, no que segue, essa dissertação está dividida da seguinte forma: no capítulo 2 discorro

suncitamente sobre as duas principais técnicas empregadas neste trabalho, a difração de raios X e a espectroscopia Raman; no capítulo 3 discuto as montagens experimentais, assim como a síntese do material; No capítulo 4 apresento os resultados obtidos e, finalmente, no capítulo 5 são apresentadas as conclusões e perspectivas para esse trabalho.

2 ASPECTOS TEÓRICOS

2.1 Difração de Raios X (DRX)

Uma vez que o comprimento de onda λ dos raios X são da ordem das distâncias interatômicas em um sólido cristalino, a técnica de difração de raios X (DRX) é um recurso bastante utilizado para a caracterização estrutural e química de sólidos. O raio X funciona como uma precisa sonda eletromagnética permitindo que a estrutura cristalina dos sólidos (arranjo espacial dos átomos) seja determinada.

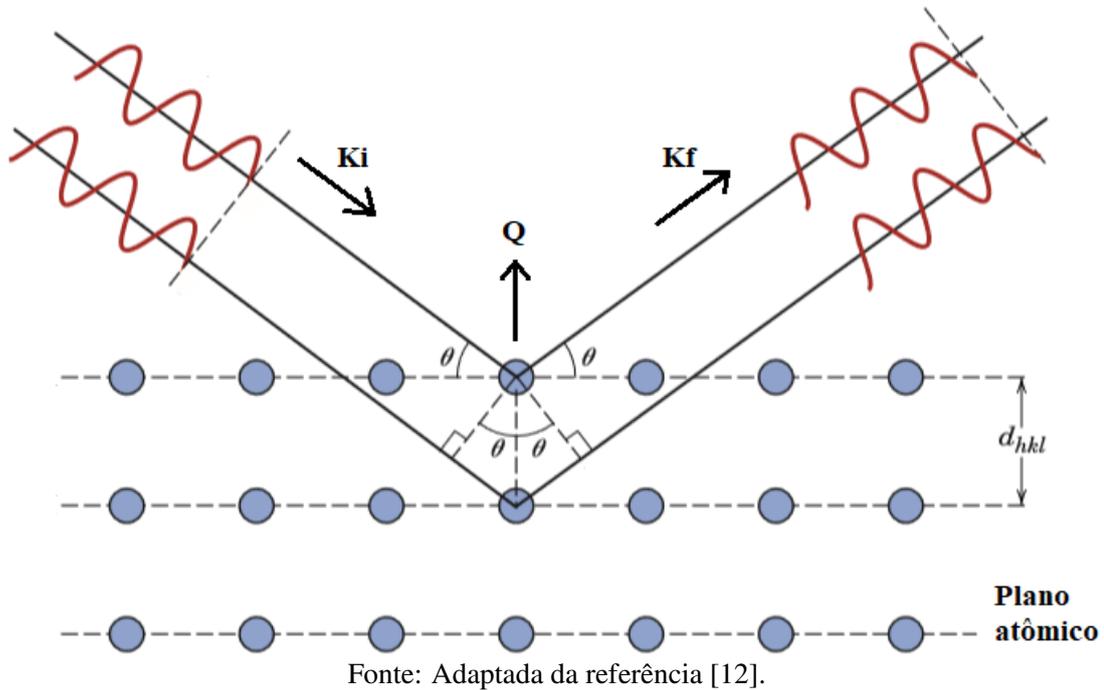
De acordo com a teoria de von Laue para a propagação de raios X em um material cristalino, quando um feixe de raios X incide sobre um cristal, parte dessa radiação é espalhada em todas as direções pelas portadoras de carga dentro da amostra. O feixe incidente é determinado pelo vetor de onda incidente, representado por \vec{K}_i , que dá sua direção e tem magnitude igual a $2\pi/\lambda$. Dada uma direção de espalhamento \vec{K}_f , a diferença entre os vetores $\vec{K}_f - \vec{K}_i$ é chamada de vetor de espalhamento \vec{Q} . A condição de interferência construtiva de Laue é satisfeita quando $\vec{K}_f - \vec{K}_i$ é um vetor de translação da rede recíproca. Os planos atômicos presentes nos cristais sondados na difração de raios X são perpendiculares ao vetor espalhamento \vec{Q} [10]. A análise do espalhamento elástico de ondas em uma rede periódica permite chegar ao principal resultado da formulação de von Laue: $\vec{Q} = \vec{G}$, onde \vec{G} é um ponto da rede recíproca. Esta formulação é equivalente a formulação de Bragg:

$$2d_{hkl}\text{sen}(\theta) = m\lambda, \quad (2.1)$$

pois o módulo do vetor da rede recíproca pode ser escrito como $|\vec{G}| = G = 2m\pi/d_{hkl}$.

De acordo como esquema mostrado na Figura 5, na formulação de Bragg, para que haja interferência construtiva dos raios X espalhados, o dobro do produto da distância entre dois planos atômicos consecutivos d_{hkl} com o seno do ângulo entre \vec{K}_i e os planos atômicos deve ser igual à um múltiplo inteiro do comprimento de onda λ dos raios X [11]. Em medidas experimentais, a varredura em geometria $\theta - 2\theta$ é utilizada como método para análises estruturais. Nessa geometria, também conhecida como Bragg-Brettano, o ângulo de incidência é definido entre a amostra e a fonte de raios X. O ângulo 2θ por sua vez, é medido entre o detector e o feixe de incidência. O detector percorre o espaço recíproco sendo observado máximos de difração quando a condição de interferência construtiva é satisfeita.

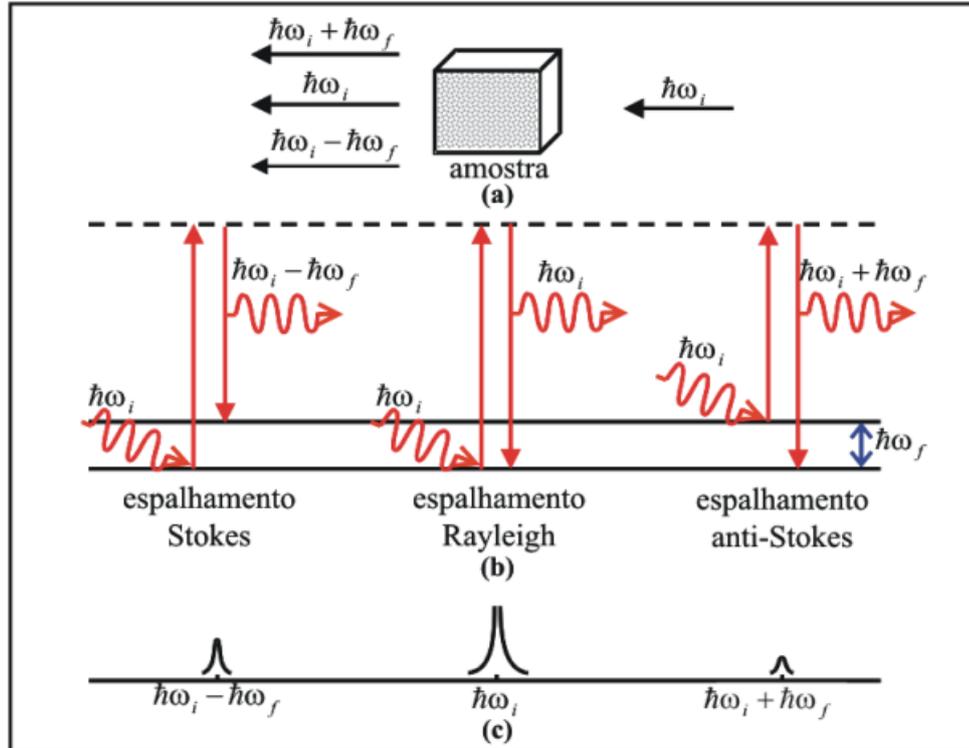
Figura 5 – Representação da difração de raios X em uma rede periódica. Os máximos de difração indicam as interferências construtivas entre os feixes espalhados em diferentes planos atômicos.



2.2 Espalhamento e espectroscopia Raman

O espalhamento Raman foi um fenômeno primeiramente observado em 1928 por C. V. Raman e K. S. Krishnan que consiste em um espalhamento inelástico, proveniente das moléculas de um material, de uma radiação eletromagnética monocromática de frequência angular ω_i incidente sobre o mesmo [13]. A maioria dos fótons da radiação que incide na amostra do material são espalhados elasticamente, levando o nome dessa dispersão de espalhamento Rayleigh. Porém, uma parcela dos fótons convém de serem radiados em outra frequência angular ω_s diferente daquela original a qual o material foi exposto, de modo que a troca de energia ocorre envolvendo uma excitação de um modo vibracional das moléculas do material (em sólidos, frequência do fônon) em questão com energia igual a $\hbar\omega_f$. Se os fótons espalhados tem energia menor do que os incidentes, o espalhamento é chamado de Stokes. Caso ocorra o contrário, nomeia-se o espalhamento como anti-Stokes [14]. A Figura 6 representa esquematicamente os 3 espalhamentos comentados.

Figura 6: Exemplo esquemático sobre o efeito Raman. (a) A radiação eletromagnética incide sobre o material, levando a um espalhamento elástico (fóton com energia $\hbar\omega_i$ saindo da amostra) ou inelástico (fóton com energia $\hbar\omega_i \pm \hbar\omega_f$ espalhado pela amostra). (b) Níveis de energia para os espalhamentos Stokes, Rayleigh e anti-Stokes. (c) Espectro típico obtido para cada um dos 3 espalhamentos.



Fonte: Adaptado da referência [15].

Do modelo clássico [16], pode-se investigar o espalhamento Raman através do momento de dipolo induzido \vec{p} nos átomos do material no qual é incidido a radiação eletromagnética de campo elétrico $\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega_i t)$, de modo que

$$\vec{p} = \alpha \vec{E} = \alpha \vec{E}_0 \cos(\omega_i t), \quad (2.2)$$

em que α é a polarizabilidade atômica do meio material [17]. Como o efeito Raman leva em consideração as vibrações, para que α seja ativo no Raman faz-se necessária que a mesma tenha uma dependência da posição relativa dos núcleos q à posição de equilíbrio q_{eq} dos mesmos. Assim, expandindo α até primeira ordem em torno da posição de equilíbrio, tem-se que

$$\alpha \approx \alpha_0 + (q - q_{eq}) \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_{q=q_{eq}}, \quad (2.3)$$

com α_0 correspondendo à separação internuclear de equilíbrio. Como a frequência de vibração do átomo e seu núcleo é aquela correspondente aos fônons, então podemos escrever como uma boa suposição que $q - q_{eq} = q_0 \cos(\omega_f t)$, com q_0 sendo a máxima separação em

relação à q_{eq} . Desse modo, pode-se escrever \vec{p} como

$$\vec{p} \approx \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(\omega_i t) + q_0 \vec{E}_0 \cos(\omega_f t) \cos(\omega_i t) \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_{q=q_{eq}}. \quad (2.4)$$

Utilizando a identidade trigonométrica $\cos(x)\cos(y) = [\cos(x+y) + \cos(x-y)]/2$:

$$\vec{p} \approx \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(\omega_i t) + \frac{q_0 \vec{E}_0}{2} \cos((\omega_i + \omega_f)t) \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_{q=q_{eq}} + \frac{q_0 \vec{E}_0}{2} \cos((\omega_i - \omega_f)t) \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_{q=q_{eq}}. \quad (2.5)$$

O primeiro termo da Equação 2.5 refere-se ao espalhamento Rayleigh. Considerando que há uma dependência entre α e q , então supõe-se que $\frac{\partial \alpha}{\partial q} \neq 0$, de modo que a segunda parcela e a terceira parcela da Equação 2.5 referem-se aos espalhamentos anti-Stokes e Stokes, respectivamente.

A espectroscopia Raman utiliza o espalhamento Raman para determinar os modos vibracionais das moléculas. No caso de sólidos, os modos vibracionais dos fônons do mesmo podem ser observados. Uma análise precisa do comportamento dos fônons de um sólido, quando submetidos à espectroscopia Raman variante com pressão e/ou temperatura pode ser usada para prováveis indicações sobre o comportamento de um composto, como por exemplo a presença de uma transição de fase, de um amorfismo, das orientações cristalográficas da amostra do composto em análise, entre outras características. É uma técnica amplamente usada para caracterizações de compostos.

3 MÉTODOS EXPERIMENTAIS

3.1 Síntese do Cs_2CuCl_4

Cristais de Cs_2CuCl_4 de morfologia prismática na cor vermelho-escuro foram obtidos utilizando o método inverso de recristalização de solvente. Nesta síntese, CsCl e CuCl_2 foram dissolvidos em quantidades estequiométricas [2:1] em DMF:DMSO:água desionizada (18.6 M Ω cm, Milli-Q®, Millipore) na relação 4:1:1 e foi agitada por 4 horas à 60 °C. Depois da dissolução, a mistura foi gotejada em uma solução de metanol até a precipitação de um pó e que a dissolução parasse. A solução saturada foi separada e colocada em um béquer contendo 5 ml de metanol, sendo selado em seguida por um filme de parafina com pequenos furos. O bequer selado então foi colocado em um béquer maior, em uma atmosfera anti-solvente de arejamento contendo metanol. O conjunto final também foi selado com filme de parafina e deixado por dois dias à temperatura ambiente. No final, obtemos cristais de Cs_2CuCl_4 no fundo do béquer que foram coletados e limpos com DMSO e metanol.

3.2 Caracterização da estrutura cristalina

Medidas de difração de Raios-X de monocristal foram coletadas para diferentes temperaturas em um difratômetro de raios-X Bruker D8 Venture equipado com um detector Photon II Kappa e usando radiação Cu K ($\lambda = 1,5403 \text{ \AA}$). Os cristais foram escolhidos e montados em um MiTeGen MicroMount usando imersão em óleo. Foram resfriados à diferentes taxas usando um fluxo frio de gás de nitrogênio de um cooler Oxford Cryosystems. Os dados foram coletados e integrados usando o software APEX II. A redução dos dados e o refinamento global usaram o pacote do software Bruker SAINT. As estruturas foram resolvidas por métodos diretos usando o SHELXT e refinadas pelo métodos de mínimos quadrados no SHELXL incluído no Olex2. As ilustrações cristalográficas foram preparadas nos softwares MERCURY e VESTA.

3.3 Espectroscopia Raman em função da temperatura

Os espectros Raman polarizados obtidos a baixas temperaturas foram coletados usando um espectrômetro T64000 Jobin-Yvon equipado com um microscópio Olympus um CCD LN₂-cooled para detectar a luz espalhada. Os espectros foram excitados com um laser de íons de Argônio ($\lambda = 514 \text{ nm}$). As fendas do espectrômetro foram ajustadas para dar uma resolução espectral melhor do que 2 cm^{-1} . Todas as medidas foram realizadas utilizando uma lente plano-acromático de longa distância (20,00X0,35X20,50 mm). Os espectros dependente da temperatura foram obtidos mantendo a amostra em vácuo dentro de um criostato com Hélio

comprimido. A temperatura foi controlada por um controlador Lakeshore 330 que manteve a precisão por volta de 2 K. Para a polarização dos espectros, usamos um polarizador na entrada do espectrômetro, selecionando luz espalhada paralela e perpendicular à polarização do laser. Cada espectro Raman foi deconvoluído em uma soma de funções Lorentzianas, respectivamente, utilizando o software Fityk.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Resultados do DRX

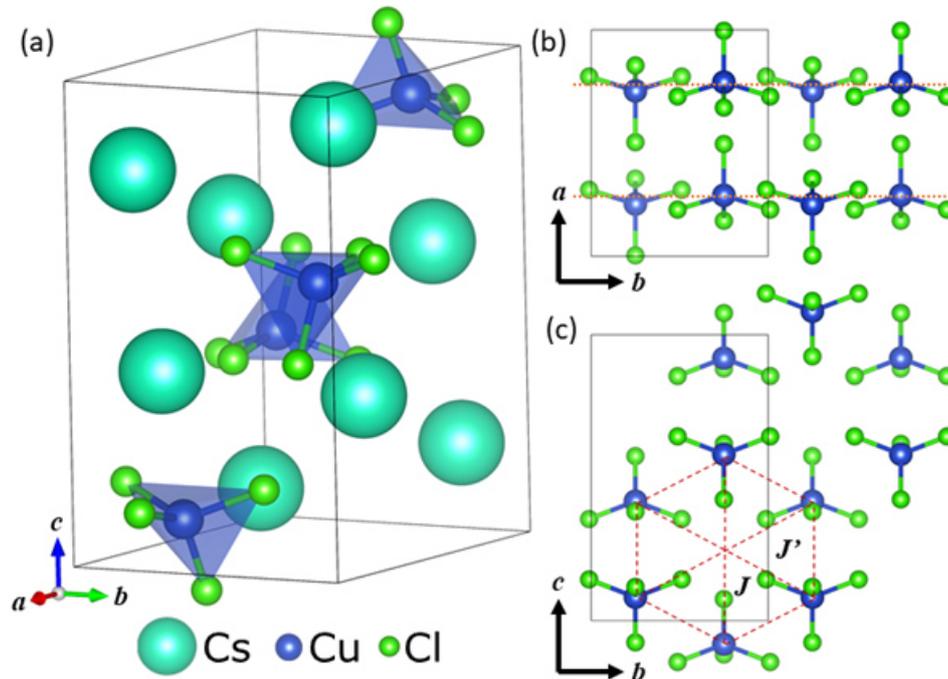
Nosso experimento de difração de Raios-X em monocristal a temperatura ambiente confirmou a estrutura cristalina e composição química da amostra de Cs_2CuCl_4 . O composto cristaliza-se em um sistema ortorrômbico com parâmetros de rede $a = 9,7805(7) \text{ \AA}$, $b = 7,6256(6) \text{ \AA}$, e $c = 12,4266(10) \text{ \AA}$, volume $V = 926,80(12) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$ e grupo espacial $Pnma$, estando esses resultados em boa concordância com investigações prévias [18, 19]. Os dados cristalinos são mostrados na Tabela 1. A ocupação de todos os sítios nesta tabela é 1 (unitária), portanto não mostrada na tabela.

Tabela 1 – Dados estruturais da amostra de Cs_2CuCl_4 .

Parâmetros de rede						
a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	
9.78050	7.62560	12.42660	90.0000	90.0000	90.0000	
Volume da célula unitária $V = 926.802984 \text{ (Å}^3\text{)}$						
Número	Átomo	Sítio	Simetria	Coordenadas fracionárias		
				x	y	z
1	(Cs) Cs1	4c	.m.	0.49457	0.25000	0.67507
2	(Cs) Cs2	4c	.m.	0.13364	0.75000	0.60302
3	(Cu) Cu1	4c	.m.	0.73069	0.75000	0.58201
4	(Cl) Cl3	4c	.m.	0.50380	0.75000	0.61840
5	(Cl) Cl2	8d	1	0.79390	0.48840	0.64448
6	(Cl) Cl1	4c	.m.	0.84310	0.75000	0.42428

A estrutura cristalina do composto é mostrada na Figura 7(a). O material consiste de tetraedros de $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ isolados arranjados em camadas dispostas no plano a-b (Figura 7(b)) separados pelos íons de Cs que ocupam os espaços vazios definidos pelas possíveis ligações entre os tetraedros. Na Figura 7(c) é mostrada uma representação esquemática no plano b-c dos sítios magnéticos e os acoplamentos de trocas (*exchange paths couplings*) a partir de uma rede triangular anisotrópica bidimensional: ligações fortes J (paralelas ao eixo b) e ligações frustados do tipo zig-zag J' [20, 21].

Figura 7 – (a) Estrutura cristalina do Cs_2CuCl_4 . (b) Tetraedros de $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ arranjados em camadas dispostas no plano a-b. (c) Sítios magnéticos e acoplamentos de trocas de caminhos no plano b-c.



4.2 Resultados do Raman em função da temperatura

De acordo com a ocupação de sítios dada na Tabela 1, com base na teoria de grupos, são permitidos 42 modos ativos no Raman, cujas simetrias são dadas na Figura 8. A medida Raman foi feita polarizada na direção XX, e as regras de seleção são mostradas na Figura 9.

Figura 8 – Modos Raman ativos do Cs_2CuCl_4 .

WP	A_g	A_u	B_{1g}	B_{1u}	B_{2g}	B_{2u}	B_{3g}	B_{3u}
8d	3	.	3	.	3	.	3	.
4c	2	.	1	.	2	.	1	.

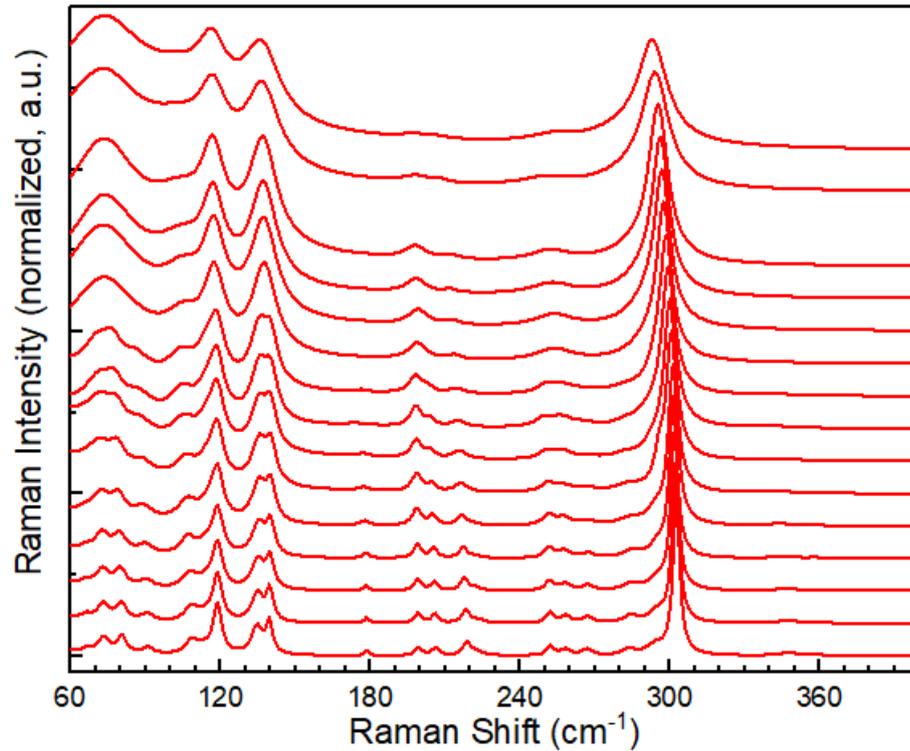
Raman active modes: $13A_g + 8B_{1g} + 13B_{2g} + 8B_{3g}$

Figura 9 – Regras de seleção de polarização para o composto Cs_2CuCl_4 .

	A_g	B_{1g}	B_{2g}	B_{3g}
$-X(YY)X$	x	-	-	-
$-X(YZ)X$	-	-	-	x
$-X(ZZ)X$	x	-	-	-
$-Y(XX)Y$	x	-	-	-
$-Y(XZ)Y$	-	-	x	-
$-Y(ZZ)Y$	x	-	-	-
$-Z(XX)Z$	x	-	-	-
$-Z(XY)Z$	-	x	-	-
$-Z(YY)Z$	x	-	-	-

Inicialmente, pretendíamos realizar uma medida polarizada, mais precisamente na polarização $-Z(XX)Z$. Entretanto, constatamos que independente de como seleccionássemos a polarização, o espectro Raman praticamente não se alterava. Assim, assumimos que medimos uma direção que observava uma mistura de modos nas diversas simetrias. Os espectros Raman em função da temperatura nos intervalo de 60 cm^{-1} até 400 cm^{-1} e de 12 a 290 K são mostrados na Figura 10. Como podemos observar, nenhuma mudança drástica no espectro Raman da amostra foi observada no intervalo de temperatura estudado. Isso era esperado visto que a amostra não apresenta nenhuma mudança de fase nesse intervalo. Assim, usaremos o espectro obtido em 12 K para discutir os modos observados.

Figura 10 – Espectro Raman do Cs_2CuCl_4 em função da temperatura.



Foram obtidos 22 modos em 12 K, o que é condizente com aquele observado por Jara *et. al.* [2]. A Tabela 2 mostra os fônons obtidos com sua respectiva classificação. O modo ν_3 corresponde a um modo de rede, enquanto as bandas ν_5 , ν_7 e ν_9 estão associados ao dobramento (*bending*) da ligação Cl-Cu-Cl referentes às simetrias T_2 e E em T_d ($B_1 + A_1$ e E + B_2 em D_{2d}), de maneira que $\nu_5(B_1 + A_1/E)$, $\nu_7(B_2/T_2)$ e $\nu_9(E/T_2)$. Os fônons ν_{16} , ν_{19} e ν_{20} são referentes ao alongamento da ligação Cu-Cl de A_1 e T_2 em T_d (A_1 e E + B_2 em D_{2d}), de modo que $\nu_{16}(E/T_2)$, $\nu_{19}(B_2/T_2)$ e $\nu_{20}(A_1/A_1)$. Nós observamos dois modos a mais que Jara *et. al.* [2], os modos ν_{11} e ν_{13} na Tabela 2). Acreditamos que esses modos também estejam associados ao *stretching* da ligação Cu-Cl por esta ser a contribuição mais possível nesta região. Essas designações foram feitas com base em Jara *et. al.* [2]. A classificação de modos é sumarizada na Tabela 2.

Tabela 2 – Modos Raman medidos para as temperaturas de 290 K e 12 K e designação (*Assignment*) das simetrias.

Mode	290 K (cm ⁻¹)	12 K (cm ⁻¹)	Assignment
ν_1	–	67	–
ν_2	–	73	–
ν_3	73	81	–
ν_4	–	91	–
ν_5	103	109	(B ₁ + A ₁)/E (Cl-Cu-Cl bend)
ν_6	–	114	–
ν_7	117	119	B ₂ /T ₂ (Cl-Cu-Cl bend)
ν_8	–	135	–
ν_9	137	140	E/T ₂ (Cl-Cu-Cl bend)
ν_{10}	–	179	–
ν_{11}	198	199	–
ν_{12}	–	206	–
ν_{13}	208	219	–
ν_{14}	–	223	–
ν_{15}	–	252	–
ν_{16}	253	258	E/T ₂ (Cu-Cl stretch)
ν_{17}	–	267	–
ν_{18}	–	284	–
ν_{19}	283	294	B ₂ /T ₂ (Cu-Cl stretch)
ν_{20}	293	303	A ₁ /A ₁ (Cu-Cl stretch)
ν_{21}	–	348	–
ν_{22}	–	359	–

É importante pontuar que Jara *et. al.* [2] classificaram os modos internos do tetraedro [CuCl₄]²⁻ no ponto Γ à temperatura ambiente, onde há um desordenamento do tetraedro. É importante observar que o ordenamento à baixas temperaturas do tetraedro de [CuCl₄]²⁻ no composto implica nas várias propriedades interessantes que podem estar relacionadas com fenômenos físicos na amostra como a evidência de proximidade à um spin-líquido quântico frustrado de duas dimensões à 2,8 K [7, 8] ou o estado ferromagnético à 8 K com um campo magnético aplicado paralelo ao eixo *a* [22], por conta de cada Cu²⁺ carregando um spin 1/2 que corresponde à cadeia antiferromagnética de Heisenberg, na qual as interações uniformes do tipo Dzyaloshinsky-Moriya (interação DM) dos íons magnéticos na cadeia são descritas [23]. A atribuição mostrada na Tabela 2 é baseado no trabalho de Jara *et. al.* [2].

Podemos agora discutir as principais características observadas com a temperatura do espectro Raman de nossa amostra. Observando a Figura 11 pode ser visto que nas temperaturas entre 290 K e antes de 170 K os modos da maior temperatura continuam os mesmos. A partir de 170 K e observando a Tabela 2, os modos ν_3 se divide em ν_2 e ν_3 e surge o modo ν_4 . Do mesmo jeito, o modo ν_7 sofre um *split* em ν_6 e ν_7 assim como os modos ν_8 e ν_9 que surgem de ν_9 e com o surgimento seguido de ν_{10} . Diante da mesma lógica, ainda na temperatura de

170 K, as bandas novas que aparecem são as ν_{17} , ν_{18} e ν_{21} . As que sofrem separação são as ν_{11} (ν_{11} e ν_{12}) e ν_{16} (ν_{15} e ν_{16}). Tais modos novos e antigos permanecem no intervalo de 170 K à 90 K (região rachurada da Figura 11). Como não é esperada nenhuma transição de fase neste range de temperatura, acreditamos que alguns modos apereceram e se dividiram por questões energéticas. Na temperatura de 90 K há uma resolução melhor dos espectros, permitindo identificar o surgimento dos modos ν_1 e ν_{22} e o *split* do modo ν_{13} (ν_{13} e ν_{14}). A Figura 12 mostra os ajustes lorentzianos e os modos para o espectro obtido à temperatura de 290 K.

Figura 11 – Dependência com a temperatura de cada banda de fônon medida no intervalo de 60 cm^{-1} até 400 cm^{-1} .

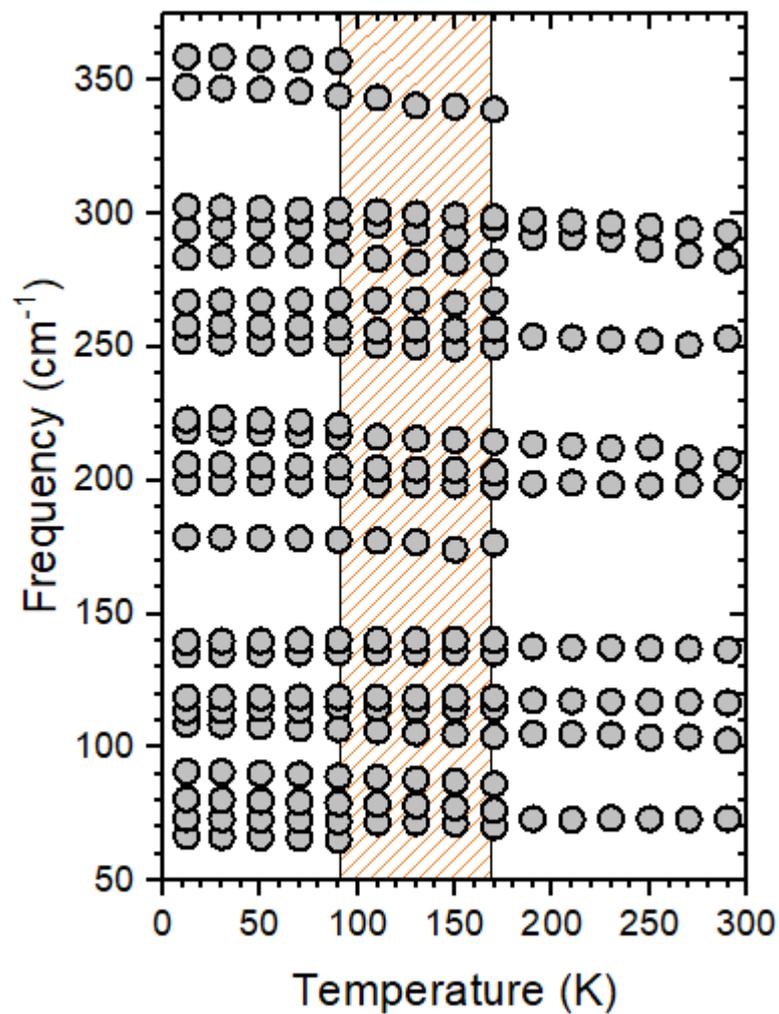
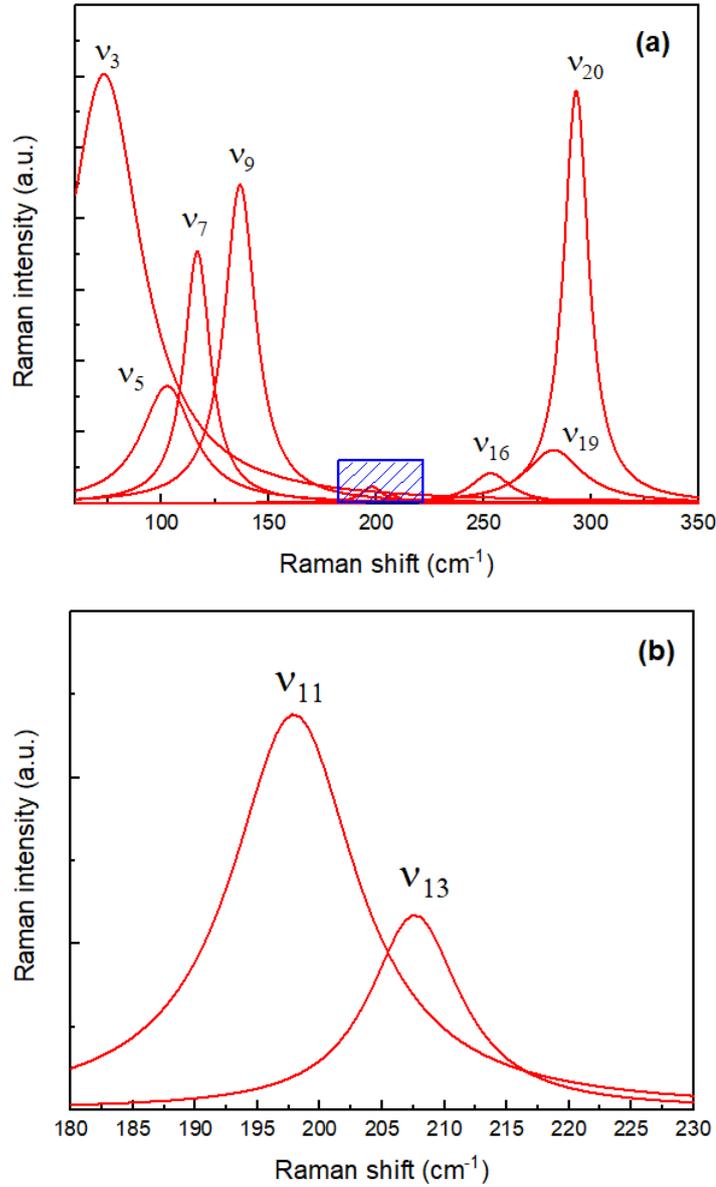


Figura 12 – (a) Ajustes lorentzianos do espectro Raman em 290 K e (b) imagem ampliada da região rachurada em azul para melhor visualização dos modos ν_{11} e ν_{13} .



Apesar da anarmonicidade de alguns modos quando observados isoladamente em função da temperatura como ν_3 , ν_5 e ν_7 , a maioria segue a harmonicidade descrita por Balkanski *et. al.* [24] segundo a Equação (4.1):

$$\Omega(T) = \omega_0 + \Delta(T) \quad (4.1)$$

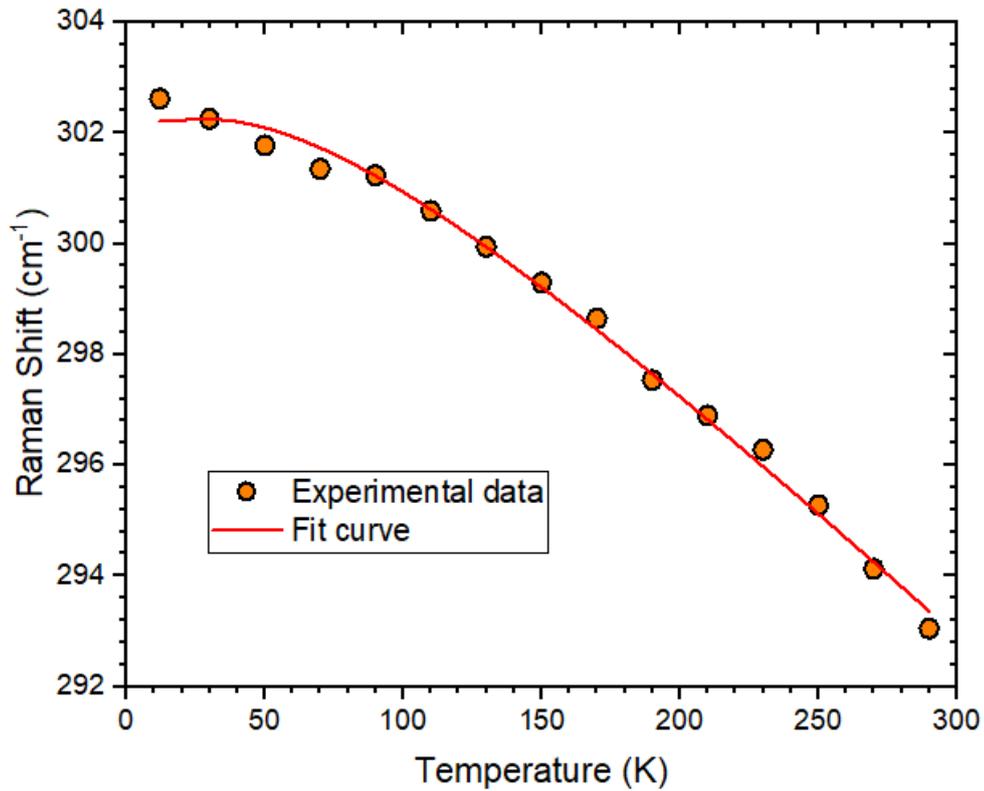
em que $\Omega(T)$ é a posição do pico, com ω_0 sendo uma constante e $\Delta(T)$ igual a

$$\Delta(T) = C \left[1 + \frac{2}{e^x - 1} \right] + D \left[1 + \frac{3}{e^y - 1} + \frac{3}{(e^y - 1)^2} \right] \quad (4.2)$$

onde C e D são constantes ajustáveis, $x = \frac{\hbar\omega_0}{2k_B T}$ e $y = \frac{\hbar\omega_0}{3k_B T}$. Esse modelo desconsidera as

contribuições referentes às librações pois no nosso composto estes fatores não contribuem de modo relevante para a variação com temperatura nos modos. O fônon ν_{20} que corresponde ao pico mais intenso dos espectros Raman obtidos obedece a Equação (4.1) como pode ser visto no ajuste feito na dependência da posição do modo ν_{20} em função da temperatura apresentado na Figura 13, o que concorda com o já observado para este material.

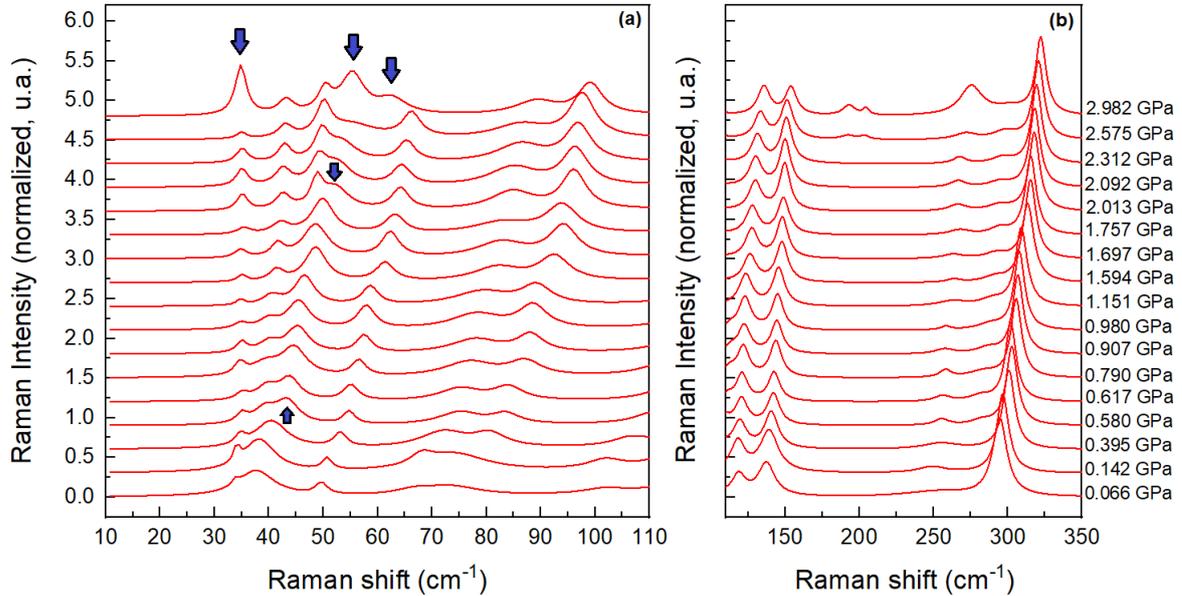
Figura 13 – Frequências experimentais do modo ν_{20} em função da temperatura. A linha sólida corresponde ao ajuste experimental da harmonicidade da equação para $\Omega(T)$.



4.3 Resultados do Raman em função da pressão

Os espectros Raman em função da pressão no intervalo de 0 a 3,0 GPa são mostrados na Figura 14. Observamos 10 modos Raman ativos para a pressão de 0,066 GPa (≈ 0 GPa).

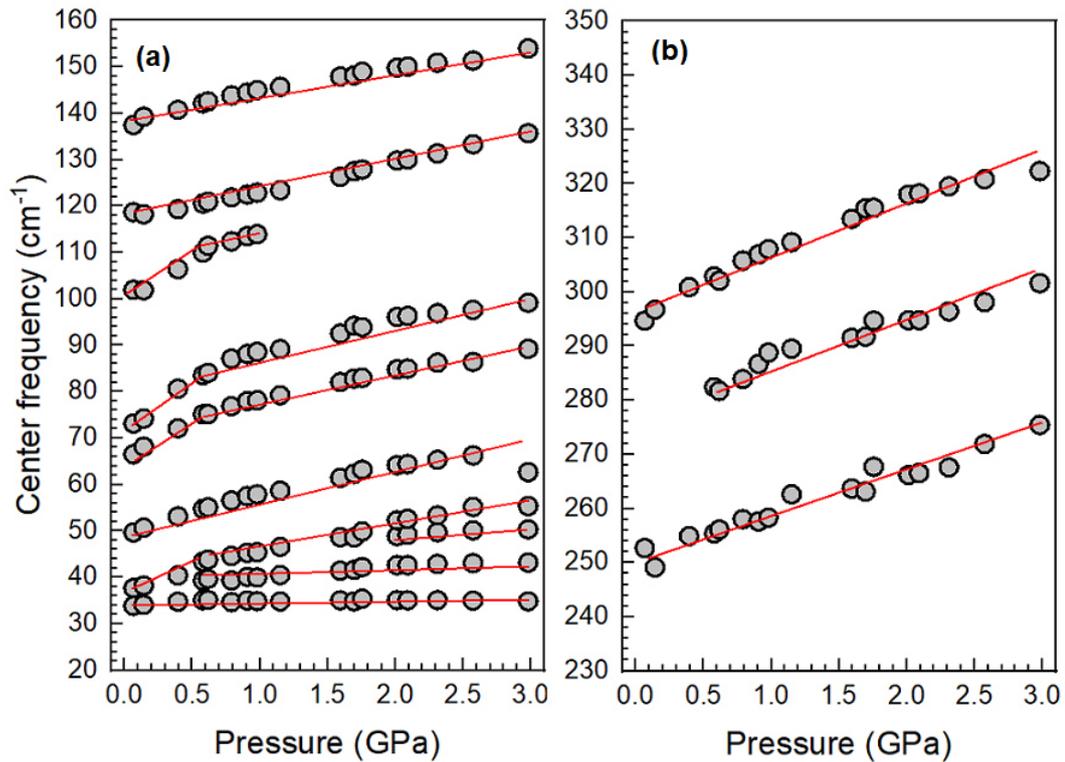
Figura 14 – Espectro Raman do Cs_2CuCl_4 em função da pressão em duas regiões: (a) de 10 cm^{-1} à 110 cm^{-1} e (b) de 110 cm^{-1} à 350 cm^{-1} .



Diferente do que ocorre em função da temperatura, percebemos algumas mudanças nos espectros entre 0 e 3,0 GPa, as quais podem ser melhor observadas na Figura 15, que mostra o comportamento da posição dos modos com a variação da pressão. Inicialmente, observamos que todos os modos possuem uma inclinação positiva com o aumento da pressão, ou seja $d\omega/dP > 0$, como é usual.

Podemos observar que a partir de 0,58 GPa, há o surgimento dos modos ν'_2 e ν'_{14} . Também, há uma mudança de inclinação nos modos ν'_6 , ν'_7 e ν'_8 . Em seguida, após 1,8 GPa, surge o modo ν'_4 e o espectro se mantém inalterado até 2,3 GPa. Em 2,6 GPa, aparecem mais duas novas bandas: ν'_{11} e ν'_{12} . O espectro em 3,0 GPa também mostra uma mudança acentuada nas intensidades dos modos ν'_1 e ν'_{13} , assim como uma mudança de perfil de intensidade dos modos ν'_5 , ν'_6 e ν'_7 .

Figura 15 – Dependência com a pressão da posição dos fônons (a) para os primeiros que aparecem no espectro e (b) para os 3 últimos. As linhas retas são guia para os olhos.



A Tabela 3 mostra os diversos fônons obtidos para as pressões de 0,066 GPa e 3,0 GPa e as especificações dos modos comparados aos assimilados com as medidas de Raman em função da temperatura. A Figura 16 mostra os espectros Raman obtidos em 3,0 GPa e 5,3 GPa. Neste caso, observamos claramente uma mudança no perfil do espectro Raman, como evidenciado por [2].

No caso, observamos claramente uma mudança nos modos em torno da rede, como uma redução dos modos e bending em torno de 50 cm^{-1} , e dos modos observados no range entre 100 e 250 cm^{-1} . Finalmente, observamos que essa transição de fase é reversível, como mostrado na Figura 17.

Como discutido anteriormente, há uma possibilidade que o Cs_2CuCl_4 amorfize a pressões superiores, após a transição de fase estrutural reportada. Nosso espectro Raman a 5,3 GPa sugere que esse processo não ocorre até essa pressão visto que ainda temos modos da rede presentes. Entretanto, um estudo pormenorizado de difração a altas pressões precisa ser realizado para confirmar essa hipótese.

Tabela 3 – Modos Raman observados para as pressões de 0,066 GPa e 3,0 GPa.

Raman modes	0,066 GPa (cm^{-1})	3,0 GPa (cm^{-1})
ν'_1	34	35
ν'_2	–	43
ν'_3	38	50
ν'_4	–	55
ν'_5	50	63
ν'_6	67	89
ν'_7	73	99
ν'_8	102	–
ν'_9	119	136
ν'_{10}	137	154
ν'_{11}	–	193
ν'_{12}	–	204
ν'_{13}	253	275
ν'_{14}	–	301
ν'_{15}	295	322

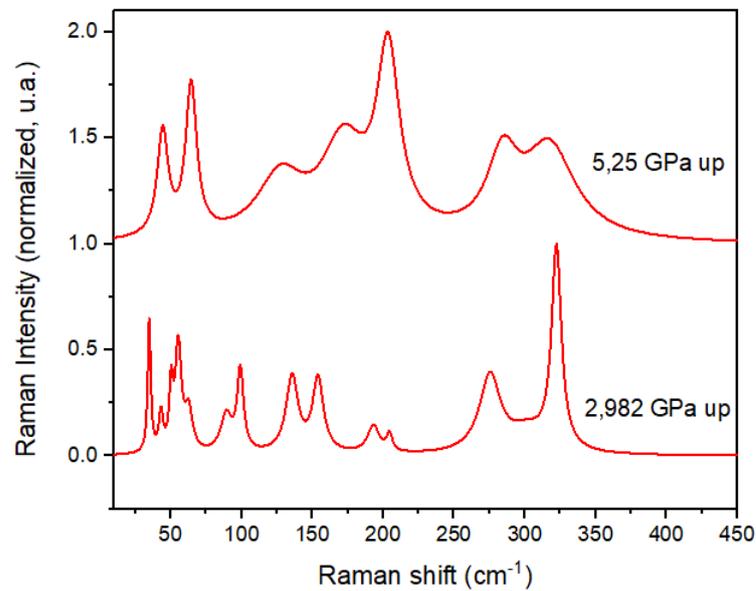
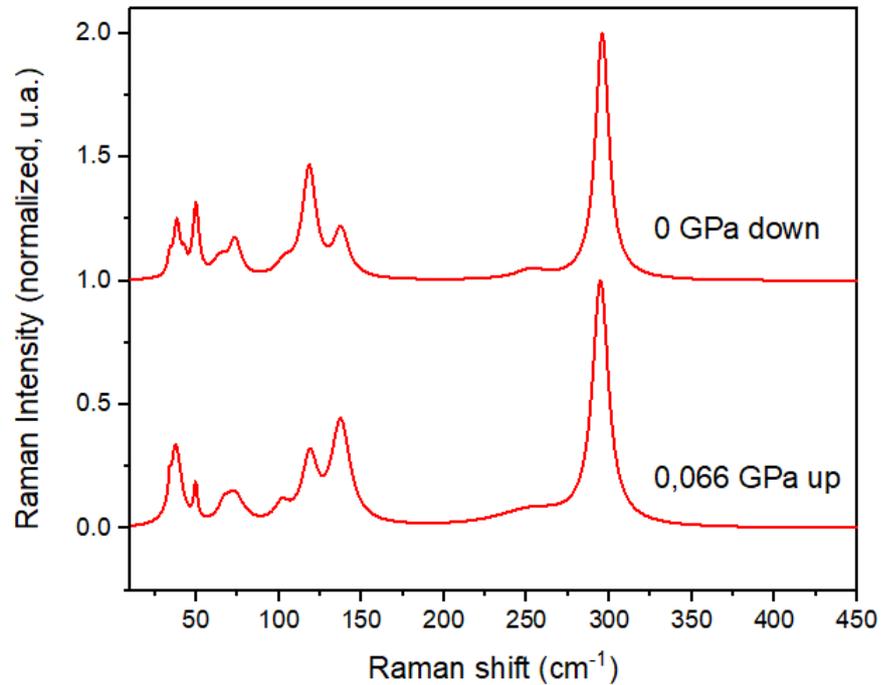
Figura 16 – Observação da transição para a fase de altas pressões (HP *phase*) do Cs_2CuCl_4 entre as pressões de 3,0 GPa e 5,3 GPa.

Figura 17 – Comparação entre o menor valor de pressão na subida (acréscimo de pressão nas medidas, *up* na figura) e o menor valor de pressão na descida (redução do valor da pressão, *down* na imagem)



No que tange às mudanças no espectro Raman observadas até 3,0 GPa, podemos separar quatro regiões bem distintas: a primeira para pressões abaixo de 0,58 GPa; a segunda compreendida entre 0,58 GPa e 1,8 GPa; a terceira entre 1,8 e 3,0 GPa; e a quarta acima de 3,0 GPa. As três modificações que levam às quatro regiões são passíveis de indicar mudanças estruturais. Entretanto, uma vez que essa amostra é piezocromática tais picos observados podem ser indícios de outros fenômenos que não oriundos de mudanças de simetrias. Também há a possibilidade de alguns picos serem provenientes de fenômenos de luminescência ainda não muito investigados na literatura. Assim, uma análise rigorosa envolvendo difração é necessária para verificar a possibilidade novas transições de fase no material ainda não reportadas.

5 CONCLUSÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

Neste trabalho reportamos a síntese e investigação das propriedades vibracionais de amostras de Cs_2CuCl_4 sob variação de temperatura e pressão. Obtemos cristais com morfologia prismática na cor vermelho-escuro utilizando o método inverso de recristalização de solvente. A estrutura cristalina dos cristais foi resolvida através da difração de raios X de monocristal, confirmando uma estrutura ortorrômbica $Pnma$, com parâmetros de rede $a = 9,7805(7) \text{ \AA}$, $b = 7,6256(6) \text{ \AA}$, e $c = 12,4266(10) \text{ \AA}$, volume $V = 926,80(12) \text{ \AA}^3$, e quatro moléculas por célula unitária.

Através da espectroscopia Raman, investigamos o comportamento dos fônons ativos no Raman em função da temperatura e pressão hidrostática. Em função da temperatura, não foram observadas mudanças drásticas no espectro de fônons, o que era esperado, visto que no intervalo de temperatura investigado não são reportadas transições de fase estruturais. Além disso, foi observada uma boa concordância com a evolução da temperatura dos modos com o modelo de Balkanski.

Finalmente, sob pressão hidrostática, diversas modificações nos espectros de fônons foram observadas, todas reversíveis. Notamente, observamos a transição de fase acima de 3 GPa já observada por outros autores. Entretanto, observamos várias modificações nos espectros para pressões inferiores a 3 GPa. Tais modificações são passíveis de indicar mudanças estruturais, porém medidas de difração são necessárias para confrontar tal hipótese visto que a mostra é piezocrômica.

Assim, como perspectivas, podemos elencar: realizar medidas de difração de raios X em monocristais em função da pressão para verificar a existência de possíveis transições de fase estruturais para pressões inferiores a 3 GPa; investigar o processo de amorfização relatado para pressões acima de 3 GPa visto que ainda temos um espectro Raman com modos de rede a altas pressões; realizar medidas de espectroscopia Raman a baixíssimas temperaturas (abaixo de 10 K) para investigar o efeito do ordenamento magnético no espectro Raman do material e confrontar suas propriedades magnéticas.

REFERÊNCIAS

- [1] Z. Tylczyński, P. Piskunowicz, A. N. Nasyrov, A. D. Karaev, Kh. T. Shodiev, and G. Gulamov. Physical properties of Cs_2CuCl_4 crystals. *physica status solidi (a)*, 133(1):33–44, 1992.
- [2] E. Jara, J. A. Barreda-Argüeso, J. González, F. Rodríguez, and R. Valiente. Origin of the piezochromism in Cs_2CuCl_4 : Electron-phonon and crystal-structure correlations. *Phys. Rev. B*, 99:134106, Apr 2019.
- [3] N. van Well, K. Foyevtsova, S. Gottlieb-Schönmeyer, F. Ritter, R. S. Manna, B. Wolf, M. Meven, C. Pfleiderer, M. Lang, W. Assmus, R. Valentí, and C. Krellner. Low-temperature structural investigations of the frustrated quantum antiferromagnets $\text{Cs}_2\text{Cu}(\text{Cl}_{4-x}\text{Br}_x)$. *Phys. Rev. B*, 91:035124, Jan 2015.
- [4] M. A. Fayzullin, R. M. Eremina, M. V. Eremin, A. Dittl, N. van Well, F. Ritter, W. Assmus, J. Deisenhofer, H.-A. Krug von Nidda, and A. Loidl. Spin correlations and dzyaloshinskii-moriya interaction in Cs_2CuCl_4 . *Phys. Rev. B*, 88:174421, Nov 2013.
- [5] Denis Dalidovich, Rastko Sknepnek, A. Berlinsky, Junhua Zhang, and Catherine Kallin. Spin structure factor of the frustrated quantum magnet Cs_2CuCl_4 . *Phys. Rev. B*, 73, 05 2006.
- [6] S. Isakov, T. Senthil, and Yong Baek Kim. Ordering in Cs_2CuCl_4 : Possibility of a proximate spin liquid. *Physical Review B*, 72:174417, 2005.
- [7] K. Yu. Povarov, A. I. Smirnov, O. A. Starykh, S. V. Petrov, and A. Ya. Shapiro. Modes of magnetic resonance in the spin-liquid phase of Cs_2CuCl_4 . *Phys. Rev. Lett.*, 107:037204, Jul 2011.
- [8] Tim Herfurth, Simon Streib, and Peter Kopietz. Majorana spin liquid and dimensional reduction in Cs_2CuCl_4 . *Physical Review B*, 88, 09 2013.
- [9] Kaiyuan Xue, Xi Chen, Jiang Zhang, Zhongquan Mao, and Lingyun Tang. High pressure raman study of Cs_2CuCl_4 . *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 612:022083, 10 2019.
- [10] M. Birkholz. *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*. Wiley, 2006.
- [11] C. Kittel. *Introdução a física do estado sólido*. LTC, 2006.
- [12] W.D. Callister and D.G. Rethwisch. *Materials Science and Engineering: An Introduction, 9th Edition: Ninth Edition*. John Wiley and Sons, Incorporated, 2013.
- [13] Chandrasekhara Venkata Raman and Kariamanikkam Srinivasa Krishnan. A new type of secondary radiation. *Nature*, 121(3048):501–502, Mar 1928.
- [14] O Sala. *Fundamentos da espectroscopia raman no infravermelho*. Universidade Estadual Paulista, 1996.

- [15] I. C. V. Barros. *Crescimento de cristais de L-Asparagina monohidratada dopada com metais de transição e propriedades vibracionais a altas temperaturas*. Fortaleza, Universidade Federal do Ceará, Tese. 2006.
- [16] J. M. Quimbayo. *Espectroscopia vibracional e cálculos de primeiros princípios no cristal de 2'deoxiadenosina monohidratada e propriedades vibracionais sob altas pressões*. Fortaleza, Universidade Federal do Ceará, Tese. 2019.
- [17] D.J. Griffiths, P.D.J. Griffiths, and R. College. *Introduction to Electrodynamics*. Prentice Hall, 1999.
- [18] Natalija van Well, Claudio Eisele, Sitaram Ramakrishnan, Tian Shang, Marisa Medarde, Antonio Cervellino, Markos Skoulatos, Robert Georgii, and Sander van Smaalen. Tetragonal mixed system Cs_2CuCl_4 - xBrx complemented by the tetragonal phase realization of Cs_2CuCl_4 . *Crystal Growth & Design*, 19(11):6627–6635, 2019.
- [19] Edward P. Booker, James T. Griffiths, Lissa Eyre, Caterina Ducati, Neil C. Greenham, and Nathaniel J. L. K. Davis. Synthesis, characterization, and morphological control of Cs_2CuCl_4 nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry C*, 123(27):16951–16956, 2019.
- [20] Radu Coldea, D. A. Tennant, and Z. Tylczynski. Extended scattering continua characteristic of spin fractionalization in the two-dimensional frustrated quantum magnet Cs_2CuCl_4 observed by neutron scattering. *Physical Review B*, 68(13), 1 2003.
- [21] M. Veillette, J. Chalker, and R. Coldea. Ground states of a frustrated spin-1/2 antiferromagnet: Cs_2CuCl_4 in a magnetic field. *Phys. Rev. B*, 71, 06 2005.
- [22] Y. Tokiwa, T. Radu, R. Coldea, H. Wilhelm, Z. Tylczynski, and F. Steglich. Magnetic phase transitions in the two-dimensional frustrated quantum antiferromagnet Cs_2CuCl_4 . *Phys. Rev. B*, 73:134414, Apr 2006.
- [23] A. I. Smirnov, K. Yu. Povarov, S. V. Petrov, and A. Ya. Shapiro. Magnetic resonance in the ordered phases of the two-dimensional frustrated quantum magnet Cs_2CuCl_4 . *Phys. Rev. B*, 85:184423, May 2012.
- [24] M. Balkanski, R. F. Wallis, and E. Haro. Anharmonic effects in light scattering due to optical phonons in silicon. *Phys. Rev. B*, 28:1928–1934, Aug 1983.