

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

"DETECÇÃO DE MODIFICAÇÕES NA ESTRUTURA DE CRISTAIS DO TIPO  $\text{KBr:Tl}^+$   
E  $\text{KLiSO}_4$  ATRAVÉS DA MEDIDA DA CONSTANTE DIELÉTRICA".

*Antonio Sergio Bezerra Sombra*

(Trabalho apresentado ao Departamento  
de Física da UFC, para obtenção do  
Título de Mestre em Física).

Orientador: Dr. Francisco Alcides Germano

Auxílios provenientes do Conselho Na-  
cional de Desenvolvimento Científico  
e Tecnológico (CNPq) e da Financiadora  
de Estudos e Projetos (FINEP).

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Sistema de Bibliotecas

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

S676d Sombra, Antônio Sergio Bezerra.

Detecção de modificações na estrutura de cristais do tipo KBr:Ti<sup>+</sup> e KLiSO<sub>4</sub> através da medida da constante dielétrica / Antônio Sergio Bezerra Sombra. – 1984.  
65 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, 1990.

Orientação: Prof. Dr. Francisco Alcides Germano.

1. Cristais. 2. Espectro. I. Título.

CDD 530

---

"DETECÇÃO DE MODIFICAÇÕES NA ESTRUTURA DE CRISTAIS DO TIPO  $KBr: Tl^+$   
E  $KLiSO_4$  ATRAVÉS DA MEDIDA DA CONSTANTE DIELÉTRICA"

Antonio Sérgio Bezerra Sombra

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

Comissão Julgadora:

Francisco Alcides Germano (UFC)

Frederico Dias Nunes (UFRN)

José Evangelista de Carvalho Moreira (UFC)

Aprovada em, 19 de Dezembro de 1984.

Aos meus pais

**J. Camilo Sombra e M<sup>a</sup> Bezerra Sombra**

a

**Liege**

e a

**Carla e Paula.**

## S U M Á R I O

	<u>Página</u>
RESUMO	
ABSTRACT	ii
AGRADECIMENTOS	iii
INTRODUÇÃO .....	
<b>CAPÍTULO I - <u>O EFEITO DE JAHN-TELLER EM SÓLIDOS</u></b>	<b>05</b>
I.a. - Estabilidade Molecular em Estados Eletrônicos Degenerados .....	05
I.b. - O Hamiltoniano de Jahn-Teller.....	16
I.c. - O Efeito Jahn-Teller em Estados triplamente Degenerados	18
<b>CAPÍTULO II - <u>PROPRIEDADES DOS HALETOS ALCALINOS DOPADOS COM TÁLIO OU GÁLIO</u></b> .....	<b>25</b>
II.a. - Propriedades Gerais .....	25
II.b. - Efeitos de Altas Concentrações de Impurezas no Espectro Ótico.....	28
<b>CAPÍTULO III - <u>TRANSIÇÕES DE FASE EM CRISTAIS DE KLiSO<sub>4</sub></u>...</b>	<b>31</b>
<b>CAPÍTULO IV - <u>NOVA TRANSIÇÃO DE FASE NO KLiSO<sub>4</sub></u>.....</b>	<b>37</b>
<b>CAPÍTULO V - <u>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</u></b> .....	<b>40</b>
V.a. - Preparação das Amostras dos Haletos Alcalinos .....	40
V.b. - Descrição das Experiências	42
V.c. - Preparação das Amostras de KLiSO <sub>4</sub> .....	48
V.d. - Descrição das Experiências	48

CAPÍTULO VI - <u>RESULTADOS EXPERIMENTAIS</u> .....	49
VI.a - Discussão dos resultados obtidos com o KBr:Tl <sup>+</sup> .....	49
VI.b - Discussão dos resultados obtidos com o KLiSO <sub>4</sub> .....	
REFERÊNCIAS .....	61

## R E S U M O

Neste trabalho, utilizando a técnica de medida da constante dielétrica, estudamos as propriedades de cristais do tipo  $\text{KBr:Tl}^+$  e  $\text{KLiSO}_4$ . Os Halogenetos Alcalinos com alta dopagem de impurezas tipo Tálcio foram estudados com o propósito de detectar o efeito Jahn-Teller<sup>(1)</sup> através da excitação da impureza. O efeito apresentou-se mais intenso a baixas temperaturas e com picos de intensidade a  $\lambda \approx 3.500\text{\AA}$  e  $\lambda \approx 2.600\text{\AA}$ .

O estudo de constante dielétrica do  $\text{KLiSO}_4$  mostrou a existência de uma nova transição de fase não destrutiva a  $\sim 20\text{K}$  (no resfriamento) apresentando histerese de aproximadamente  $10\text{K}$ , tendo sido inicialmente observada por espalhamento Raman<sup>(2)</sup>.

## A B S T R A C T

We have measured the dielectric constant to study some optical properties of crystals of the type of  $\text{KBr:Tl}^+$  and  $\text{KLiSO}_4$ . Heavily doped alkali halides with  $\text{Tl}^+$  - like impurities were used to try to observe the Jahn-Teller<sup>(1)</sup> effect through the excitation of the impurity atoms by ultraviolet radiation. The observed effect was more pronounced at low temperature and two broad peaks were detected at  $3500\text{\AA}$  and  $2600\text{\AA}$ .

The dielectric constant measurement of  $\text{KLiSO}_4$  revealed the existence of a new non-destructive phase transition at  $20^\circ\text{K}$  in the cooling direction. This phase transition presented also hysteresis of approximately  $10^\circ\text{K}$  and confirmed previous observations in Raman scattering measurements<sup>(2)</sup>.

## A G R A D E C I M E N T O S

Ao Professor **Francisco Alcides Germano** pelas suas valiosas sugestões, discussões e incentivo na realização deste trabalho. Quero também agradecer a atenção e a amizade a mim dedicadas desde os primeiros anos no curso de Física.

. Ao Professor **Josué Mendes Filho** pelo incentivo e atenção a mim dedicados. Desejo também agradecer as amostras que me foram gentilmente cedidos, bem como os dados de Raman.

Ao Professor **José Evangelista de Carvalho Moreira** pelas valiosas discussões.

Ao Professor **Francisco Erivan de Abreu Melo** pelas sugestões e críticas.

Ao Professor **Francisco Flávio Torres de Araújo** pela ajuda com o Criostato de Hélio Líquido.

Ao Grupo de Fotoeletroquímica pelo livre acesso a alguns de seus equipamentos.

Ao Departamento de Física da UFPe pelo Hélio Líquido utilizado nas experiências.

Ao **Antonio, Sales e Júlio** pela valiosa ajuda na Oficina Mecânica e ao **Barreto** na Criogenia.

Ao **Anatoli** pelos excelentes desenhos que ilustram esta tese e a **Fátima** pelo ótimo trabalho de datilografia.

Este trabalho foi parcialmente financiado por **CNPq**, **FINEP** e **CAPES**.

## INTRODUÇÃO

O estudo das propriedades óticas dos sólidos sempre despertaram grande interesse, pois representam uma das mais importantes aplicações da Mecânica Quântica. Particularmente o estudo das propriedades de impurezas e defeitos em cristais não condutores, levaram a uma excelente interpretação do espectro atômico e molecular.

Neste trabalho vamos abordar um importante capítulo do estudo de estados eletrônicos em cristais. Trataremos especificamente dos Halogenetos Alcalinos dopados com íons de metais de configuração  $ns^2$  tipo  $Ga^+$  e  $Tl^+$

Os primeiros estudos óticos destes cristais e sua interpretação foram realizados por SEITZ<sup>(3)</sup>. Ele apresentou um modelo atômico simples para os estados eletrônicos do centro de impureza. No decorrer das últimas três décadas este modelo foi bastante modificado. Recentes trabalhos teóricos e experimentais mostraram que a presença de centros de impureza tipo  $Tl^+$  levam a confluência de efeitos como: interação spin-órbita, aliado a interação elétron-fônon, e a forte presença do efeito Jahn-Teller.

A presença de impurezas geralmente causa mudança no comportamento ótico do cristal. Poderá perturbar a banda fundamental de absorção estendendo-a ou induzindo novas bandas. Para o segundo caso temos a indução de uma ou mais bandas óticas bem definidas na região transparente. Isto leva a amostra a possuir características coloridas se as bandas ocorrerem no espectro visível.

Considerando o primeiro caso, bandas que estejam relacionadas com impurezas tipo  $Tl^+$  são decorrentes de graus de liberdade internos dos íons de impureza, sendo chamadas de bandas atômicas.

Quando tratamos com concentrações baixas do íon ativador tipo  $Tl^+$ , temos a presença de quatro bandas de absorção. Bandas satélites vão surgir se a concentração de  $Tl^+$  for maior que 0,01 moles%, devido à presença de aglomerados.

Para entendermos o espectro ótico de absorção devemos considerar o estado eletrônico do íon tipo  $Tl^+$  (íons tipo  $ns^2$ ). Estes elementos são íons positivos monovalentes pertencendo ao grupo III da Tabela Periódica como:  $30(Ga^+)$ ,  $48(In^+)$ ,  $80(Tl^+)$ .

Os elétrons envolvidos nas transições óticas são dois elétrons dos orbitais  $4s^2, 5s^2$  e  $6s^2$  respectivamente. Estes elementos apresentam parâmetros espectroscópicos que variam numa faixa bastante extensa, já que seus números atômicos variam de 31 a 81. Estes parâmetros representam interação spin-órbita e integrais de troca que são usados no cálculo dos níveis eletrônicos de energia. Por outro lado eles possuem os mesmos esquemas de níveis de energia eletrônicos uma vez que os termos espectroscópicos originam-se da mesma configuração eletrônica.

Quando estes íons de impureza entram substitucionalmente na rede verifica-se que o campo cristalino octaédrico irá se superpor a interação spin-órbita, efeito Jahn-Teller e outras perturbações. Os níveis de energia do íon livre sofrem uma grande mudança.

Para obter os níveis de energia correspondentes a excitação de um dos elétrons (s) no orbital (6p), a matriz da interação spin-órbita dos dois elétrons na configuração (sp) deverá ser diagonalizada. O resultado é dado no livro de CONDON e SHORTLEY (1935) para uma configuração geral (sℓ).

Desta maneira temos para a configuração (sp) os quatro níveis

$${}^3L_0, {}^3L_1, {}^3L_2, {}^1L_1$$

Para o acoplamento RUSSEL-SAUNDERS os níveis são qualitativamente os mesmos com a substituição  $s \rightarrow p$ .

$${}^3P_0, {}^3P_1, {}^3P_2, {}^1P_1$$

O efeito na interação RUSSEL-SAUNDERS, devido a uma forte interação spin-órbita, está relacionado com uma mudança considerável na separação dos níveis de energia e com a mistura das funções de onda  ${}^3L_1$  e  ${}^1L_1$  (triplete e singleto). O efeito Jahn-Teller irá introduzir modificações no esquema de níveis, originando novas características no espectro ótico do cristal como o aparecimento de novas bandas de absorção e emissão.

A presença do efeito Jahn-Teller nos Halogenetos Alcalinos nos levou a tentar uma nova técnica para sua detecção. Deste modo realizamos experiências onde são observadas

variações na constante dielétrica dos Halogenetos Alcalinos, quando se excitam os átomos das impurezas para níveis degenerados.

No Capítulo I damos uma abordagem bastante geral do efeito Jahn-Teller e sua presença em estados triplamente degenerados.

As propriedades gerais dos Halogenetos Alcalinos do pados com Tálcio e Gálcio são abordados no Capítulo II.

No Capítulo III e IV descrevemos as propriedades gerais do  $\text{KLiSO}_4$  e as diversas técnicas aplicadas no seu estudo. Nos Capítulos V e VI fazemos uma descrição das Técnicas Experimentais e uma discussão dos resultados obtidos respectivamente.

## CAPÍTULO I - O EFEITO JAHN-TELLER EM SÓLIDOS

### I. a. - Estabilidade Molecular em Estados Eletrônicos Degenerados

JAHN e TELLER<sup>(1)</sup> estabeleceram em 1937 condições sob as quais moléculas poliatômicas podem ter configurações de equilíbrio estável, quando em um estado eletrônico com degenerescência orbital.

O teorema fixa que configurações geométricas em que o estado eletrônico é degenerado, não podem ser estáveis, exceto em dois casos:

a) A configuração é linear (todos os núcleos em linha reta).

b) O sistema contém um número ímpar de elétrons e a degenerescência é de ordem dois de Kramer, que não pode ser removida por nenhuma mudança no campo eletrostático.

Podemos observar que em todos os casos, com exceção dos dois citados, existe uma configuração de menor simetria onde a degenerescência eletrônica é removida em primeira ordem nos deslocamentos do núcleo de suas posições simétricas.

O valor médio destas energias de primeira ordem do nível que sofreu separação, é igual a energia do nível original degenerado. Isto significa que pelo menos um dos níveis finais é mais baixo que o nível original, ou seja, o sistema baixou sua energia, tornando-se menos simétrico e removendo a degenerescência.

Para conhecermos os níveis de energia de uma determi -

nada configuração molecular deveremos utilizar um Hamiltoniano bastante geral, possuindo uma componente nuclear e uma eletrônica que em primeira aproximação não podem ser separadas.

Quando consideramos a presença do efeito Jahn-Teller vemos que estas contribuições são inseparáveis. As autofunções do Hamiltoniano eletrônico-nuclear são as funções de onda  $\Psi$ .

Na ausência do efeito Jahn-Teller a aproximação de BORN-OPPENHEIMER para  $\Psi$  é válida. Nesta aproximação  $\Psi$  pode ser escrito como o produto

$$\Psi = \psi_n(q, Q) \varphi(n, Q) \quad (1)$$

aonde  $q$  e  $Q$  representam coordenadas eletrônicas e nucleares respectivamente e  $\psi_n$  é a solução da equação de SCHRÖDINGER para os elétrons com os núcleos fixos nas posições  $Q$ . E  $\varphi(n, Q)$  é a solução da equação de SCHRÖDINGER nuclear onde a energia eletrônica  $E_n(Q)$  é adicionada ao potencial internuclear  $V(Q)$ .

Podemos assim definir uma superfície de energia  $V(Q) + E_n(Q)$  aonde move-se o núcleo. (Superfície adiabática de energia potencial designada como A.P.E.S.). A função de onda  $\Psi$  é chamada de BORN-OPPENHEIMER.

Desta forma quando tratamos com uma estrutura cristalina ou molecular, o potencial efetivo sentido por um elétron devido a uma certa configuração nuclear pode ser dividida numa parte estática  $V_0(q)$ , função apenas da posição média do núcleo, e uma parte dinâmica  $V(q, Q)$  que depende dos deslocamentos  $Q$  do

núcleo com relação as posições médias. Expandindo este potencial em termos de  $Q$ , teremos <sup>(4)</sup>:

$$V(q, Q) = V_0(q) + \sum_{i, \alpha} \left( \frac{\partial V}{\partial Q_{i\alpha}} \right) Q_{i\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i, j \\ \alpha, \beta}} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial Q_{i\alpha} \partial Q_{j\beta}} \right) Q_{i\alpha} Q_{j\beta} \dots \quad (2)$$

Com:  $i, \alpha$  Índices dos núcleos e  $j, \beta$  suas direções cartesianas de deslocamentos.

Como as coordenadas nucleares  $Q$  não se transformam de maneira simples com relação ao grupo de simetria do sistema, teremos dificuldades na descrição de  $V$ .

Tomando-se combinações lineares adequadas de  $Q_{i\alpha}$ , vamos obter novas coordenadas que se transformam de acordo com as representações irredutíveis do grupo. ( $Q_k$  são os modos normais de vibração).

$$V(q, Q) = V_0(q) + \sum_k \left( \frac{\partial V}{\partial Q_k} \right) Q_k + \frac{1}{2} \sum_{k, \ell} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial Q_k \partial Q_\ell} \right) Q_k Q_\ell \dots \quad (3)$$

Se agora adicionamos a energia cinética dos elétrons, na situação estática teremos o Hamiltoniano para os elétrons ativos:

$$H = H_s + \sum_k \left( \frac{\partial V}{\partial Q_k} \right) Q_k + \frac{1}{2} \sum_{k, \ell} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial Q_k \partial Q_\ell} \right) Q_k Q_\ell \dots \quad (4)$$

$H_s$  é o Hamiltoniano para os elétrons ativos na situação estática.

Tomando  $E$  como o nível de energia do estado eletrônico degenerado não perturbado,  $E|\Psi^0\rangle$  um conjunto completo de funções de onda ortogonais, teremos:

$$H_s |\Psi^0\rangle = \bar{E} |\Psi^0\rangle \quad (5)$$

Na configuração  $Q$ , este nível de energia poderá sofrer desdobramento em diferentes níveis  $E_\alpha$  ou simplesmente poderá ser deslocado. Neste último caso, a degenerescência não é removida.

A configuração  $Q_0$  será estável com respeito aos deslocamentos nucleares, se cada um destes níveis de energia  $E_\alpha$  for um mínimo para  $Q = Q_0$ .

Vamos denotar a contribuição para a energia perturbada  $E_\alpha$  originária dos termos lineares por  $E_\alpha^I$ .

$$E_\alpha = \bar{E} + E_\alpha^I + \dots \quad (6)$$

Pela teoria de perturbação, sabemos que as energias perturbadas  $E_\alpha^I$  são os valores característicos de uma matriz de perturbação, que possui os elementos:

$$M_{ij} = \sum_k Q_k \langle \Psi_i^0 | \frac{\partial V}{\partial Q_k} | \Psi_j^0 \rangle \quad (7)$$

Concluimos então que todos os elementos desta matriz devem ser nulos para que a configuração  $Q_0$  seja um mínimo estável. Usando a teoria de grupo vemos que, se existe um deslocamento normal para o qual a integral possua a representação totalmente simétrica, teremos uma configuração instável.

Como primeiro exemplo consideremos um elétron no campo de três núcleos em linha reta. Os estados dos elétrons podem ser vários, de acordo com a componente do momento angular orbital ao longo do eixo nuclear:  $\lambda = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$  temos um estado não degenerado e os outros possuindo degenerescência de segunda ordem.

Se agora deslocamos o núcleo central de uma distância  $d$ , perpendicularmente ao eixo original, a degenerescência é removida e os estados degenerados sofrerão separação em dois estados.

Um estado é simétrico com respeito a reflexão no plano dos núcleos, e o outro anti-simétrico, possuindo energias diferentes  $E_1$  e  $E_2$ . Quando o deslocamento é  $(-d)$  (negativo do anterior) os estados e energias serão os mesmos. Logo energias  $E_1$  e  $E_2$  são funções pares de  $d$ .

Isto significa que para uma curva contínua de energia, uma série de potências em torno da origem  $d = 0$  terá sempre termos pares, ou seja, para pequenos deslocamentos a curva é uma parábola.

As funções  $E_1$  e  $E_2$  são funções pares de  $d$ , e o único requerimento para estabilidade com respeito ao deslocamento nu

clear neste caso, e que a função seja positiva em ambas as situações. (Fig. 1)

No caso da estrutura linear, em que o grupo de simetria para uma posição geral dos núcleos no eixo é  $C_{\infty v}$ , as representações irreduzíveis degenerados são todas bi-dimensionais. Existe uma infinidade delas  $E_1, E_2 \dots E_k$ . Sabemos que a representação do produto simétrico de  $E_k$  será:  $|E_k^2| = A_1 + E_{2k}$  já que o produto  $\psi_i^{o*} \psi_j^o$  (Eq. 7) é composto por funções que pertencem a mesma representação.

Por outro lado, as configurações nucleares lineares não totalmente simétricas são do tipo  $E_1$ , onde:

$$E_1 |E_k^2| = E_1 (A_1 + E_{2k}) = E_{1+E_{2k+1}} + E_{2k-1}$$

Como o produto não contém a representação idêntica  $A_1$  para nenhuma vibração, a configuração linear é estável.

Consideremos agora o movimento de um elétron no campo de quatro núcleos idênticos numa configuração quadrada plana. Observemos a estabilidade desta configuração quadrada e seus estados eletrônicos degenerados.

Observando os deslocamentos (I) e (II) da figura (2), vemos que se tratam do valor positivo e negativo do mesmo deslocamento nuclear, que destrói a simetria axial de ordem quatro tornando-a de ordem dois.

Os estados degenerados sofrem separação em dois estados:  $\phi_G$  e  $\phi_{G'}$ . O primeiro possui uma linha nodal no plano horizontal de simetria  $G_{\infty}$  e o segundo no plano vertical  $G'$ . Podemos facilmente visualizar que:

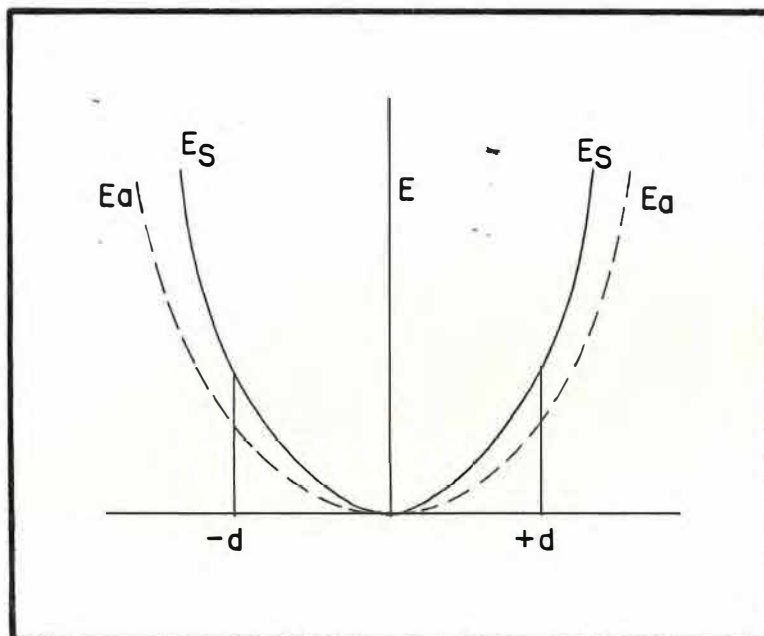


FIGURA 1 - Energia como função da coordenada de deslocamento em uma molécula linear. (Ref. 1 )

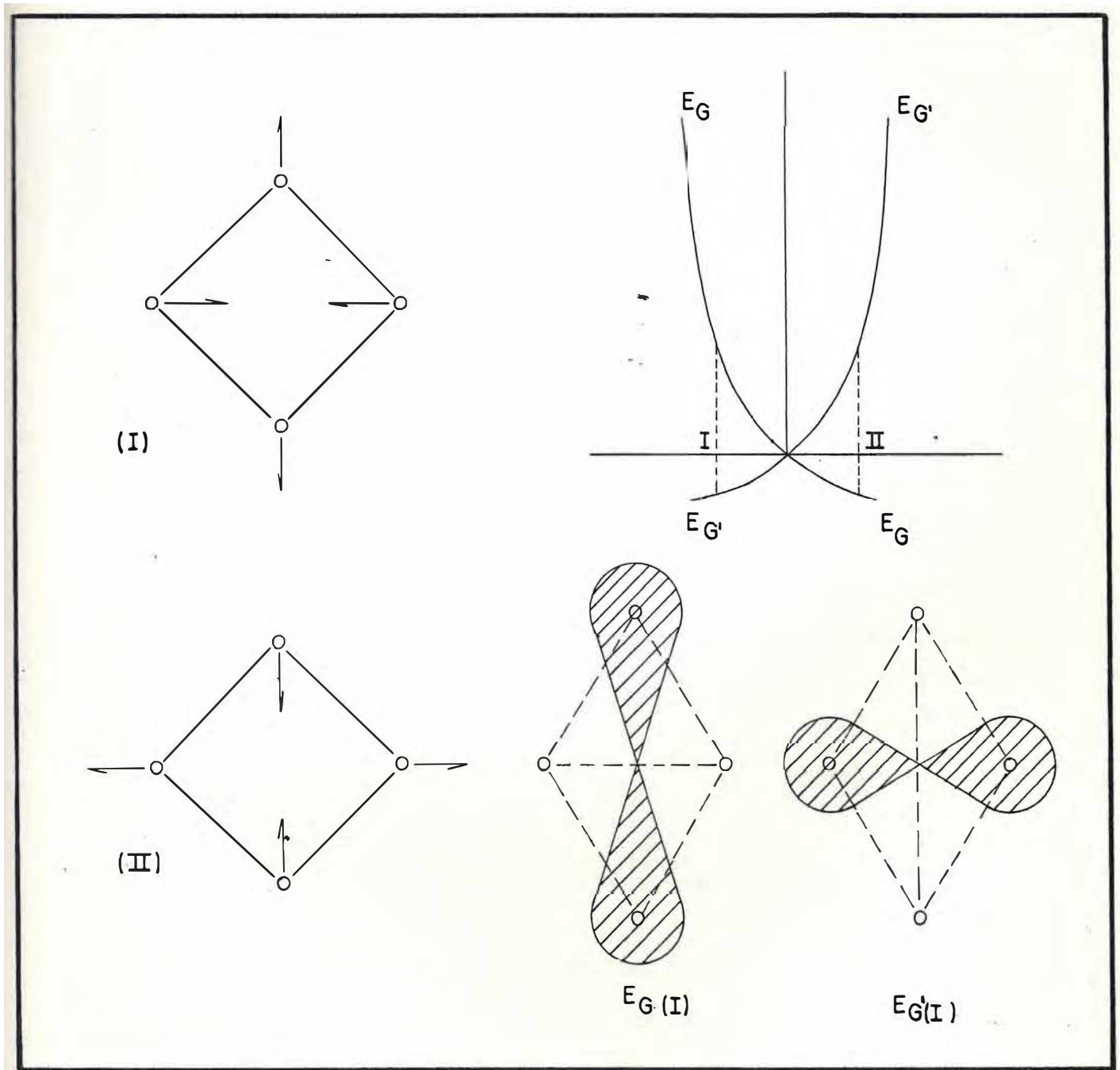


FIGURA 2 - Energia como função da coordenada de deslocamento em uma molécula quadrada. (Def. 1 )

$$E_G(I) \neq E_{G'}(I)$$

por simetria  $E_G(I) = E_{G'}(II)$  e  $E_G(II) = E_{G'}(I)$ , já que se tratam de situações equivalentes por uma rotação de  $90^\circ$ . Logo, os níveis de energia  $E_G$ ,  $E_{G'}$  se cruzam na energia  $E_0$  da configuração inicial.

O diagrama de energia resultante (Fig. 2) mostra que a degenerescência originária da simetria da molécula é removida de maneira que um dos níveis sofreu rebaixamento para  $d \neq 0$ . Desta forma estamos diante de uma configuração instável.

Podemos, por outro lado, observar que o grupo de simetria é  $D_{4h}$  com duas representações degeneradas  $E_g$  e  $E_u$ ,  $g$  ou  $u$  para inversão par ou ímpar em torno do centro de simetria. Sabemos que a configuração quadrada possui deslocamento não totalmente simétricos do tipo  $B_{1g}$ ,  $B_{1u}$ ,  $B_{2g}$  e  $E_u$ .

Assim:

$$|E_g^2| = |E_u^2| = A_{1g} + B_{1g} + B_{2g}$$

e como  $B_{1g}^2 = B_{2g}^2 = A_{1g}$ , os produtos  $B_{1g}|E_g^2|$ ,  $B_{1g}|E_u^2|$ ,  $B_{2g}|E_g^2|$  e  $B_{2g}|E_u^2|$  vão conter a representação idêntica. Portanto, deslocamento normais do tipo  $B_{1g}$  e  $B_{2g}$  tornam a configuração quadrada instável para um estado eletrônico degenerado.

Tomemos agora o caso que nos interessa: o complexo octaédrico  $XY_6$  (simetria  $O_h$ ).

Os modos de vibração correspondentes são mostrados

na fig. 3 , onde as seis primeiras coordenadas são do tipo simétrico, como podemos observar na tabela 1.

TABELA 1

$Q_1$	$\alpha_{1g}$	$(x_1 - x_4 + y_2 - y_5 + z_3 - z_6) / \sqrt{6}$
$Q_2$	$\varepsilon g(v)$	$(x_1 - x_4 - y_2 + y_5) / 2$
$Q_3$	$\varepsilon g(u)$	$(2z_3 - 2z_6 - x_1 + x_4 - y_2 + y_5) / 2\sqrt{3}$
$Q_4$	$\tau_{2g}(\xi)$	$(z_2 - z_5 + y_3 - y_6) / 2$
$Q_5$	$\tau_{2g}(\eta)$	$(x_3 - x_6 + z_1 - z_4) / 2$
$Q_6$	$\tau_{2g}(\xi)$	$(y_1 - y_4 + x_2 - x_5) / 2$
$Q_7$	$\tau_{1u}^a(x)$	$(x_2 + x_3 + x_5 + x_6) / 2$
$Q_8$	$\tau_{1u}^a(y)$	$(y_1 + y_3 + y_4 + y_6) / 2$
$Q_9$	$\tau_{1u}^a(z)$	$(z_1 + z_2 + z_4 + z_5) / 2$
$Q_{10}$	$\tau_{1u}^b(x)$	$(x_1 + x_4) / \sqrt{2}$
$Q_{11}$	$\tau_{1u}^b(y)$	$(y_2 + y_5) / \sqrt{2}$
$Q_{12}$	$\tau_{1u}^b(z)$	$(z_3 + z_6) / \sqrt{2}$
$Q_{13}$	$\tau_{2u}(\xi)$	$(x_2 + x_5 - x_3 - x_6) / 2$
$Q_{14}$	$\tau_{2u}(\eta)$	$(y_3 + y_6 - y_1 - y_4) / 2$
$Q_{15}$	$\tau_{2u}(\xi)$	$(z_1 + z_4 - z_2 - z_5) / 2$

A estrutura tipo  $xy_6$  possui 21 graus de liberdade. Foram citadas apenas 15 coordenadas normais, pois as demais coordenadas  $Q_{16} \dots Q_{21}$  são rotações ou translações.

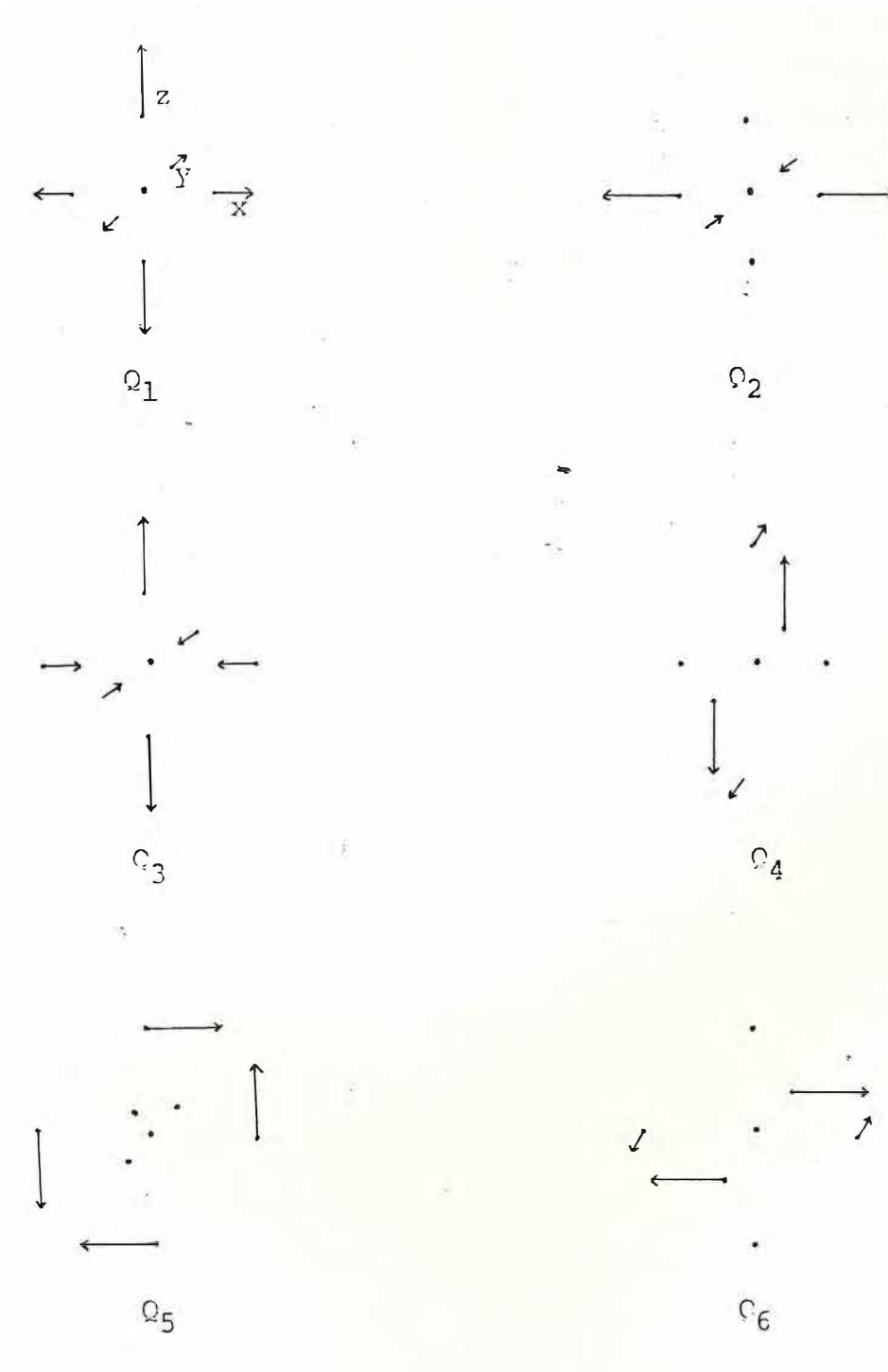


Figura 3. Distorções do complexo  $XY_6$  nas coordenadas normais. (7)

A coordenada  $Q_3$  representa uma distorção tetragonal, diminuindo a simetria  $O_h \rightarrow D_{4h}$ . Da mesma maneira  $(Q_4+Q_5+Q_6)$  ou  $(Q_7+Q_8+Q_9)$  representam uma distorção trigonal, diminuindo a simetria  $O_h \rightarrow D_{3d}$ .

As coordenadas  $Q_7 \dots Q_{15}$  são do tipo ímpar ou tipo u, com respeito a reflexão na origem, indo introduzir termos não lineares no Hamiltoniano (5)

Se usarmos o resultado de Jahn-Teller<sup>(1)</sup> que somente teremos termos lineares nestes deslocamentos quando suas representações estiverem contidas no produto  $\psi_i^{0*} \psi_j^0$  (Eq. 7) das representações do átomo central por ele mesmo, concluímos que  $\frac{\partial V}{\partial Q_k}$  deverá possuir paridade par, uma vez que  $\psi_i^{0*}$  e  $\psi_j^0$  por serem da mesma representação irreduzível, apresentam uma função resultante par.

### I.b - O Hamiltoniano de Jahn-Teller

Tomemos agora o nosso sistema e observemos que os elétrons se dividem em dois grupos: os ativos, que participam do efeito J.T., e os inativos, que praticamente não são excitados para níveis mais altos, sendo mais estáticos.

Se não considerássemos os elétrons ativos, o Hamiltoniano seria do tipo:

$$H_{\text{nuc}} = \frac{1}{2} \sum_k \left( \frac{p_k^2}{\mu_k} + \mu_k \omega_k^2 Q_k^2 \right) + V'(Q) \quad (8)$$

onde  $V'(Q)$  representa efeitos anarmônicos.

Negligenciando  $V'(Q)$ , teríamos os autovalores

$$E_n(n_1 \dots n_k \dots) = \sum_k \hbar \omega_k (n_k + 1/2) \quad (9)$$

Incluindo os elétrons ativos, veremos que eles se movem num potencial  $V(q, Q)$ , que é função da coordenada do elétron  $q$  e da coordenada nuclear  $Q$ .

O Hamiltoniano para os elétrons ativos é (Eq. 4)

$$H_e = H_s + \sum_k \left( \frac{\partial V}{\partial Q_k} \right) Q_k + \dots \quad (10)$$

onde  $H_s$  é o Hamiltoniano para os elétrons ativos na situação estática.

Vamos supor que  $H_s$  possui um autovalor  $\bar{E}$  degenerado (degenerescência de ordem  $g$ ), com autofunções transformando-se de acordo com a R.I. $\Gamma$ . Então o Hamiltoniano eletrônico efetivo de 1<sup>a</sup> ordem para  $\Gamma$  é uma matriz  $g \times g$ . Estes elementos em 1<sup>a</sup> ordem em  $Q_k$  são:

$$H_{ij}^{(1)} = \bar{E} \delta_{ij} + \sum_k h_{ij}^{(k)} Q_k \quad (11)$$

com  $h_{ij}^{(k)} = \frac{\partial V}{\partial Q_k} \langle j | > \langle i | >$  são subestados ortogonais pertencentes a  $\Gamma$ .

Combinando os resultados e esquecendo a contribuição dos termos anarmônicos em 1<sup>a</sup> ordem, ficamos com  $H_{ij}^{(I)} = H_{ij}^{(1)} + H_{nuc}$

$$H_{ij}^{(I)} = \bar{E} \delta_{ij} + \sum_k \left[ \frac{P_k^2}{\mu_k} + \mu_k \omega_k^2 Q_k^2 \right] \delta_{ij} + h_{ij} Q_k \quad (12)$$

que é o Hamiltoniano e 1ª ordem para o efeito Jahn-Teller.

Se desejarmos considerar a interação spin-órbita teríamos

$$H = H_{ij}^{(I)} + \lambda L.S. \quad (13)$$

### I.c - Efeito Jahn-Teller em Estados Triplamente Degenerados

JAHN e TELLER (1937) mostraram que qualquer complexo com uma degenerescência eletrônica orbital é instável em oposição a uma coordenada normal  $Q_k$ , que baixa sua simetria.

Tomando o complexo octaédrico, foi visto que, por argumentos de teoria de grupo temos seis coordenadas normais que são ativas com relação ao efeito JAHN e TELLER.

A configuração do elétron da impureza no estado fundamental é  $(s^2)$ , dando um termo não degenerado  $^1S_0$  ( $^1A_{1g}$  no cristal). A configuração do primeiro estado excitado do elétron é  $(sp)$ , levando aos termos degenerados  $^3P$  e  $^1P$  (referidos na literatura como  $^3T_{1u}$  e  $^1T_{1u}$  no cristal) que são JAHN-TELLER ativos.

No complexo  $XY_6$ , o efeito JAHN-TELLER aparecera quando tivermos distorções envolvendo as coordenadas  $Q_k$  com  $k = 1, \dots, 6$ .

Notação Mulliken	$A_{1g}$	$E_g$	$T_{2g}$			
Notação Bethe	$\Gamma_{1g}$	$\Gamma_{3g}$	$\Gamma_{5g}$			
Coordenadas	$Q_1$	$Q_2$	$Q_3$	$Q_4$	$Q_5$	$Q_6$
Funções Base	1	$\frac{2}{\sqrt{3}}(x^2 - y^2)$	$\frac{2z^2 - x^2 - y^2}{\sqrt{3}}$	yz	zx	zy

O Hamiltoniano seria do tipo:

$$H = H_{ij}^{(I)} + \lambda L.S$$

onde H e o Hamiltoniano da Eq. (13).

Quando a interação spin-órbita é suficientemente pequena, comparada com a interação de troca (acoplamento RUSSEL - SAUNDERS), então  ${}^1T_{1u}$  e  ${}^3T_{1u}$  podem ser tratados separadamente.

Tomemos um complexo octaédrico num estado  ${}^1T_{1u}$  acoplado-se aos modos  $\alpha_{1g}$ ,  $\epsilon_g$ ,  $\tau_{2g}$  separadamente.

As bases da representação irredutível de  $E_g$  transformam-se como  $(x^2 - y^2, \frac{2z^2 - x^2 - y^2}{\sqrt{3}})$ . Se denotamos as coordenadas de configuração da rede do modo  $E_g$ , que correspondem a estas bases por  $Q_2, Q_3$ , teremos a matriz de interação para o estado eletrônico  $T_{1u}$  (Eq. 11)\*

\* Uma sugestão é usar o teorema de WINER-ECKART escrevendo a matriz  $h_{ij}(k)$  em termos dos coeficientes de CLEBSCH-GORDAN.

$$H^{(1)}(O_h, T_{1u}, E_g) = b \begin{pmatrix} Q_2 - \frac{1}{\sqrt{3}} Q_3 & 0 & 0 \\ 0 & -Q_2 - \frac{Q_3}{\sqrt{3}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2}{\sqrt{3}} Q_3 \end{pmatrix}$$

Ficamos então com o Hamiltoniano:

$$H^{(I)} = H^{(1)} + T_\epsilon + \frac{1}{2} \mu \omega_\epsilon^2 (Q_2^2 + Q_3^2) \quad (14)$$

$T_\epsilon$  → energia cinética do núcleo, devido ao movimento no espaço  $(Q_2, Q_3)$ .

$\omega_\epsilon$  → frequência de vibração neste espaço.

Negligenciando as distorções  $E_g$  e tomamos os modos  $T_{2g}$ , que se transformam como  $yz, zx$  e  $xy$  e com coordenadas de rede correspondente a  $Q_4, Q_5$  e  $Q_6$ , teremos a matriz de interação:

$$H^{(1)}(O_h; T_{1u}, T_{2g}) = c \begin{pmatrix} 0 & Q_6 & Q_5 \\ Q_6 & 0 & Q_4 \\ Q_5 & Q_4 & 0 \end{pmatrix}$$

Então,

$$H^{(I)} = H^{(1)} + T_\tau + \frac{1}{2} \mu \omega_\tau^2 (Q_4^2 + Q_5^2 + Q_6^2) \quad (15)$$

Podemos agora escrever o Hamiltoniano de interação:

$$H^{(1)}(O_h, T_{1u}) = \begin{pmatrix} aQ_1 + b(Q_2 - \frac{Q_3}{\sqrt{3}}) & cQ_6 & cQ_5 \\ cQ_6 & aQ_1 + b(-Q_2 - \frac{Q_3}{\sqrt{3}}) & cQ_4 \\ cQ_5 & cQ_4 & aQ_1 + \frac{2bQ_3}{\sqrt{3}} \end{pmatrix}$$

e adicionando a energia potencial referente as forças restauradoras, temos:

$$H = H^{(1)} + T_\epsilon + T_\tau + \frac{1}{2} \mu (\omega_\epsilon^2 (Q_2^2 + Q_3^2) + \omega_\tau^2 (Q_4^2 + Q_5^2 + Q_6^2) + \omega_\alpha^2 Q_1^2) + T_\alpha \quad (16)$$

Segundo o teorema de HELLMANN-FEYNMAN<sup>(27)</sup>, para que uma dada configuração nuclear seja estável, o valor esperado da força generalizada deve ser zero:

$$\langle a | \frac{\partial H^{(1)}}{\partial Q_i} | a \rangle + \frac{\partial V}{\partial Q_i} = 0 \quad i = 1, \dots, 6 \quad (17)$$

onde  $|a\rangle$  é o estado eletrônico que obedece a equação de autovalores:

$$H^{(I)} |a\rangle = \epsilon |a\rangle \quad \text{com} \quad H^{(I)} = H^{(1)} + V \quad (18)$$

ÖPIK e PRYCE<sup>(7)</sup> exprimiram o estado eletrônico orbital como  $a_1|x\rangle + a_2|y\rangle + a_3|z\rangle$  tendo então a condição adicional:

$$\sum_{k=1}^3 a_k^2 = 1 \quad \text{e} \quad \langle a|a\rangle = 1 \quad (19)$$

Desta maneira, foram determinados os pontos estacionários das diversas simetrias: 3 pontos de simetria tetragonal, 4 trigonal e seis pontos de simetria intermediária.

O problema seguinte foi determinar quais destes pontos são mínimos.

Os pontos estacionários obtidos são mínimos se incrementos arbitrários  $q_i$  às coordenadas  $Q_i^0$  causam um incremento positivo definido a energia  $E_i^0$ .

$$U(q_i) = E(Q_i^0 + q_i) - E(Q_i^0) > 0 \quad (20)$$

Desta desigualdade obtemos as condições que demarcam os domínios da existência do mínimo.

Teremos que o ponto estacionário tetragonal será mínimo quando  $f(c) < f(b)$ ; caso contrário, o mínimo será trigonal, onde  $b$  e  $c$  são os parâmetros de acoplamento.

Desta maneira, ÖPIK e PRYCE mostraram que nas APES dos estados  ${}^1T_{1u}$  existe um tipo de mínimo que será tetragonal  $f(c) < f(b)$  ou trigonal  $f(c) > f(b)$ .

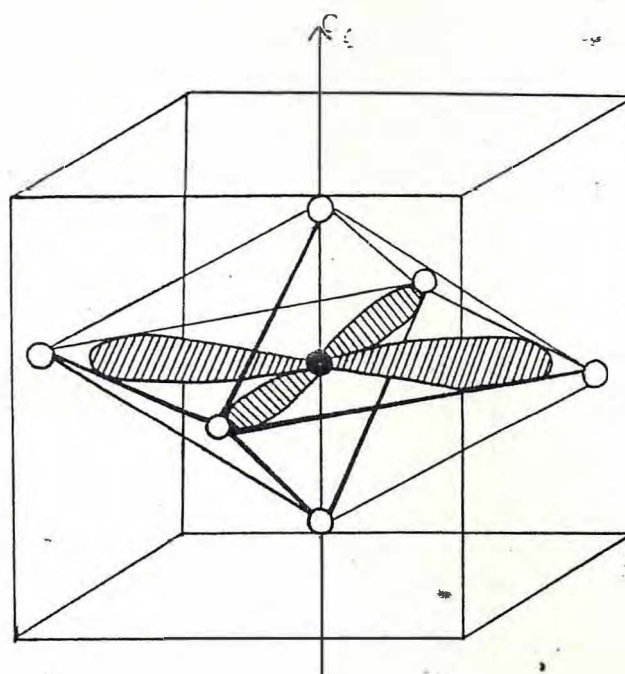
O mínimo tetragonal encontra-se no sub-espço  $eg(Q_2Q_3)$ , correspondendo a distorções do longo de  $(1,0,0)$   $(0,1,0)$  ou  $(0,0,1)$ . O mínimo trigonal existe no subespaço

$\tau_{2g}(Q_4 Q_5 Q_6)$ , correspondendo a distorções ao longo de  $(1,1,1)(\bar{1},1,1)(1,\bar{1},1)$  ou  $(1,1,\bar{1})$  (Fig. 4).

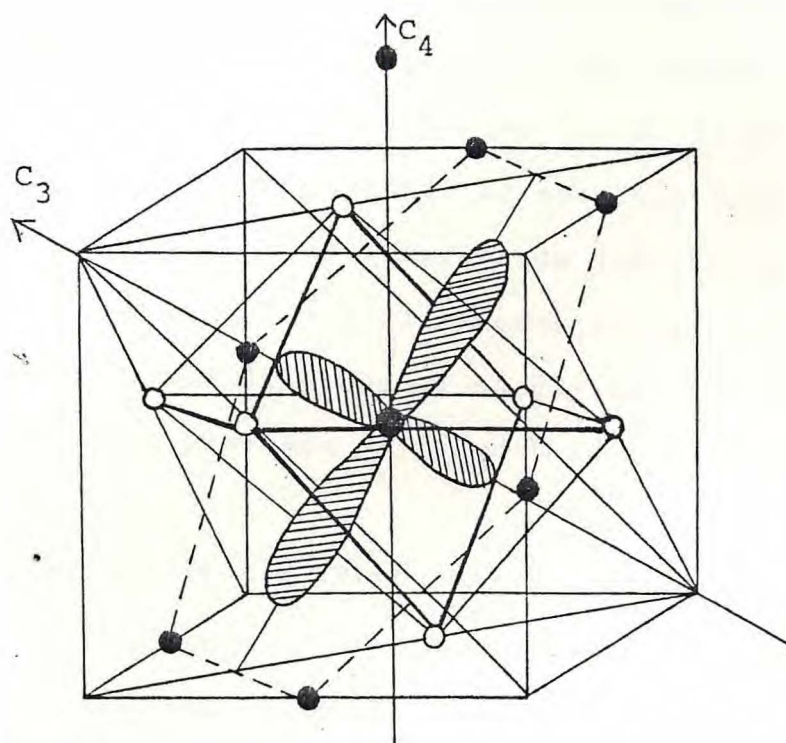
Neste mesmo trabalho (Ref. 7) é demonstrada a existência de mínimos romboico (x) e tetragonal (T) nas APES  ${}^3T_{1u}$ , usando a interação spin-órbita como perturbação.

Posteriormente iremos constatar que a existência das bandas de emissão  $A_T$  e  $A_X$  são atribuídas a transições dos mínimos T e X ao estado fundamental.

- 1
- 2
- 3



(a)



(b)

Figura 4. Distorções da rede em torno do ion ativador no estado excitado  ${}^3T_{1u}$ .

a) Mínimo tetragonal

b) Mínimo trigonal

com 1,2 cátions e ânions da rede e 3 sendo o ion ativador. (20)

## CAPÍTULO II - PROPRIEDADES DOS HALETOS ALCALINOS DOPADOS COM TÁLIO OU GÁLIO.

### II.a - Propriedades Gerais

Na maioria das vezes assumimos o ( $Tl^+$ ) ou ( $Ga^+$ ) presente na rede como uma impureza monovalente; e que o íon Tálcio substitui um íon álcali, estando esta impureza distribuída uniformemente pelo cristal<sup>(3)</sup>. Isto é razoável quando a concentração de impureza no cristal é menor que 0.01%. Os haletos alcalinos fósforos possuem um espectro de absorção constituído de duas partes: uma banda característica da substância pura, que se localiza na faixa de energias maiores do que 6eV (limiar fundamental de absorção), e bandas satélites bem menos intensas, decorrentes da presença do íon ativador (bandas A,B,C e D) (Fig. 5 )

Estas bandas são atribuídas à absorção de luz com excitação de elétrons para os níveis de energia das impurezas que se situam na banda proibida.

As bandas contêm estruturas (dubleto da banda A, triplete da banda C, etc), refletindo a complexidade de interações dos níveis que fazem destes fósforos um bom campo para o estudo de acoplamento spin-órbita, efeito Jahn-Teller e outros

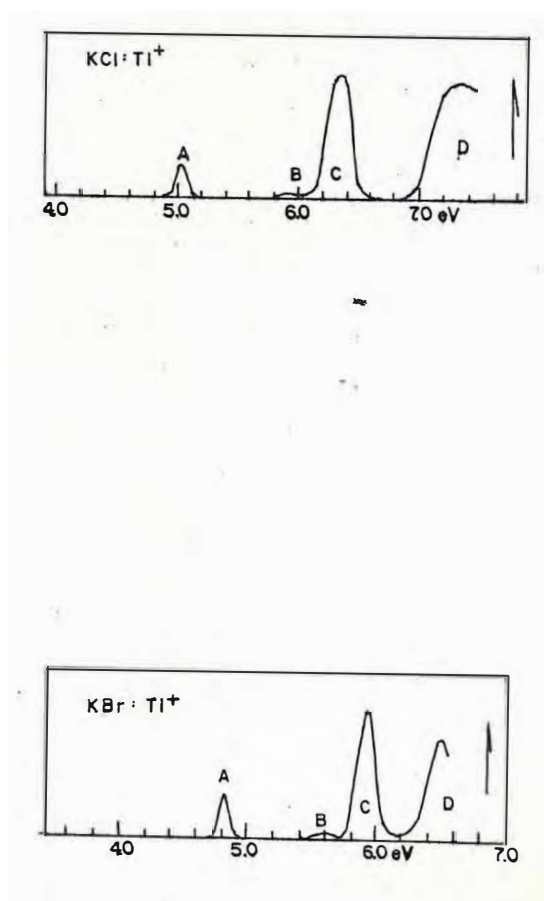


FIGURA 5 - Espectros de absorção ótica de Halogenetos Alcalinos com baixa concentração de impurezas do tipo  $Tl^+$  medidos a  $T = 77K$ . A seta indica a posição do primeiro pico de excitação.

(Ref. 41)

	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	B	C <sub>2</sub>	D <sub>1</sub>
KBr:Tl <sup>+</sup>	~ 2600Å		~ 2221Å	~ 2090Å	~ 1907Å
KBr:Ga <sup>+</sup>	~ 2730Å	~ 2671Å	~ 2600Å	~ 2250Å	
KCl:Tl <sup>+</sup>	~ 2464Å		~ 2087Å	~ 1949Å	~ 1839Å ~ 1689Å

T = 77K (Ref.41)

BANDA	A	B	C	D
	$^1A_{1g} \rightarrow ^3T_{1u} \quad (^1S_0 \rightarrow ^3P_2)$	$^1A_{1g} \rightarrow ^3T_{2u} \quad (^1S_0 \rightarrow ^3P_2)$	$^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1u} \quad (^1S_0 \rightarrow ^1P_1)$	Exciton perturbado pela presença do íon Tálcio

A excitação do íon ativador para uma destas bandas responsável pela luminescência, por isso estes compostos são chamados fósforos.

A excitação na banda A produz duas bandas de emissão A<sub>T</sub> e A<sub>X</sub>, em ordem decrescente de energia. Os fósforos tipo Tl<sup>+</sup> foram classificados em três grupos conforme as intensidades das bandas A<sub>T</sub> e A<sub>X</sub><sup>(8)</sup>. No grupo 1 (KBr:Ga<sup>+</sup>) predomina a banda A<sub>X</sub> à temperatura ambiente. No grupo 2 (KBr:Tl<sup>+</sup>) as duas bandas coexistem com a mesma ordem de intensidade na temperatura ambiente, e no grupo 3 somente a banda A<sub>T</sub> é observada numa longa faixa de temperatura.

Como vimos anteriormente, temos a existência de dois

tipos de mínimos, tetragonal (T) e rômboico (X) nas APES dos estados  $^3T_{1u}$ . Acredita-se que as bandas de emissão  $A_T$  e  $A_X$  sejam devido a transições dos mínimos T e X ao estado fundamental, respectivamente.

A variação do espectro de emissão com a temperatura pode ser explicado em termos da distribuição do sistema entre os mínimos T e X.

Segundo o modelo proposto<sup>(8)</sup>, temos que a temperatura muito baixas, o mínimo T é preferencialmente ocupado, e a barreira entre os mínimos é grande, de maneira que X está praticamente vazio. A medida que a temperatura cresce, X começa a ser ocupado. Assim a temperatura mais altas, ambos são ocupados.

## II.b. - Efeitos de Altas Concentrações de Impurezas no Espectro Ótico

As propriedades do íon Tálcio isolado ( $Tl^+$  monômero) são bem conhecidas assim como  $Ga^+$  e  $In^+$ . Quando tratamos com cristais de Haletos Alcalinos contendo alta concentração de Tálcio (> 0.01 mole%) nós observamos novas bandas de absorção e emissão que não aparecem no cristal fracamente dopado<sup>(39,40)</sup>.

O espectro de absorção a 15K do  $KBr:Tl^+$  (0.06 mole%) observado revela o surgimento de novas bandas a 2650Å, 2285Å e 2165Å. Observou-se no entanto que as intensidades de absorção são independentes da temperatura e que a intensidade do pico é proporcional ao quadrado da concentração de Tálcio. (Ref. 39 ).

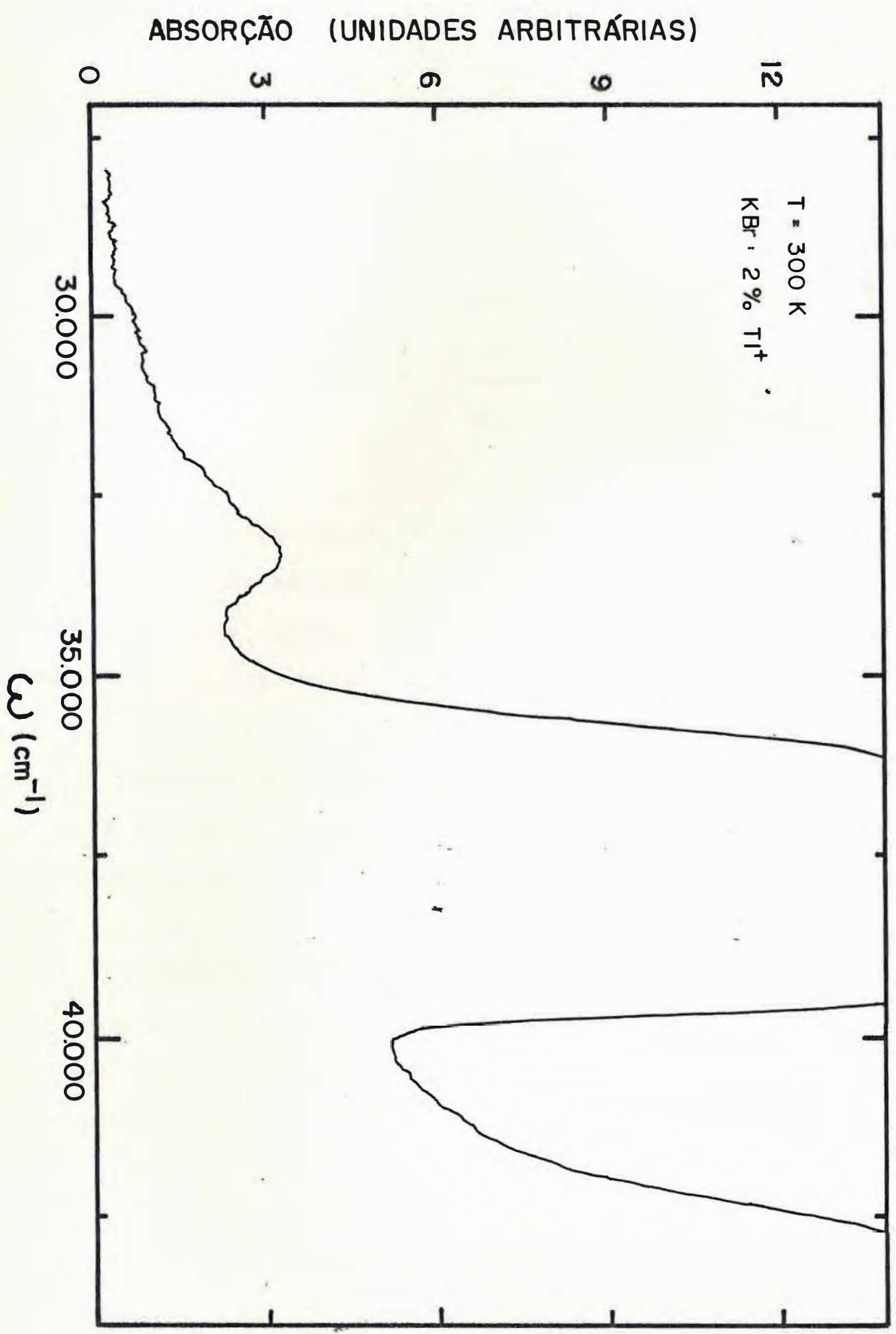
Se agora tomarmos o espectro de emissão da mesma amostra a 77K, observamos que o espectro das bandas  $A_T(3110\text{Å})$  e  $A_X(3620\text{Å})$  mostram-se com novas bandas de emissão;  $3110\text{Å}$ ,  $3620\text{Å}$  e  $4420\text{Å}$  sendo esta a mais intensa. Este comportamento é atribuído a existência de dímeros que consistiram de íons  $Tl^+$  ocupando posições de íons alcali vizinhas. (Ref. 39 ).

O comportamento de cristais com mais altas concentrações não é conhecido.

Os cristais estudados neste trabalho apresentam concentrações da ordem de 0,5 moles% a 2 moles%, de impurezas, o que os coloca numa faixa de altamente concentrados.

O espectro de absorção de um destes cristais ( $KBr:2\%Tl^+$ ) (Fig. 6 ), obtido à temperatura ambiente, mostra a existência de uma banda de absorção a  $3000\text{Å}$  ( $\sim 33.000\text{ cm}^{-1}$ ), que não é mencionada na literatura enquanto o espectro de absorção do  $KCl:0,5\%Tl^+$  não apresenta nenhuma banda adicional às já conhecidas.

FIGURA 6



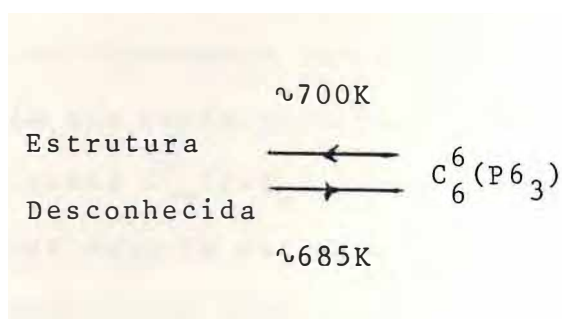
CAPÍTULO III - TRANSIÇÕES DE FASE EM CRISTAIS DE  $\text{KLiSO}_4$

Nos últimos anos um crescente numero de trabalhos sobre as propriedades físicas do sulfato de lítio e potássio foi publicado.

O cristal de  $\text{KLiSO}_4$  apresenta-se, à temperatura ambiente, numa estrutura hexagonal pertencente ao grupo  $C_6^6$  com duas moléculas por célula unitária.

Transições de fase foram observadas com o auxílio de diversas técnicas como difração de neutrons, espectroscopia Raman e infravermelho, condutividade elétrica e constante dielétrica entre outras.

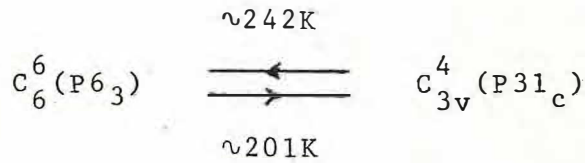
Através do estudo do espalhamento Raman<sup>(45)</sup> e constante dielétrica<sup>(42)</sup> foi observada a existência de uma transição da fase ferroelétrica ( $C_6^6$ ) para uma fase superiônica com estrutura desconhecida. Observou-se histerese da ordem de 15K.



Acredita-se que esta transição esteja ligada à desordem na orientação do sulfato na fase de alta temperatura.

Através do estudo do espectro Raman dependente da temperatura, foi observado por BANSAL et al<sup>(44)</sup> uma nova transição de fase. A fase hexagonal  $C_6^6$  da temperatura ambiente passa a uma fase trigonal  $C_{3v}^4 (P31_c)$  a 201K quando os espectros são obtidos no sentido decrescente da temperatura, e 242K no

sentido inverso.



O rearranjo de átomos associados com esta transição de fase, consistiria simplesmente na reorientação de um dos tetraedros  $\text{SO}_4$  por  $60^\circ$  em torno do eixo C. Os outros átomos permanecem fixos em suas posições originais (Fig. 7).

Na fase  $\text{C}_6^6$ , o tetraedro está relacionado com um eixo de ordem seis (localizado nos cantos da célula unitária (Fig. 7)). A fase  $\text{C}_{3\text{v}}^4$  está relacionada com um plano de deslizamento vertical (representado pela diagonal na Fig. 7).

Recentes estudos de raio-X mostraram a existência de uma nova transição de fase a  $190\text{K}$ <sup>(46)</sup> vista como sendo de ordem. Os autores observaram também a existência de uma fase intermediária que seria provavelmente hexagonal  $\text{C}_{6\text{v}}^4 (\text{P}6_3\text{mc})$  ao invés de trigonal  $\text{C}_{3\text{v}}^4 (\text{P}31_{\text{c}})$  como sugerido por BANSAL et al<sup>(44)</sup>. Esta fase estaria na região de  $190\text{K}$  a  $216\text{K}$ , não tendo sido possível medir seus parâmetros de rede.

Esta nova simetria poderia ser explicada pela rotação do tetraedro  $\text{SO}_4$  em torno do eixo de ordem seis por um ângulo de  $27^\circ$ , resultando em um aumento de simetria pela criação de um plano de espelho paralelo ao eixo de ordem seis. (Fig. 8).

Para visualizarmos estas estruturas cristalinas do  $\text{KLiSO}_4$  devemos considerar o átomo de oxigênio localizado no

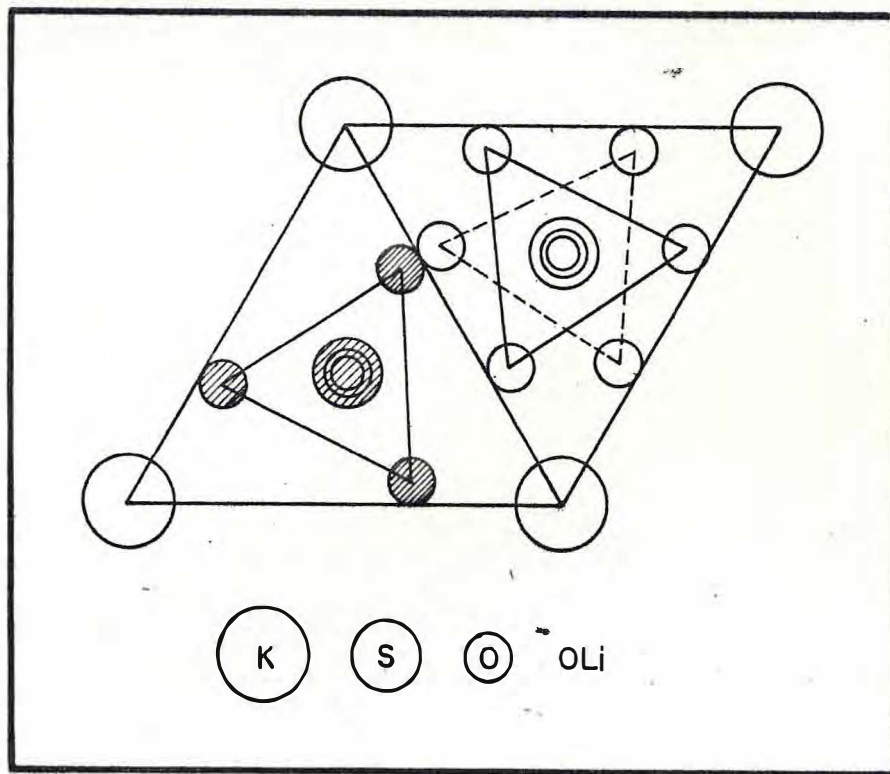


FIGURA 7 - A projeção da célula unitária do  $\text{KLiSO}_4$  no plano (a-b). Uma das ligações S-O encontra-se ao longo do eixo C. A projeção do tetraedro apresenta-se como triângulos equiláteros com "S" como centróide.

Os dois íons sulfato, são deslocados de  $C/2$  ao longo do eixo C na célula unitária, isto está indicado por círculos escuros e claros.

O triângulo sólido representa a orientação relativa do tetraedro na fase  $C_6^6$  (ordem anti-paralela).

O arranjo paralelo na fase  $C_{3v}$  é obtido reorientando-se um grupo de íons  $\text{SO}_4$  como representado pelo triângulo pontilhado. (Ref. 44)

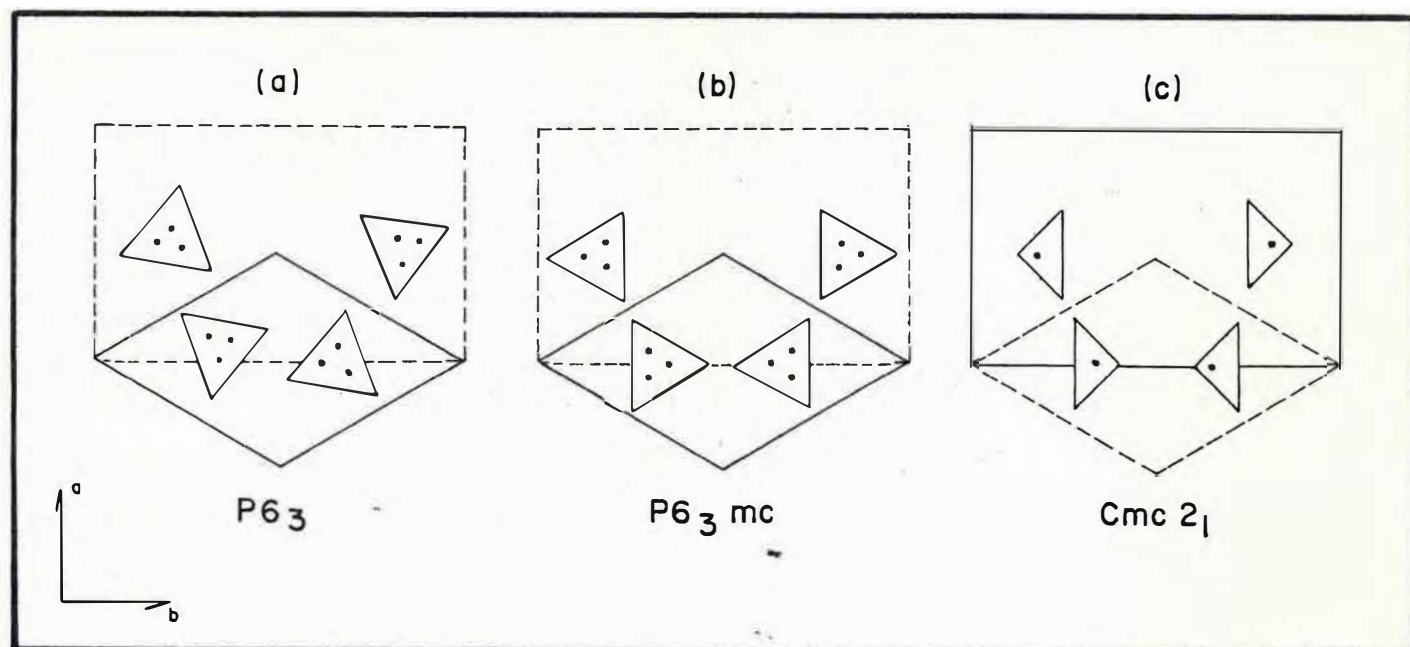


FIGURA 8 - Temos a estrutura do  $KLiSO_4$  em fases consecutivas. Os triângulos representando o tetraedro  $SO_4$ . Os átomos de oxigênio do topo do tetraedro são colocados aleatoriamente com relação a posição central são marcados com pontos

(a) - Fase hexagonal (temperatura ambiente)

(b) - Fase intermediária

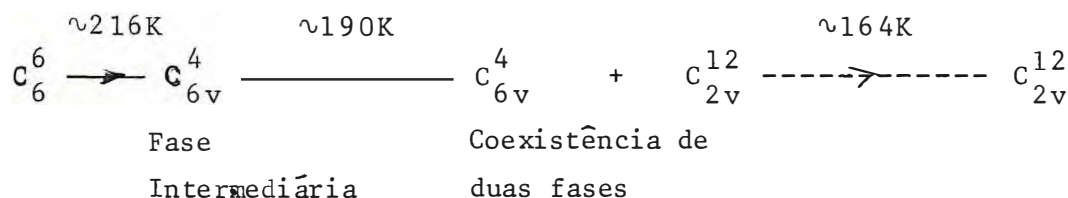
(c) - Fase ortorrômbica. (Ref. 46 )

topo do tetraedro  $SO_4$  não apresentando uma posição fixa, mas ocupando aleatoriamente três posições em torno do eixo  $6_3$  (representado por 3 pontos nas Figs. 8a e 8b).

Quando o tetraedro  $SO_4$  realiza a rotação, a estrutura adquire a simetria  $P6_3mc$  com o oxigênio em posições aleatórias. A fixação do oxigênio numa posição definida fora do eixo  $6_3$  resulta numa inclinação do tetraedro  $SO_4$ . Temos então a diminuição da simetria, levando a uma estrutura ortorrômbica  $Cmc2_1$  (Fig. 8c). A inclinação do tetraedro  $SO_4$  explica a alongação da rede na direção  $a$  e diminuição na direção  $b$ , como resultado da transição da fase hexagonal à fase ortorrômbica.

Esta fase de baixa temperatura do  $KLiSO_4$  é polar e ferroelástica, coexistindo com a fase hexagonal entre 164K e 190K.

Teremos então o seguinte esquema:



Posteriormente FUJIMOTO et al<sup>(47)</sup> estudando a variação da constante dielétrica sob pressão hidrostática observaram a existência de duas transições de fase:




---

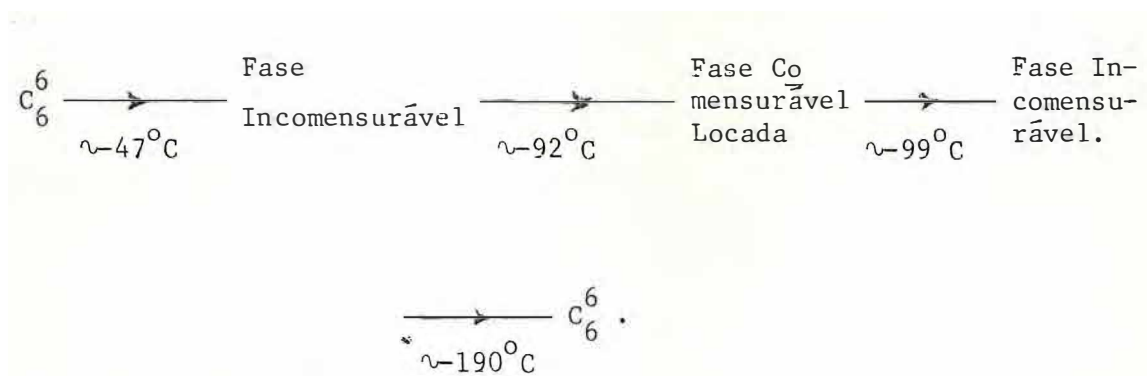
Sendo Provavelmente: FASE (I) -  $C_6^6$   
 FASE (II) -  $C_{6v}^4$   
 FASE (III) -  $C_{2v}^{12}$

Concluíram que as temperaturas de transição  $T_{I-II}$  e  $T_{II-III}$  aumentam com a pressão, de forma que se tem um ponto triplo a 4,3Kbar e  $14^{\circ}\text{C}$  onde a fase II desaparece.

FONSECA et al.,<sup>(48)</sup> utilizando a técnica de EPR observaram uma sequência de transições de fase caracterizadas pelo aparecimento de linhas satélites no espectro de ressonância. As experiências foram realizadas no sentido de crescente da temperatura, tendo o espectro mostrado diversas mudanças..

Entre  $-47^{\circ}\text{C}$  e  $-92^{\circ}\text{C}$  as linhas EPR possuem formas assimétricas típicas de fases incomensuráveis. A  $-92^{\circ}\text{C}$  as características assimétricas dos sistemas incomensuráveis desaparecem e cada linha ressonante do espectro da temperatura separa-se em quatro linhas. Significando que o vetor de onda estabiliza na rede base. A  $-99^{\circ}\text{C}$  as linhas voltam a apresentar novamente as formas características de um sistema incomensurável até a temperatura de  $-190^{\circ}\text{C}$ , quando o espectro volta a ser idêntico ao observado a temperatura ambiente.

Com base nestes resultados é proposto que o  $\text{KLiSO}_4$  possui cinco fases estruturais:



CAPÍTULO IV - NOVA TRANSIÇÃO DE FASE NO  $\text{KLiSO}_4$

MENDES FILHO et al<sup>(2)</sup> realizaram medidas de espalhamento Raman em  $\text{KLiSO}_4$ . As experiências foram realizadas no sentido crescente da temperatura. O cristal foi resfriado até 10K e lentamente a amostra foi aquecida, sendo obtidos os espectros para as diversas temperaturas.

Observou-se que os espectros  $Y(zz)Y$  (fonons A) não mostraram nenhuma mudança significativa em qualquer região de frequência, com exceção de um pico a  $635\text{cm}^{-1}$  que aparece no espectro abaixo de 160K.

Por outro lado os modos  $E_1(\text{TO})+E_1(\text{LO})$  e  $A(\text{TO})+E_2$  apresentaram várias anomalias, tanto nas frequências dos fonons como na variação das intensidades com a temperatura. A mudança de intensidade de fonon  $E_1(\text{LO})$  a  $1.200\text{cm}^{-1}$  foi estudada confirmando a transição de fase que ocorre a 242K (no aquecimento) e 192K no resfriamento<sup>(44)</sup>.

A temperaturas menores que 120K observou-se mudanças no espectro que sugerem uma simetria  $C_3$  ao invés de  $C_6$  como sugerido por FONSECA et al<sup>(48)</sup>.

Baixando ainda mais a temperatura, observaram<sup>(2)</sup> grandes mudanças no espectro entre 10K e 50K. Novos picos em 472, 454 e  $409\text{cm}^{-1}$  aparecem nos modos  $E_1(\text{TO})+E_1(\text{LO})$  (Figs. 9 e 10) refletindo uma diminuição de simetria.

A existência destas anomalias nos levou a realizar medidas de constante dielétrica deste material, tentando tornar mais claro o seu comportamento a baixas temperaturas.

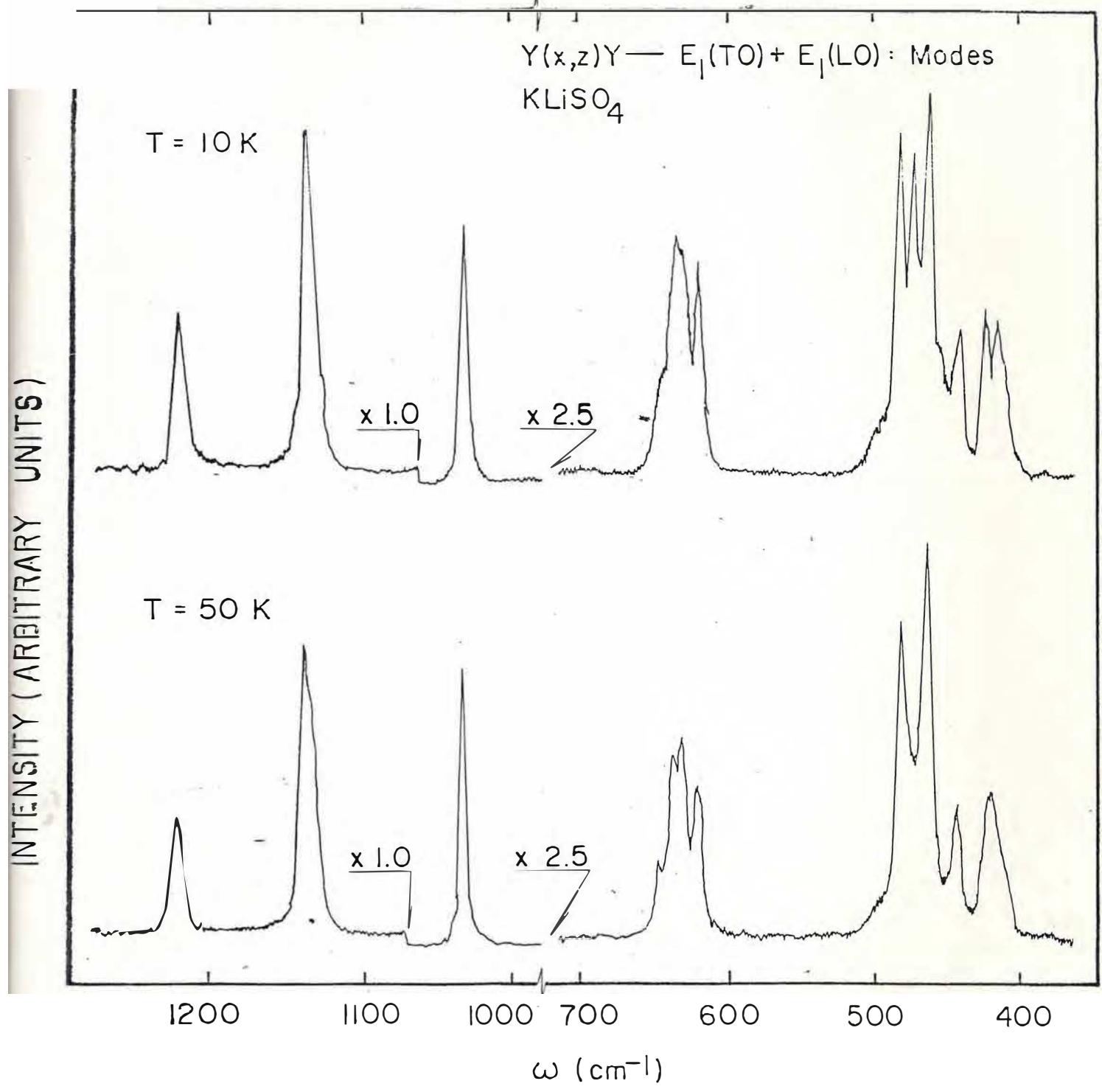


Figura 9

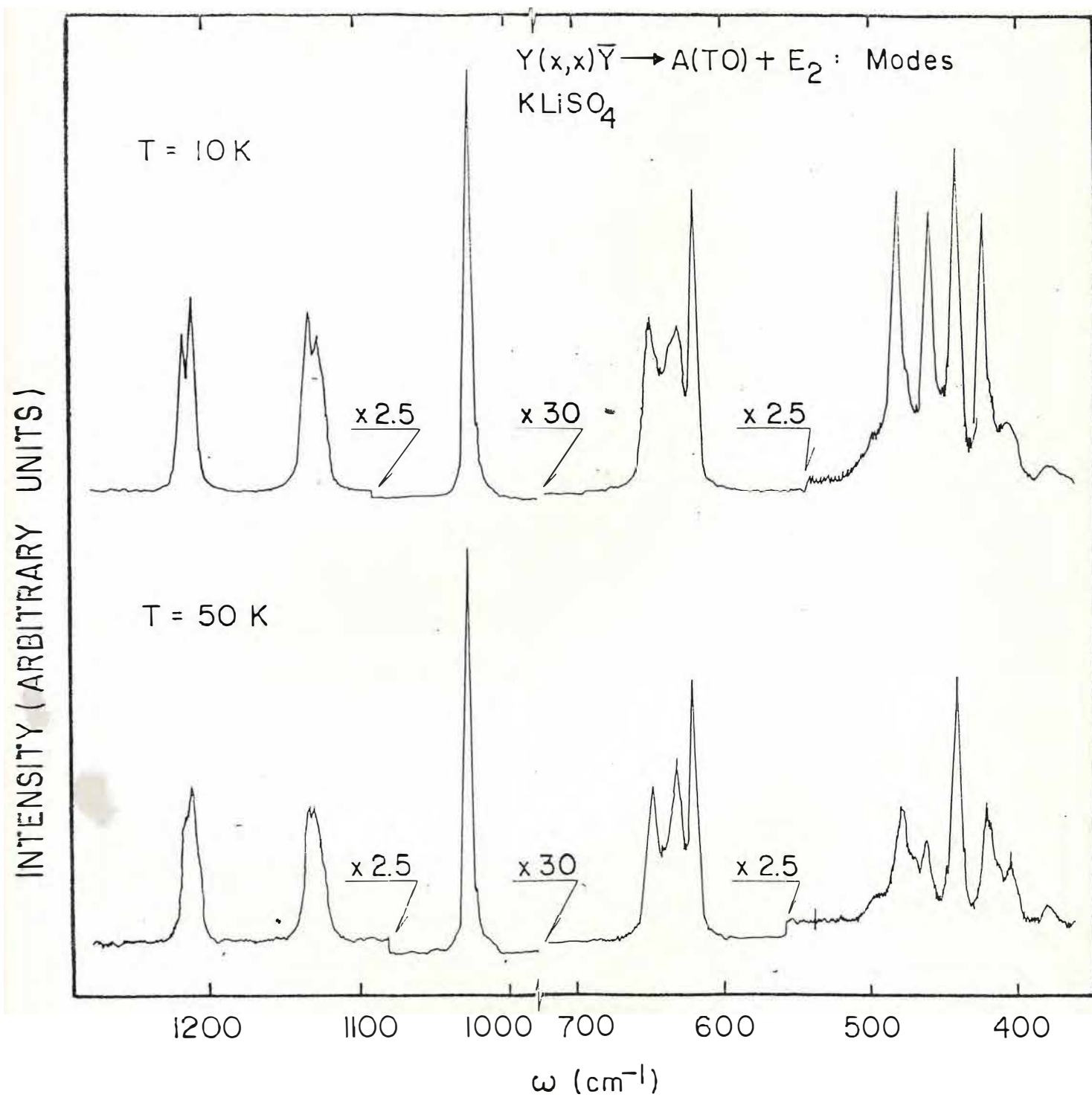


Figura 10

## CAPÍTULO V - PROCEDIME TO EXPERIMENTAL

### V.a. - Preparação das amostras dos Haletos Alcalinos

Como estávamos interessados em observar a variação da constante dielétrica do material, medimos em laboratório a capacitância da amostra deste material, já que a capacitância é proporcional a constante dielétrica a uma determinada temperatura.

De uma maneira geral as amostras possuem área superficial da ordem de 10 a 25mm<sup>2</sup> e espessura próxima de 0.4mm, resultando desta forma numa capacitância da ordem de 0.5 a 2pF, à temperatura ambiente.

Estas amostras foram clivadas nas diversas faces para proporcionar grande área de contato e pequena espessura, desta maneira resultando em um valor razoável para a capacitância.

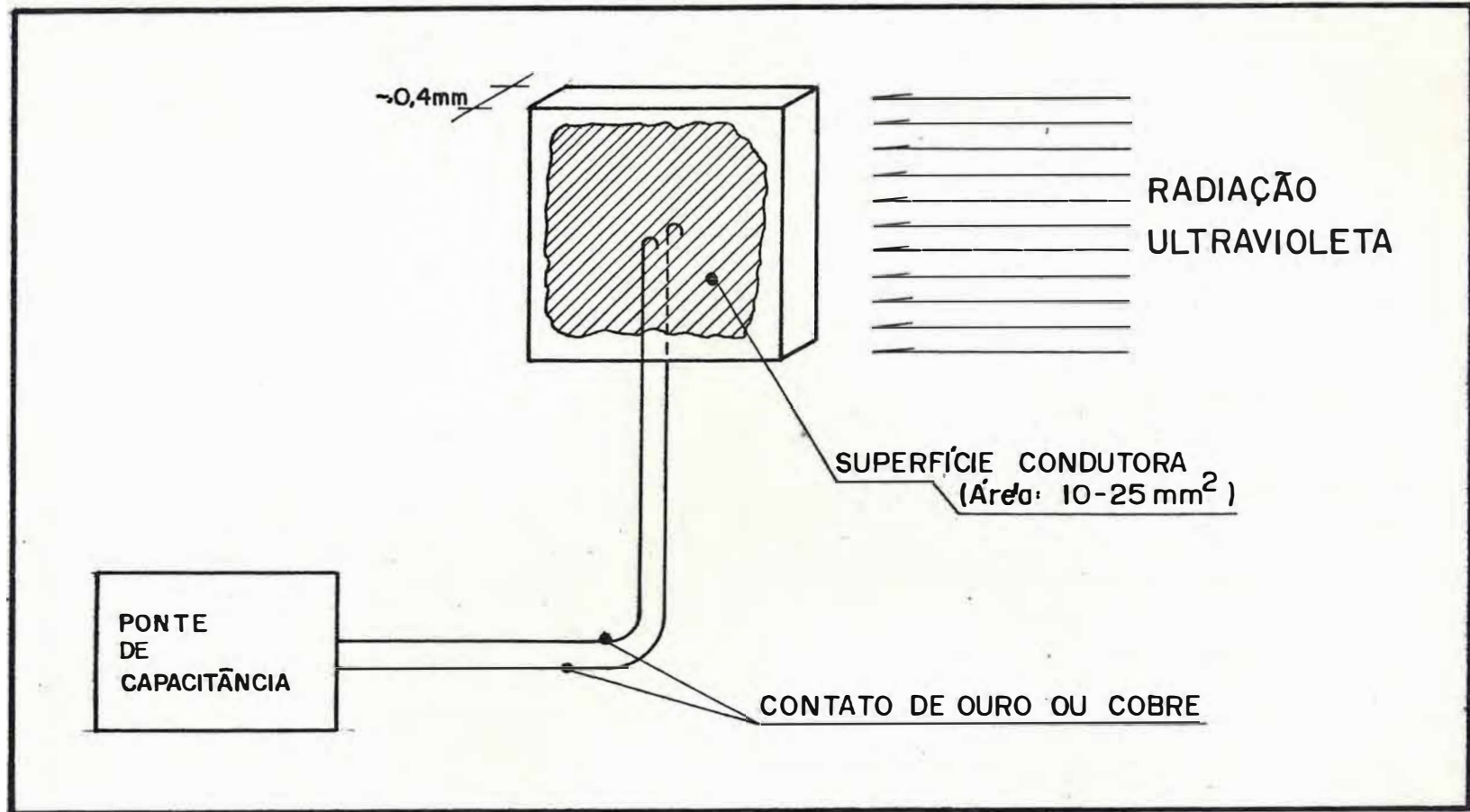
Para medirmos a capacitância desta amostra os contatos foram feitos com: tintura de prata da Sargent-Welch (Ag 58%) ou tinturas de Níquel ou Tungstênio preparadas no laboratório\*. Fixamos os contatos nas superfícies laterais da amostra com a ajuda da própria tintura.

Foram usados fios de contato de ouro e cobre. A amostra é disposta no suporte de maneira a receber a radiação ultravioleta diretamente sobre a face mais estreita (Fig. 11 ).

---

\*Preparamos uma emulsão em que o Níquel ou Tungstênio pulverizado (Merck) era dissolvido em Acetato n-Butila.

Figura 11



As amostras utilizadas foram  $\text{KBr:Tl}^+$  (0.6%  $\text{Tl}^+$  e 2%  $\text{Tl}^+$ ),  $\text{KBr:Ga}^+$  (0.5%  $\text{Ga}^+$ ) e  $\text{KCl:Tl}^+$  (0.5%  $\text{Tl}^+$ ) além de KBr puro. Submetemos algumas amostras a um "Quenching" antes das experiências. Eram mantidas num forno por 2h a temperatura de  $450^\circ\text{C}$  em média e subitamente colocadas sobre uma superfície metálica. Não observamos nenhuma mudança nas propriedades dos cristais submetidos a este tratamento térmico.

#### V.b. - Descrição das Experiências

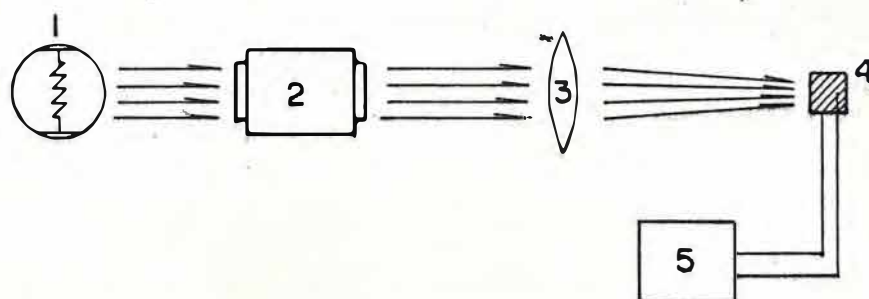
Basicamente foram montadas duas experiências de fotocapacitância na primeira (Esquema 1) temos uma lâmpada de mercúrio de 100W da Oriel modelo 6281 emitindo radiação que, após atravessar o monocromador e uma lente de quartzo, atinge uma amostra que se encontra a baixa temperatura.

Fixamos um comprimento de onda no ultravioleta e estudamos a variação da constante dielétrica do cristal sob o efeito desta excitação externa. Observou-se que, para uma dada temperatura, temos uma variação na capacitância da amostra, decorrente da excitação pela radiação ultravioleta.

Este efeito é mais intenso para certos comprimentos de onda e baixas temperaturas, sendo imperceptível à temperatura ambiente.

Nesta experiência além da lâmpada de mercúrio, utilizamos um monocromador Perkin-Elmer modelo 210 com rede de difração de 1440 L/mm e uma ponte de capacitância da General Radio modelo 1615-A trabalhando na frequência de 1KHz, além de um criostato de Nitrogênio Líquido da Andonian Cryogenics, com um controlador de temperatura construído no próprio Departamento.

ESQUEMA 1



- 1 - LÂMPADA DE MERCÚRIO
- 2 - MONOCROMADOR
- 3 - LENTE DE QUARTZO
- 4 - AMOSTRA
- 5 - PONTE DE CAPACITÂNCIA

Nesta experiência, como nas demais, as medidas de capacitância foram realizadas pelo processo de medida de três terminais<sup>(49)</sup>, dois deles realizando a medida com o terceiro proporcionando uma blindagem na capacitância a ser medida.

Posteriormente com o intuito de melhorar a sensibilidade utilizou-se o método de detecção síncrona (Esquema 2). Nesta experiência, além do equipamento anterior, utilizamos um amplificador Lock-in modelo 121 da Princeton Applied Research e um Chopper de velocidade variável modelo 192 da Princeton Applied Research.

Afim de se detectar a modulação de baixa frequência da capacitância causada pela modulação da radiação foi necessário filtrar o sinal do detetor de nulos da ponte, usando-se um filtro que permitisse a presença do sinal de baixa frequência.

Observamos que a constante de tempo do retificador de veria possuir dois limites:

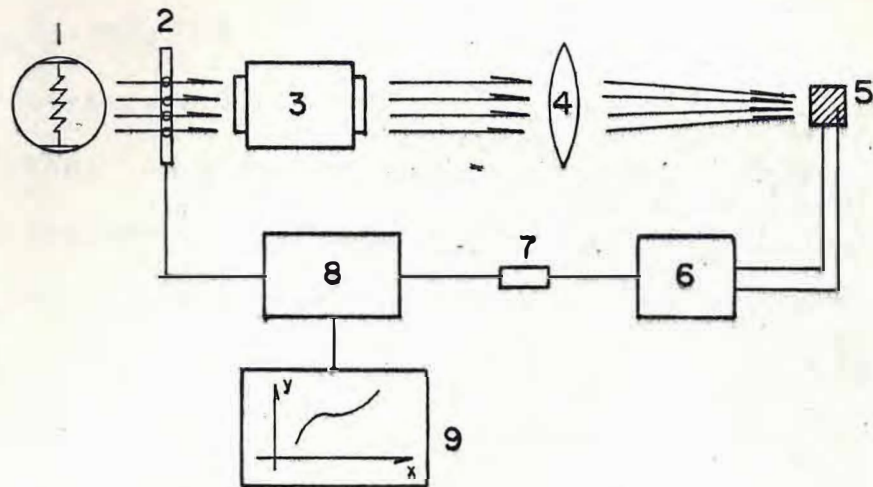
$$\frac{1}{f_p} < \tau < \frac{1}{f_c} \quad \text{com}$$

$f_c \rightarrow$  frequência do Chopper  
 $f_p \rightarrow$  frequência da ponte  
 $\tau = RC \rightarrow$  constante de tempo do circuito.

trabalhamos com o Chopper variando em frequência de 5 a 100Hz, enquanto a ponte com uma frequência de 1KHz. Utilizamos um circuito com  $\tau \approx 6\text{ms}$ .

Devemos observar que a utilização deste circuito retificador causa uma atenuação do sinal:

ESQUEMA 2



- 1 - LÂMPADA DE MERCÚRIO OU XENÔNIO
- 2 - CHOPPER
- 3 - MONOCROMADOR
- 4 - LENTE DE QUARTZO
- 5 - AMOSTRA
- 6 - PONTE DE CAPACITÂNCIA
- 7 - CIRCUITO RETIFICADOR
- 8 - AMPLIFICADOR LOCK-IN
- 9 - REGISTRADOR

$$I = \frac{I_0}{\sqrt{1 + 4\pi^2 \tau^2 f^2}} \quad I - \text{Intensidade do sinal}$$

esta maneira quando medirmos a intensidade do sinal de capacitância versus frequência do Chopper devemos levar em conta esta correção (Fig. 12 ).

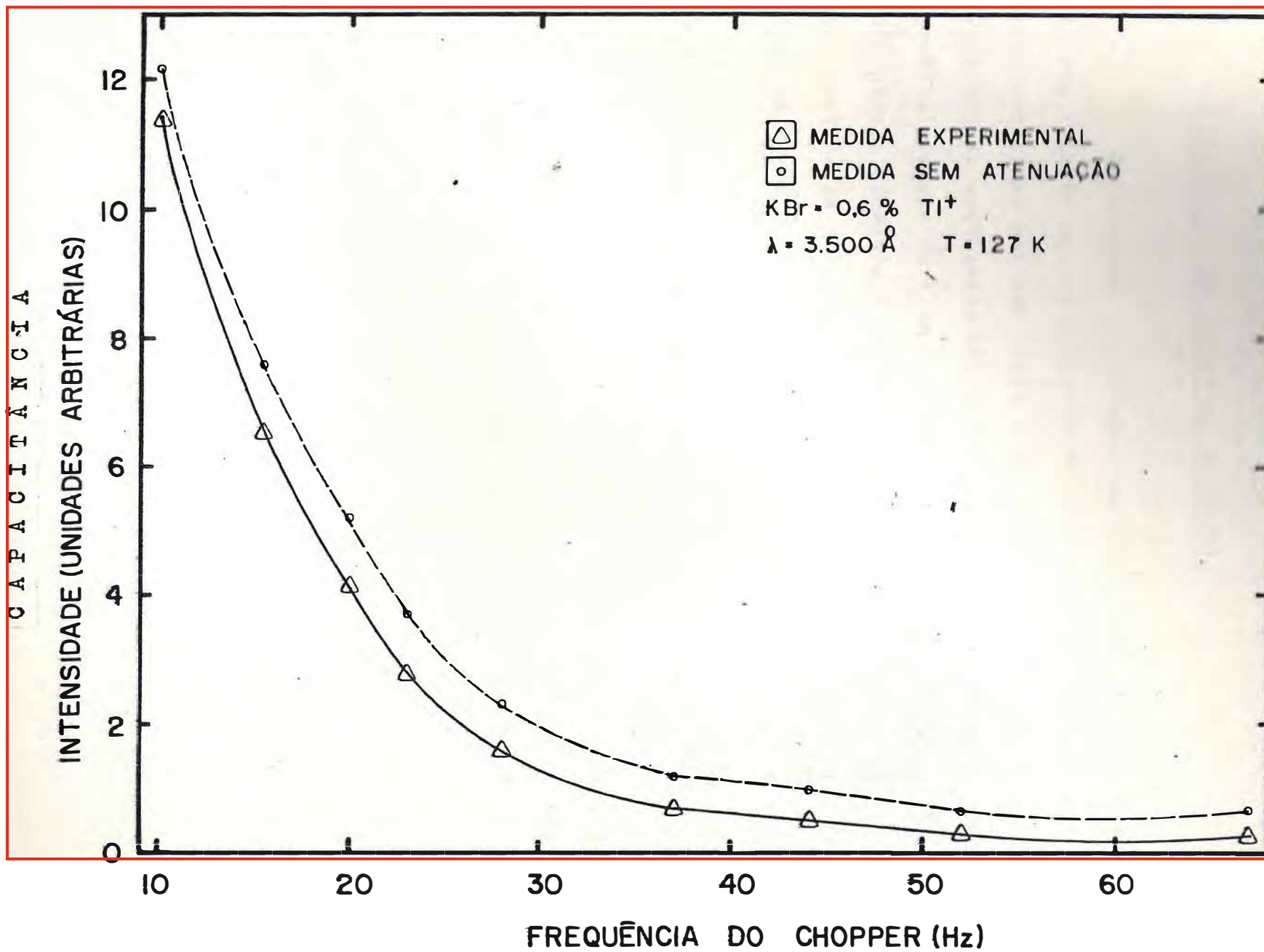
Outra experiência realizada constitui na medida da variação do sinal com a temperatura, tendo sido fixado o comprimento de onda incidente e a frequência do Chopper.

Observamos que este sinal de modulação obtido na saída do Lock-in não dependia em primeira ordem da posição de equilíbrio da ponte para pequenos deslocamentos do equilíbrio.

Como foi mencionado, estas experiências foram realizadas utilizando-se uma lâmpada de mercúrio e um monocromador Perkin-Elmer. A rede de difração estava centrada no visível, de modo que os comprimentos de onda na faixa do ultravioleta são obtidos em segunda ordem. Posteriormente repetimos as experiências utilizando uma lâmpada de Xenônio de 1000W modelo 6271 da Oriel e um monocromador duplo da Oriel modelo 7240 com redes de difração (modelo 7270) centrado no ultravioleta (280nm) com 1200 L/mm.

Este monocromador nos permitiu trabalhar na faixa do ultravioleta em primeira ordem. Os resultados obtidos foram coerentes com os obtidos anteriormente.

Figura 12



#### V.c. - Preparação das Amostras de $\text{KLiSO}_4$

Os cristais utilizados nas experiências foram crescidos de uma solução aquosa saturada de  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  e  $\text{K}_2\text{SO}_4$  em proporções estequiométricas por uma lenta evaporação à temperatura ambiente. As superfícies condutoras que foram o capacitor foram orientadas perpendicularmente ao eixo cristalográfico-C do cristal. A preparação das placas condutoras de Níquel e a colocação dos contatos de Cobre obedeceram ao mesmo processo utilizado anteriormente nas amostras de  $\text{KBr:Tl}^+$

#### V.d. - Descrição das Experiências

A capacitância elétrica da amostra foi medida com uma ponte de capacitância da General Radio modelo 1615-A operando em uma frequência de 100KHz usando um oscilador externo, Hewlett Packard modelo 209-A.

Para a refrigeração das amostras utilizamos um criostato "Supervaritemp" modelo 8DT da Janis operando com hélio líquido (\*) acoplado a um controlador de temperatura digital da Lake Shore Cryotronics modelo DRC-80C, operando com uma estabilidade de até  $0,1^\circ\text{K}$ .

---

(\*) O hélio utilizado foi liquefeito no Departamento de Física da UFPe.

## CAPÍTULO VI - RESULTADOS EXPERIMENTAIS

### VI.a. - Discussão dos resultados obtidos com o KBr:Tl<sup>+</sup>

O estudo das propriedades dos Halogenetos Alcalinos tipo KBr dopados com Tl<sup>+</sup> e Ga<sup>+</sup> mostram a forte presença do Efeito Jahn-Teller. (Ref. 8-24).

A nossa proposta foi detectar a presença deste efeito através do estudo das constantes dielétricas dos materiais acima mencionados.

Excitamos cristais contendo diversas concentrações de impurezas e observamos a existência de um sinal elétrico decorrente da variação da constante dielétrica (Fig. 14).

Acreditamos que a existência deste sinal esteja ligada a excitação do átomo de impureza, que ocasiona uma deformação da rede proporcionando uma variação na constante dielétrica do material. Desta forma estaríamos detectando a presença do efeito Jahn-Teller no cristal.

Este efeito apresentou-se bastante dependente da temperatura, sendo máximo para temperaturas mais baixas, o que era esperado, já que a temperaturas mais altas temos um aumento nos ruídos da própria rede, assim como alargamento de linhas etc. (Fig. 16 e 17).

Observamos máximos de intensidades em torno de 2.600 Å e 3.500 Å, ambas as componentes apresentando características semelhantes. (Fig. 13).

A componente de 2.600 Å pode ser facilmente explicada pela presença da banda de absorção A, não acontecendo o

mesmo co. a c - o ente de  $3.500\text{\AA}$ , que se encontra além da banda mencionada.

O comportamento das duas componentes são bastante semelhantes, o que nos faz crer na presença do efeito Jahn-Teller para os dois casos. Experiências posteriores poderão tornar as propriedades desta última componente mais claras.

Estas componentes não foram observadas nos cristais de  $\text{KCl:Tl}^+$  ( $0.5\%\text{Tl}^+$ ). Atribuímos este comportamento ao fato de que neste cristal a banda de absorção A encontra-se um pouco fora do alcance de nossas lâmpadas, embora a componente de  $3500\text{\AA}$  não tenha sido observada.

Uma característica observada neste efeito é que a intensidade do sinal devido a modulação da radiação é equivalente a uma variação da ordem de  $10^0\text{K}$  da temperatura o que exclui a possibilidade de um efeito puramente térmico.

Desta maneira, somos levados a concluir que o estudo da constante dielétrica destes materiais nos oferece informações adicionais, embora não conclusivas, quanto a detecção do efeito Jahn-Teller. Isto porque trabalhamos com cristais considerados altamente dopados (concentrações de impurezas  $> 0.01\%$ ), o que nos leva a acreditar na existência de estruturas complexas como dímeros, trímeros ou outra espécie de agregados que iriam modificar bastante as propriedades óticas do cristal.

Fig 13

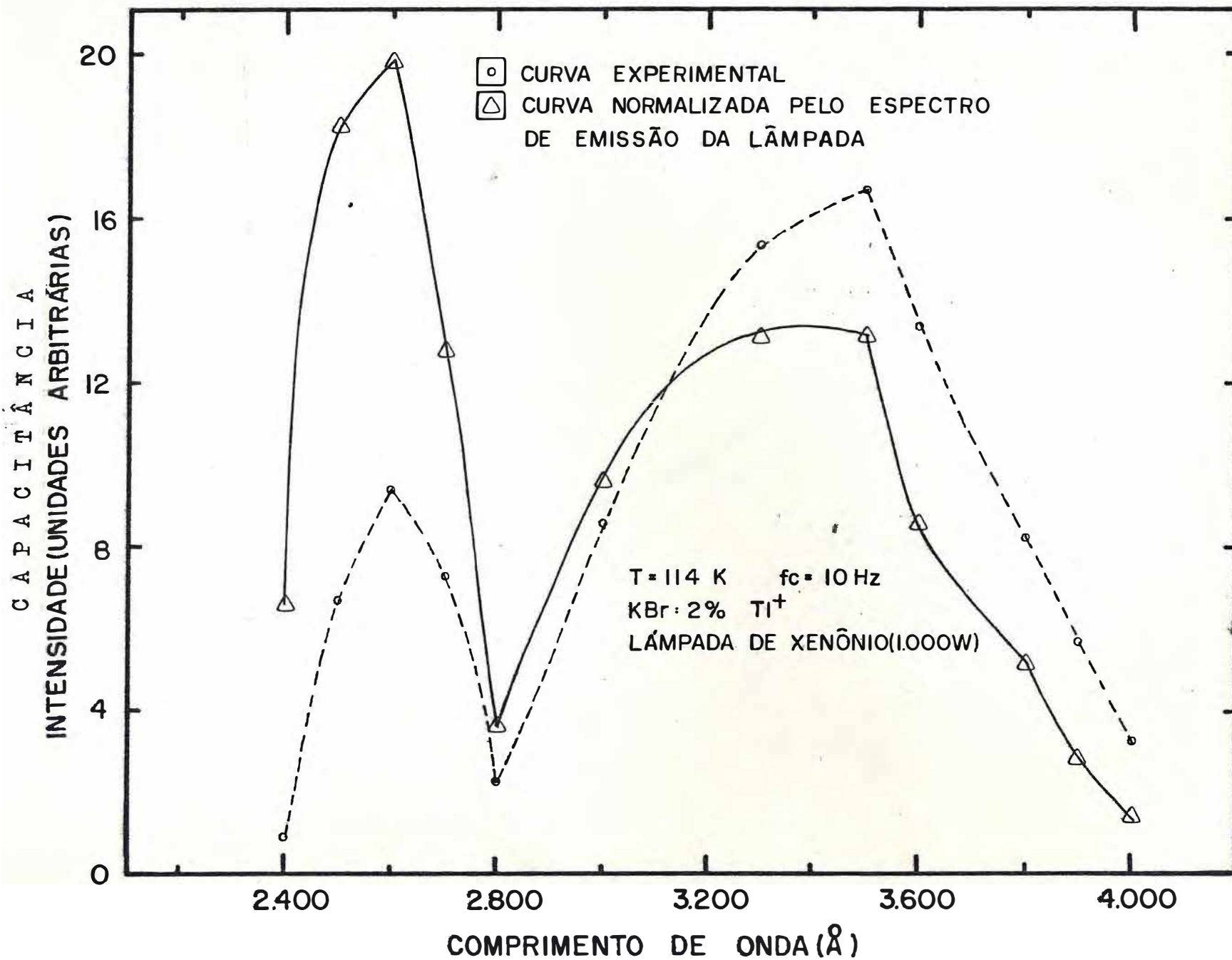


Figura 14

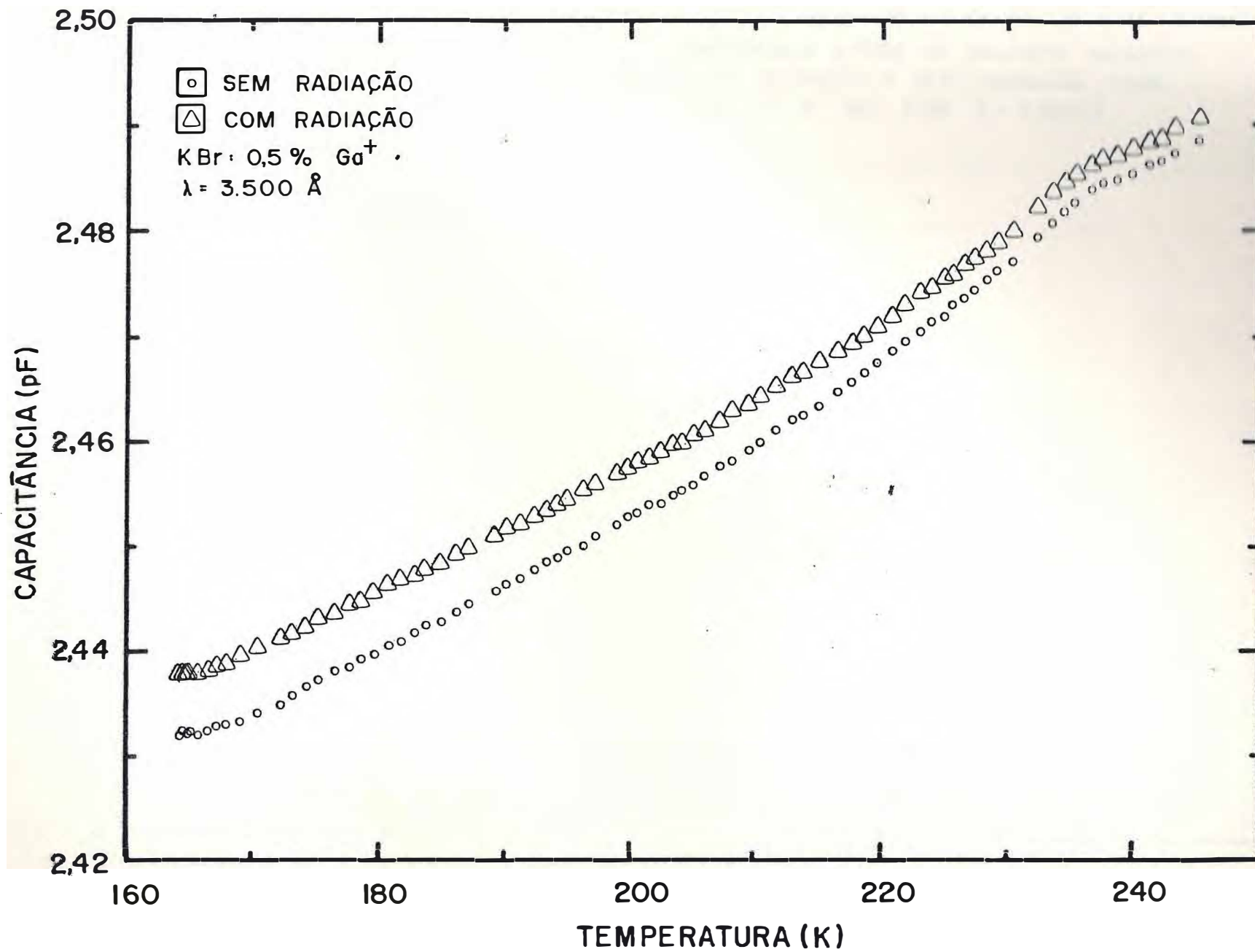


Figura 15

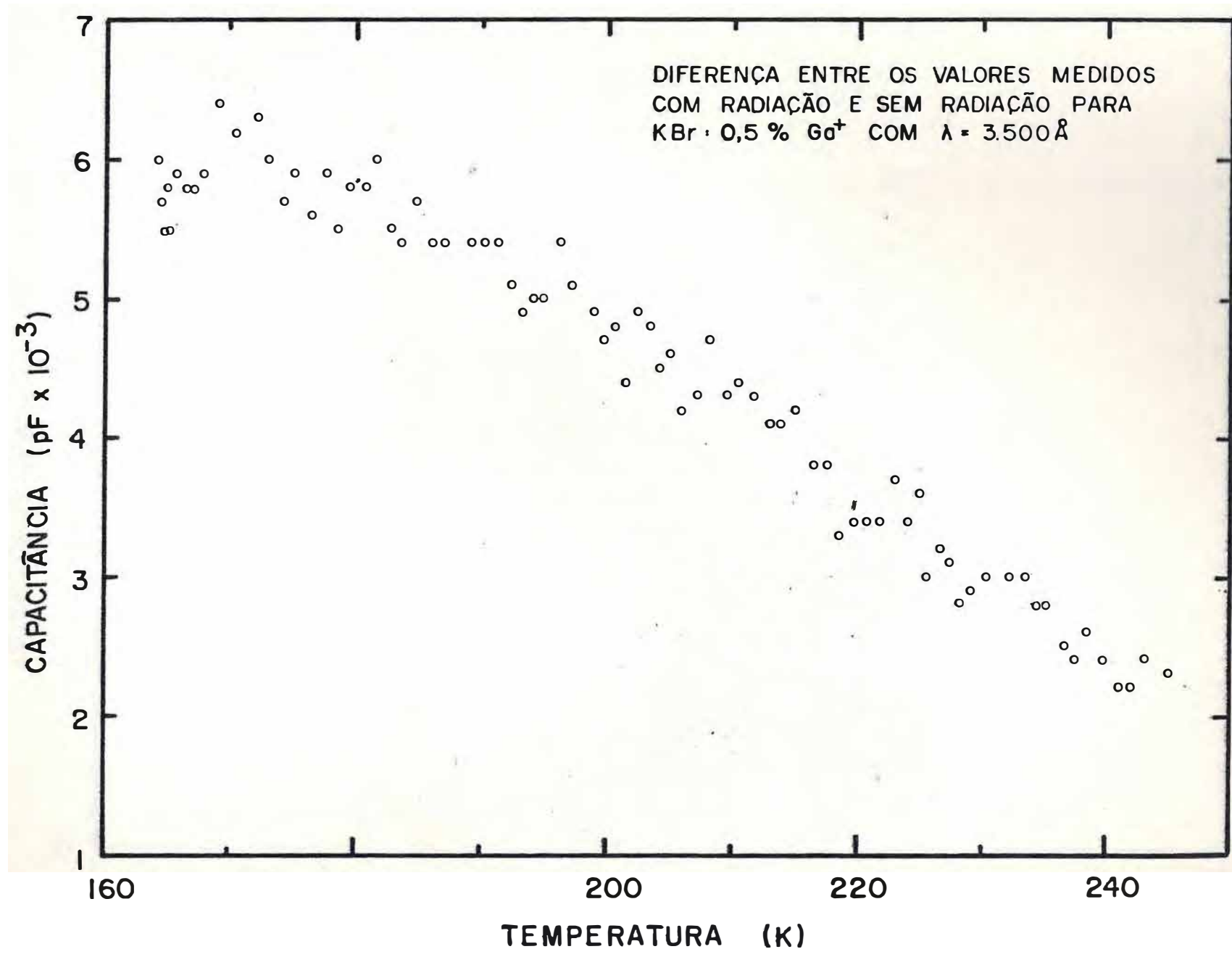
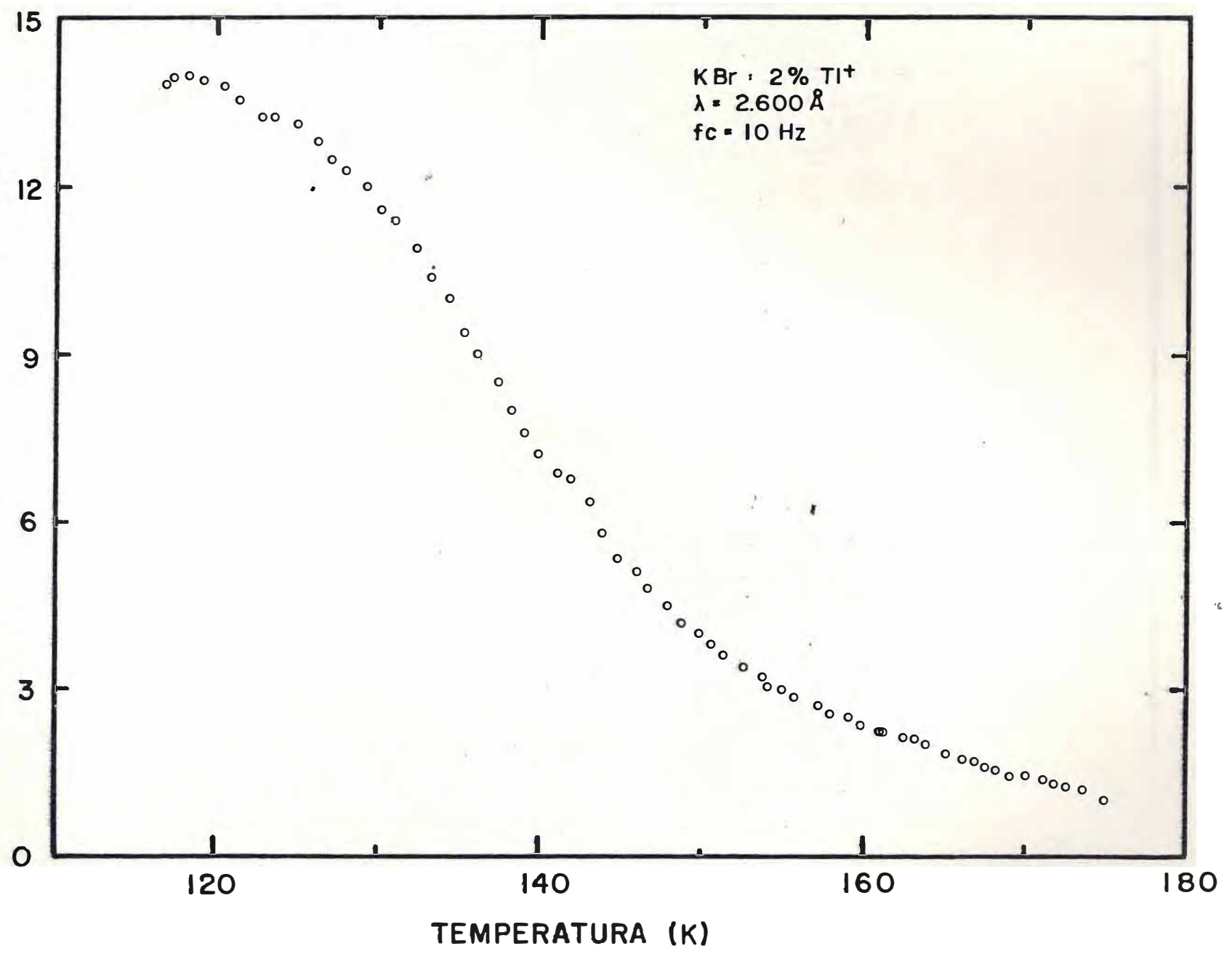


Figura 16

CAPACITÂNCIA  
INTENSIDADE (UNIDADES ARBITRÁRIAS)



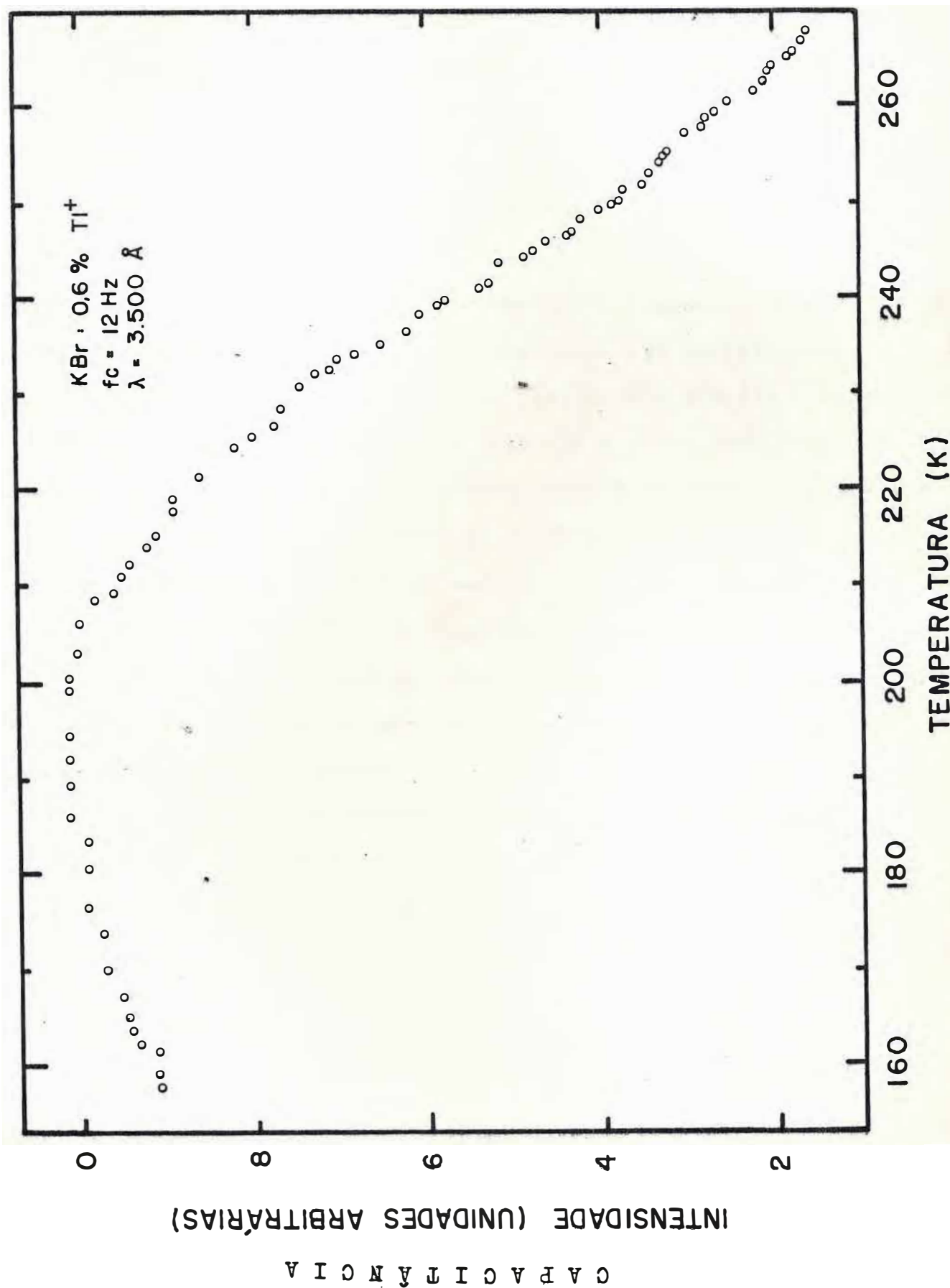


Figura 17

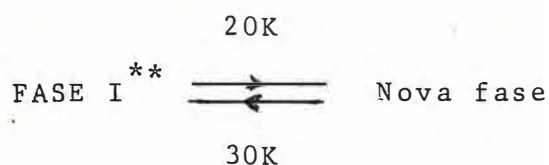
### VI.b - Discussão dos resultados obtidos com o $\text{KLiSO}_4$

Realizamos em nosso laboratório, diversas medidas da constante dielétrica do  $\text{KLiSO}_4$  com a temperatura variando de 5 a 300K.

Observamos que as temperaturas de transição deste cristal apresentam uma forte dependência do tratamento térmico a que está sujeita a amostra. Ao realizarmos medidas no sentido crescente da temperatura (Fig. 18) observamos a existência de uma transição à  $T = 195\text{K}$  e outra a  $T = 245\text{K}$  caracterizada pela mudança de inclinação da curva de capacitância.\*

Quando realizamos as medidas no sentido decrescente da temperatura (Fig. 19), a transição de mais baixa temperatura apresenta uma histerese da ordem de 40K, deslocando-se para  $T = 150\text{K}$ , a transição de mais alta temperatura não apareceu claramente nestas experiências.

Passando a trabalhar a temperaturas mais baixas, confirmamos a existência de uma transição de fase não destrutiva com histerese da ordem de  $10\text{K}^{(2)}$ . (Fig. 20)



\* O valor absoluto das temperaturas de transição podem apresentar um erro até  $+ 3^{\circ}\text{K}$ .

\*\* Provavelmente  $C_{2v}^{12} - C_{mc2_1}$  (47)

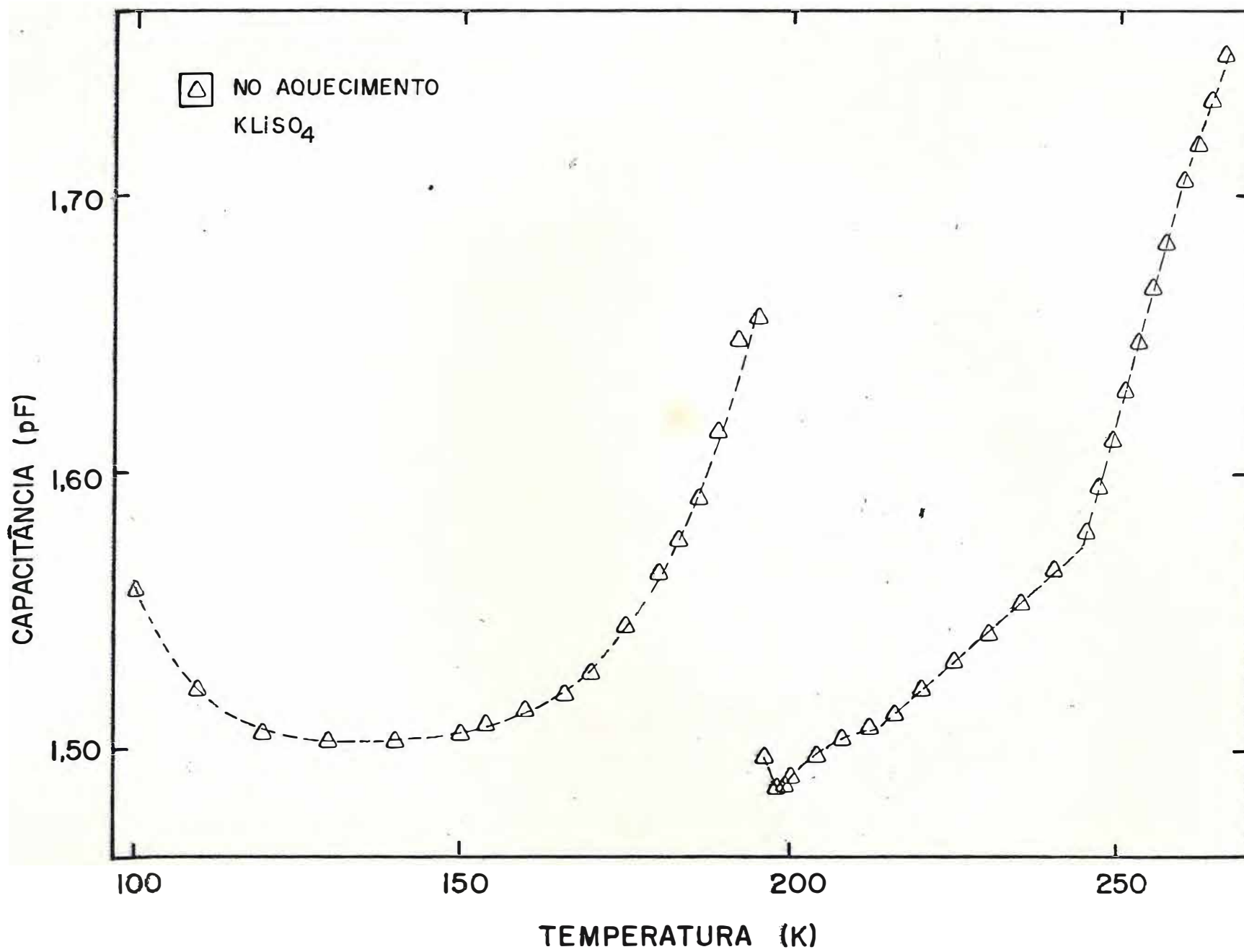
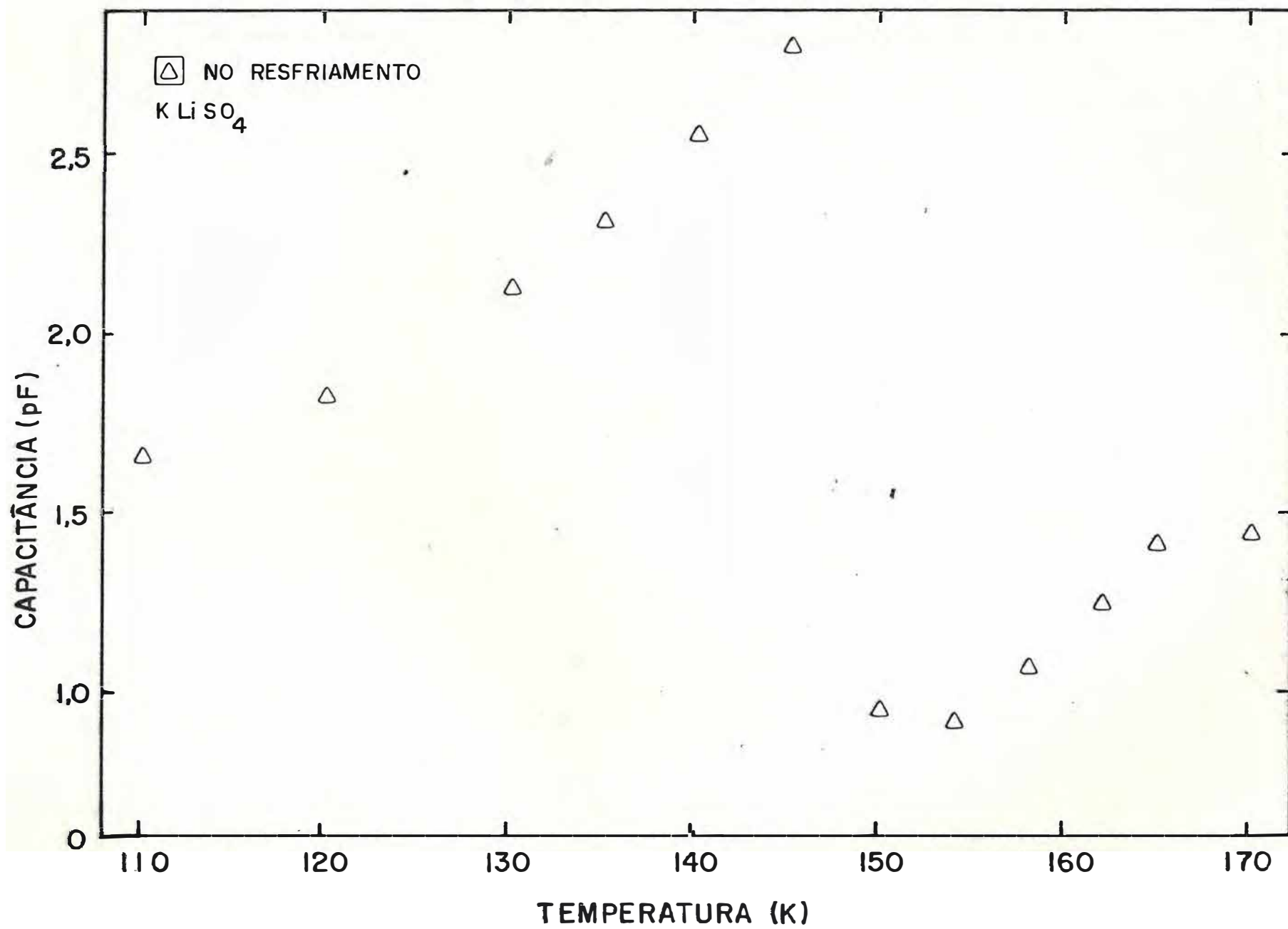
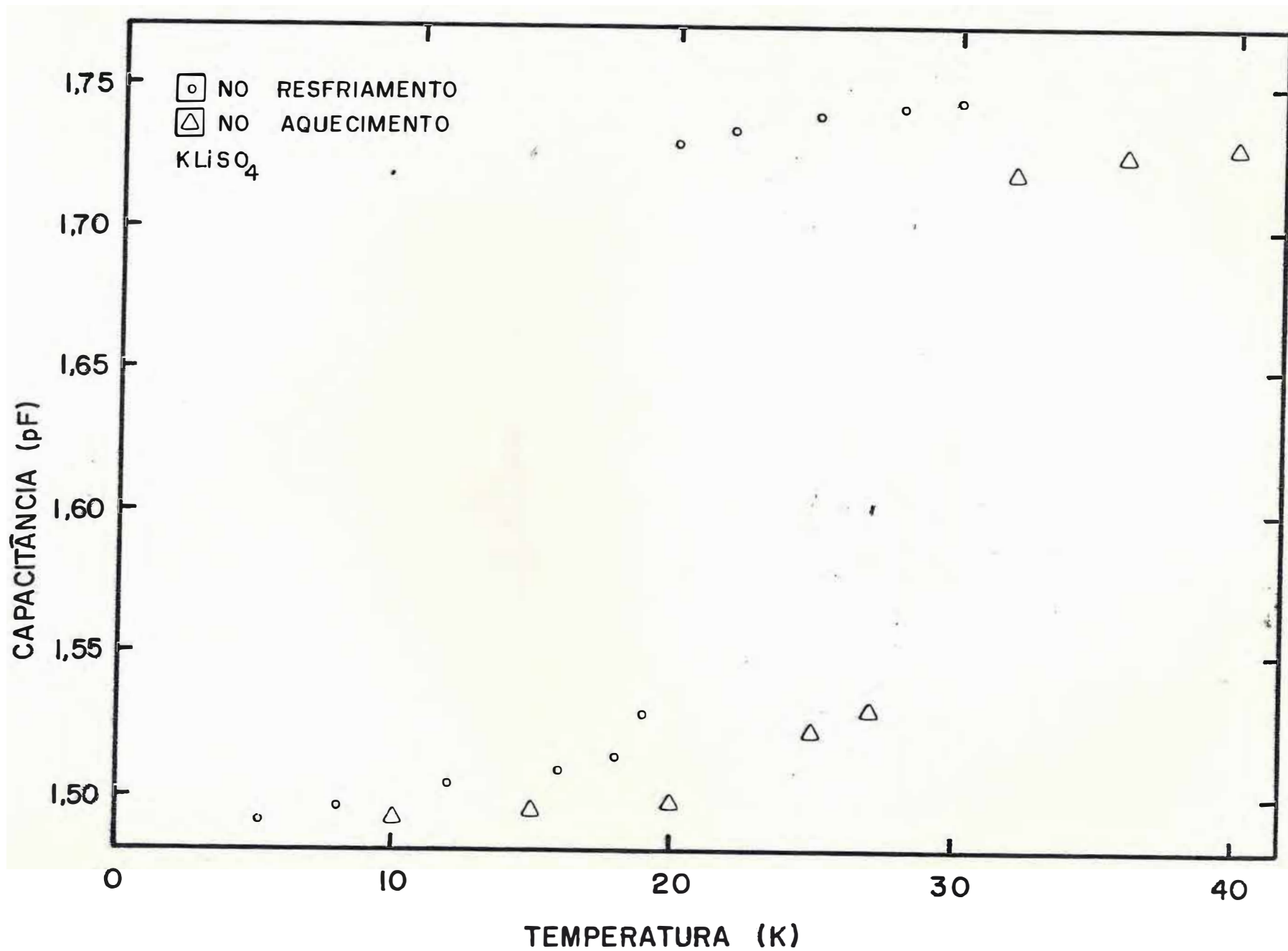


Figura 19

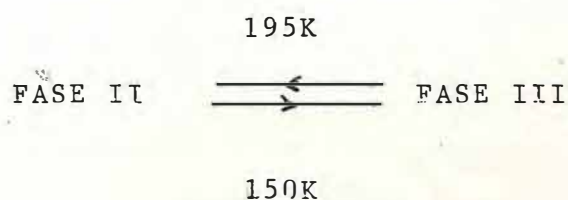




Esta nova transição foi observada por MENDES FILHO et al<sup>(2)</sup> através da Espectroscopia Raman.

As medidas da constante dielétrica do  $\text{KLiSO}_4$  realizados em nosso laboratório, com exceção da última transição que é completamente inédita, estão em ótima concordância com as experiências realizadas por FUJIMOTO et al<sup>(47)</sup>, que realizou suas medidas no sentido crescente da temperatura.

A histerese existente na transição de  $T = 195\text{K}$  não foi relatada no trabalho de FUJIMOTO et al<sup>(47)</sup>.



## REFERÊNCIAS

1. H.A.Jahn e E.Teller - Proc. Roy. Soc. A (1957)
2. J.Mendes Filho e P.S.Katlyar - Ninth International Conference on Raman Spectroscopy, Tokyo-Japan (1984).
3. F.Seitz - J.Chem.Phys 6 (1938) 150.
4. M.D.Sturge - In Solid State Physics, edited by H.Ehrenreich, F.Seitz and D. Turnbull (Academic, New York, 1967). Vol. 1, R.Englman, the Jahn-Teller effect in molecules and crystals (Interscience, New York, 1972).
5. J.H.Van Vleck - J. Chem. Phys. 7 (1939) 72.
6. H.Hamernush - Group Theory and Its Application to Physical Problems, ed. Addison-Wesley Publishing Co. (1962) pg. 161.
7. U.Öpik e M.H.L. Pryce - Proc. Roy. Soc. A238 (1957) 425.
8. A.Fukuda - Phys.Rev. B1 (1970) 4161.
9. W.D.Drotning e H.G.Drickamer - Phys. Rev. B13 (1976) 4568.
10. W.D.Drotning e H.G.Drickamer - Phys.Rev. B13 (1976) 4576.

11. S.Masunaga, N.Goto, A.Matsushima e A.Fukuda - J.Phys.Soc. Japan 43 (1977) 2013.
12. A.Fukuda, A.Matsushima e S.Masunaga J.Luminescence 12, 13 (1976) 139.
13. A.Fukuda - J. Phys. Soc. Japan 40 (1976) 776.
14. R. Illingworth - Phys. Rev. 136 (1964) A508.
15. Se Si Daug, R. Romenstein, D.Simkin e A.Fukuda - Phys. Rev. B18 (1978) 2989.
16. A.Ranfagni e G.Viliani - Phys. Rev. B9 (1974) 4448.
17. M.Bacci, A.Ranfagni, M.P.Fontana e G.Viliani - Phys. Rev. B11 (1975) 3052.
18. M.Bacci, A.Ranfagni, M.Cetica e G.Viliani - Phys.Rev. B12 (1975) 5907.
19. Se Si Daug, R.Romstein, Y. Merle d'Aubigné e A.Fukuda - Phys. Rev. Lett. 38 (1977) 1539.
20. M.F.Triukler e I.S.Zolovkina - Phys. Stat.Sol. B79 (1977) 19.
21. A.Ranfagni, D.Mugnai, M.Bacci, M.Montagna, O.Pilla e G. Viliani - Phys. Rev. B20 (1979) 5358.

22. A.Fukuda - Solid State Commun. 12 (1973) 1039.
23. T.Shiraishi e S.Masunaga - J. Phys. Soc. Japan 51 (1982) 1248.
24. Y.Toyozaawa, M.Inone - J.Phys.Soc.Japan 21 (1966) 1663.
25. P.Wysling e K.A.Müller - Phys. Rev. 173 (1968) 327.
26. C.R.A.Catlow, K.M.Diller, M.J.Norgett, J.Corish, B.M.C.Parker e P.N.M.Jacobs - Phys. Rev. B18 (1978) 2739.
27. R.P.Feynman - Phys. Rev. 56 (1939) 340.
28. F.S.Ham - Phys. Rev. 138 (1965) A1727.
29. U.Giorgianni, P.Perillo e G.Verniglio - Solid State Commun. 17 (1975) 895.
30. D.Mugnai, A.Ranfagni, O.Piella, G.Viliani e M.Montagna - Solid State Commun. 35 (1980) 975.
31. A.Wasiela, Y.Merle d'Aubigne e R.Romestain - J.Phys. C: Solid St. Phys. 13 (1980) 3057.
32. P.H.E.Meijer e E.Baner - Group Theory, the Application to Quantum Mechanics, North-Holland Publishing Co. (1962) pg. 259.

33. G.Herzberg - Molecular Spectra and Molecular Structure,  
II Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules,  
Van Nostrand Reinold Co. (1945).
34. C.Ecnart - Rev. Mod. Phys. 2 (1930) 305.
35. A.B.Wolbarst - Symmetry and Quantum Systems, ed Van  
Nostrand Reinold Co. (1977) pg. 203.
36. U.Giorgianni, V.Grasso e G.Saitta - Phys. Rev. B2 (1970)  
5007.
37. T,Tsuboi e R.Kato - J.Phys.Soc.Japan. 27 (1969) 1192.
38. T.Tamai - J.Phys.Soc.Japan 16 (1961) 2459.
39. T.Tsuboi - J. Phys. Soc. Japan 29 (1970) 1303.
40. A.Fukuda J.Phys.Soc.Japan 26 (1969) 1006.
41. A.Ranfagni,D.Mugnai,M.Bacci,G.Villiani and M.P.Fontana -  
Adv. in Physics 32 (1983) 823.
42. R.Ando - J.Phys.Soc.Japan 17 (1962) 937.
43. D.Teller e R.Fresch - Phys. Rev. B26 (1982) 5897.
44. M.L.Bansal,S.K.Deb,A.P.Roy e V.C.Sahni - Sol.State Comm.  
36 (1980) 1047.

45. M.L.Bansal, S.K.Deb, A.P.Roy e V.C.Sahni - Pramana 20 (1983)  
183.
46. P.E.Tomaszewski e K.Jukaszewicz - Phys. Stat.Sol. 71 (1982)  
K53.
47. S.Fujimoto, N.Yasuda e H.Hibino - Phys. Letters 104A (1984)  
42.
48. C.H.A.Fonseca, G.M.Ribeiro, R.Gazzinelli e A.S.Chaves - Sol.  
Stat. Comm. 46 (1983) 221.
49. Capacitance measuring Assembly - Type 1620 - General Radio.