

Fônons ópticos e propriedades dielétricas
intrínsecas de NaTaO_3 policristalino e de
fibras monocristalinas de CaTa_2O_6 e
 CaNb_2O_6

Nayara Gomes Teixeira

Orientador: Prof. Roberto Luiz Moreira

Co-orientador: Prof. Anderson Dias

Tese apresentada à Universidade Federal de Minas Gerais,
como requisito parcial para a obtenção do grau de doutor
em Física.

Agosto de 2012

Sumário

Agradecimentos	
Resumo.....	6
Abstract.....	7
Lista de figuras.....	8
Lista de tabelas.....	14
CAPÍTULO 1- Introdução.....	17
CAPÍTULO 2- Teoria de Grupos aplicada aos tantalatos de sódio e de cálcio e ao niobato de cálcio.....	20
2.1- Cerâmicas, monocristais e policristais	20
2.2- Célula unitária e simetria.....	23
2.3- Teoria de grupos.....	26
2.3.1- O método do sítio nuclear e sua utilização.....	27
2.3.1.1 Tabela de caracteres.....	28
2.3.1.2 Regras de seleção dos modos vibracionais.....	30
2.3.2 – Modos ativos em Raman e Infravermelho para os tantalatos de sódio e de cálcio e para o niobato de cálcio.....	34
CAPÍTULO 3- Estudos estruturais e morfológicos dos tantalatos de sódio e de cálcio e do niobato de cálcio.....	40
3.1- Tantalato de sódio	40
3.2- As fibras monocristalinas	45
3.2.1- Niobato de cálcio (CaNb_2O_6) e tantalato de cálcio (CaTa_2O_6)	46
CAPÍTULO 4- Técnicas experimentais	53
4.1- Síntese hidrotérmica	53
4.1.1- Obtenção da cerâmica tantalato de sódio (NaTaO_3).....	54

4.2- Crescimento por fusão a laser (LHPG).....	57
4 2.1- Obtenção das fibras de CaTa_2O_6 e CaNb_2O_6	61
4. 3- Espectroscopias: um breve histórico.....	62
4 3.1- Considerações gerais acerca das espectroscopias vibracionais ópticas.....	65
4 3.1.1- Espectroscopia Raman.....	68
4 3.1.2- Espectroscopia no Infravermelho.....	73
CAPÍTULO 5- Aparato instrumental	82
5.1- Instrumentação utilizada na Espectroscopia Raman.....	82
5.2- Instrumentação utilizada na Espectroscopia de Infravermelho	86
CAPÍTULO 6- Resultados obtidos por Espectroscopias Raman e Infravermelho.....	92
6.1- Espectroscopia Raman e no infravermelho para o tantalato de sódio	92
6.2- Espectroscopia Raman e no infravermelho para o niobato de cálcio	103
6.3- Espectroscopia Raman e no infravermelho para o tantalato de cálcio.	125
CAPÍTULO 7- Conclusão final e perspectivas futuras	143
Apêndice 1- Cavidades ressonantes, telecomunicações e fibras ópticas.....	149
Apêndice 2- Utilização das tabelas de Porto.....	165
Referências Bibliográficas.....	170
Artigos Publicados.....	175

Agradecimentos

Agradeço imensamente ao professor Roberto Luiz Moreira pelo exemplo de profissionalismo, pela lição de vida, pelo carinho, pela bondade e paciência. Sem sua orientação e dedicação este trabalho não teria sido realizado. Professor, mestre, amigo e pai presente em todas as horas. Muitíssimo obrigada. Espero que Deus possa lhe retribuir por toda sua generosidade.

Agradeço ao Professor Anderson Dias pela co-orientação, pela amizade e companheirismo.

Aos amigos do laboratório Márcio, Rafael, Rosensky e César, que me ensinaram muito e estiveram sempre presentes.

À turminha da oficina mecânica: Seu João e companhia pela prontidão.

Ao amigo Luciano de todas as horas. Muito obrigada, querido, você mora no meu coração.

Aos amigos da pós, Mônica, Thiago, Guilherme, Alex, Daniel, ...

Aos professores que sempre me ajudaram com uma palavra amiga: prof. Geraldo Mathias, prof. Vagner Eustáquio, prof. Edmar, prof. Marcos Pimenta, prof. Ado Jório, prof. Sebastião, prof(a). Maria Carolina, ..., muito obrigada.

Às meninas da biblioteca da Física, Shirley, Clarissa e Beth pela eterna prontidão, alegria e presteza.

Às meninas da biblioteca da Fumec, Jack e Eliane, pela carinho e presteza.

Aos amigos da Fumec pela colaboração: Ângela muito obrigada, por tornar possível a realização deste trabalho, pela sua colaboração, amizade e apoio em todas as horas. Aos amigos Eduardo Neto, Paulo, Leilinha, Edna e Renata, pela cumplicidade, amizade e compreensão.

Aos meus amigos pessoais pela paciência e carinho: Alcione, Clarissa, Sueli, Adriana, Misael, Renata, Marcelo, Rei...

À Rachel, Ana Rosa, Andréa e Cláudia pelos passeios com os queridos 'dogs'...

À minha mãe pela vida. Por ter me ensinado a ser forte e lutar sempre.

Ao meu melhor amigo e o melhor irmão que Deus pode me dar. Tabajara, te amo demais e minha vida fica mais feliz a cada dia, porque você existe.

Aos meus amores que se foram: pai, minha filhinha Tetei e a Maya. Quando penso em vocês fico desolada, mas esperançosa de poder lhes encontrar qualquer dia. Amo vocês hoje e sempre.

Muito obrigada, Gaya e, agora a Mel, por estarem sempre junto de mim e dispostas a me ensinar a viver novamente. Obrigada pelos passeios ao nascer do dia e pelas lambidas de todas as horas. Pela lição de simplicidade, alegria, desprendimento e amor incondicional.

À Deus pela saúde, por poder viver um novo aprendizado a cada dia.

Ao povo deste país que financia esta universidade que tanto respeito e admiro.

E às agências financiadoras.

Resumo

Este trabalho permitiu obter uma cerâmica dielétrica: o tantalato de sódio (NaTaO_3), caracterizá-la por difratometria de raios X e estudar o comportamento de seus fônons ópticos através de espectros Raman e Infravermelho. O estudo do NaTaO_3 por espectroscopia Raman foi feito em diferentes temperaturas (até 913 K), onde observamos sistematicamente uma redução no número de bandas com o aumento da temperatura, compatíveis com a sequência de transições de fase desta perovskita centro-simétrica. Utilizando espectroscopia no infravermelho, foi possível obter um espectro do material e ajustá-lo com o método baseado no modelo semi-quântico dos quatro parâmetros a partir do qual foram obtidas a permissividade dielétrica de 52,2 e o fator de qualidade $Q_u \times f$ em torno de 10,9 THz.

Outros dois óxidos ternários foram abordados neste estudo: as fibras monocristalinas de niobato e de tantalato de cálcio (CaNb_2O_6 e CaTa_2O_6), obtidas por crescimento por fusão a laser. Estas fibras, de dimensões micrométricas, foram orientadas por difratometria de raios X e investigadas por espectroscopias Raman e Infravermelho. É digno de nota o pioneirismo de nosso trabalho na utilização de microscopia na região do infravermelho distante. O niobato de cálcio apresenta estrutura ortorrômbica, cujo grupo espacial é $Pbcn$. Nossos cálculos permitiram prever 54 bandas para os espectros Raman que foram determinadas utilizando diferentes configurações de espalhamento. Verificamos a presença de 34 modos na espectroscopia no infravermelho dos 38 previstos pela teoria de grupos para esta estrutura. Obtivemos os valores da constante dielétrica de $\epsilon_r = 18,2$ e o fator de qualidade $< Q_u \times f >$ de 185 THz. Para o tantalato de cálcio foi possível determinar treze dos dezesseis modos previstos para o infravermelho e todos os 21 modos Raman previstos pela teoria de grupos para seu polimorfo cúbico ordenado. Obtivemos a constante dielétrica e o fator de qualidade, respectivamente, $\epsilon_r = 31,7$ e $Q_u \times f = 20,5$ THz, assegurando, deste modo, a adequação destes materiais para aplicações ópticas e em microondas.

Abstract

This work has provided an ceramic dielectric: the sodium tantalate (NaTaO_3) characterize it by X-ray diffraction to study the behavior of its optical phonons by Raman and Infrared spectra. The study of NaTaO_3 by Raman spectroscopy was done at different temperatures (up to 913 K), where we observe a systematic reduction in the number of bands with increase of the temperature consistent with the sequence of phase transitions of this perovskite center-symmetrical. Using infrared spectroscopy, it was possible to obtain a spectrum of the material and adjust it with the method based on semi-quantum model of the four parameters. This spectrum allowed us to obtain the dielectric permittivity was 52.2 and the quality factor $Q_u \times f$ around 10.9 THz.

Other two ternary oxides were addressed in this study: calcium niobate and calcium tantalate single crystal fibers (CaNb_2O_6 e CaTa_2O_6), obtained by growth by laser fusion. These fibers, micrometric dimensions were oriented by X-ray diffraction and investigated by Raman and Infrared spectroscopies. It is worth noting the pioneering of our work on the use of microscopy in the far infrared region. The calcium niobate presents orthorhombic structure whose space group is $Pbcn$. Our calculations predict 54 allowed bands to the Raman spectra with were determined using different scattering configurations. We verified the presence of 34 modes in the infrared spectroscopy of the 38 predicted by the group theory of for this structure. We obtained the values of the dielectric constant of $\epsilon_r = 18.2$ and quality factor $\langle Q_u \times f \rangle$ of 185 THz. For the calcium tantalate was determined thirteen of the sixteen modes planned for the infrared and Raman modes all 21 predicted by the theory group for its cubic polymorph ordered. We obtained the dielectric constant and quality factor, respectively $\epsilon_r = 31.7$ and $Q_u \times f = 20.5$ THz, ensuring thus the suitability of these materials for applications in optics and microwaves.

Lista de figuras

Figura 2.1- Diagrama esquemático do processo de solidificação de um material policristalino, onde os quadrados representam células unitárias.

Figura 2.2- Célula unitária com os eixos coordenados x, y e z. É possível observar o comprimento dos eixos (a, b e c) e os ângulos entre eles (α , β e γ).

Figura 2.3- Representação esquemática de dois tipos de operação de simetria.

Figura 3.1- Estrutura perovskita do tantalato de sódio em que o sódio ocupa o sítio A e o tântalo o sítio B, os oxigênios formam um octaedro, onde o centro é um átomo de tântalo.

Figura 3.2- Estrutura do Tantalato de Sódio para a fase ortorrômbica. Os íons de oxigênio são classificados em dois tipos os O(1) e O(2) que apresentam diferentes posições de Wyckoff e diferentes simetrias. Os átomos Ta ocupam as posições de Wyckoff 4a de simetria C_i , os átomos de sódio Na e O(1) ocupam o sítio de 4c de simetria C_s^{xz} e os O(2) ocupam o sítio de Wyckoff 8d, com simetria C_1 .

Figura 3.3- Estrutura do tantalato de cálcio para a fase cúbica ordenada.

Figura 3.4- Fibra de tantalato de cálcio crescida por LHPG utilizada neste trabalho.

Figura 3.5- Desenho da estrutura do CaNb_2O_6 . O composto é formado por uma cadeia de octaedros ligados por suas laterais (bordas) ao longo do eixo c.

Figura 3.6- Fibra de niobato de cálcio crescida por LHPG utilizada neste trabalho.

Figura 4.1- Fotografia de uma parte da amostra do tantalato de sódio sinterizado na escola de Engenharia da UFMG.

Figura 4.2- Difractograma de raios X obtido experimentalmente para o tantalato de sódio. As linhas verticais correspondem ao banco de dados ICDD #74-2478.

Figura 4.3- Imagem esquemática do equipamento utilizado para obtenção das fibras extraído dos trabalhos publicados por ANDREETA *et al.*

Figura 4.4- Desenho esquemático do método de crescimento das fibras retirado do artigo FEIGELSON *et al.*, 2010.

Figura 4.5- Fibra obtida por LHPG para o niobato de cálcio.

Figura 4.6- Fibra obtida por LHPG para o tantalato de cálcio, artigo FERRARI *et al.*, 2004.

Figura 4.7- Desenho esquemático do espectro eletromagnético com divisão por regiões.

Figura 4.8- Desenho esquemático das propriedades da luz: reflexão, transmissão (refração) e espalhamento.

Figura 4.9- Espectro de espalhamento Raman. Intensidade versus variação do número de onda em (cm^{-1}), apresentando as linhas de espalhamento elástico e inelástico: Anti-Stokes e Stokes (imagem retirada do catálogo explicativo da Perkin-Elmer do Brasil).

Figura 4.10- Desenho esquemático do espalhamento Raman das linhas Stokes (a), do espalhamento Rayleigh (b) e do espalhamento Raman anti-Stokes (c).

Figura 4.11- Diagrama esquemático do espalhamento Raman - Stokes

Figura 4.12- Parte real da função dielétrica, para um fônon com amortecimento hipotético, $\gamma = 0$. Nesta figura é possível visualizar as frequências $\omega_{to} = 100 \text{ cm}^{-1}$ e $\omega_{lo} = 190 \text{ cm}^{-1}$, além de ser possível observar a força do oscilador $\Delta\epsilon = 10$ que pode ser descrita pela subtração $\epsilon_0 - \epsilon_\infty$ (14 - 4).

Figura 4.13- Medida de refletividade no infravermelho correspondente aos parâmetros da figura anterior, mas com o amortecimento, $\gamma = 5 \text{ cm}^{-1}$.

Figura 4.14- Nesta figura é possível observar as funções óticas com relação ao número de onda dos modos transversos e longitudinais (ω_{to} e ω_{lo}).

Figura 5.1- Desenho esquemático de um espectrômetro Raman (FERRARO *et al.*, 2003).

Figura 5.2- Imagem ilustrativa de espectrômetro Raman dispersivo, que possui um monocromador duplo, onde: F o filtro, P é o polarizador, E é a fenda de entrada, I a fenda intermediária e X a fenda de saída.

Figura 5.3- Imagem ilustrativa de uma CCD (FERRARO *et al.*, 2003).

Figura 5.4- Imagem ilustrativa de um espectrômetro por transformada de Fourier, em que se visualiza um interferômetro de Michelson.

Figura 6.1- Espectro Raman obtido experimentalmente (marcado com pequenas esferas) para a amostra de NaTaO_3 a temperatura ambiente e ajuste dos picos por Lorentzianas (traço em vermelho). Neste gráfico, foi feita a extração do background.

Figura 6.2- Espectro Raman obtido experimentalmente para a amostra de NaTaO_3 , em que é possível observar a redução das bandas em função da temperatura, de 20°C , 540°C , 600°C e 640°C com os ajustes dos picos por Lorentzianas (traço em vermelho). O asterisco indica um modo que é provavelmente de segunda ordem.

Figura 6.3- Espectro de refletividade infravermelho de uma amostra cerâmica de NaTaO_3 (círculos abertos em azul) e seu ajuste por um programa baseado no método semi-quântico de quatro parâmetros (curva sólida).

Figura 6.4- Principais funções ópticas do NaTaO_3 na região do infravermelho, ou seja, partes real e imaginária da “constante” dielétrica e parte imaginária da função dielétrica recíproca, obtidas a partir do ajuste do espectro de refletividade experimental, pelo modelo semi-quântico de quatro parâmetros.

Figura 6.5- Imagem realizada na seção transversal (a) para a fibra CaNb_2O_6 , em que é possível observar o formato elíptico da fibra. E também na seção longitudinal (b) para esta mesma fibra.

Figura 6.6- Espectros Raman polarizados para a fibra CaNb_2O_6 , em que é possível observar os modos A_g para configurações paralelas. As linhas em vermelho correspondem aos modos ativos em Raman observados nos cristais por HUSSON *et al.*

Figura 6.7- Espectro Raman obtido experimentalmente para a fibra CaNb_2O_6 , com o polarizador na direção X e o analisador na direção Y. Neste espectro é possível observar os modos B_{1g} , as linhas tracejadas em vermelho correspondem aos modos ativos em Raman observados nos cristais por HUSSON *et al.*

Figura 6.8- Espectro Raman para a fibra CaNb_2O_6 , com o polarizador na direção Z e o analisador na direção X. Neste espectro é possível observar os modos B_{2g} , as linhas tracejadas em vermelho correspondem aos modos ativos em Raman observados nos cristais por HUSSON *et al.*

Figura 6.9- Espectro Raman obtido para a fibra CaNb_2O_6 , com o polarizador na direção Z e o analisador na direção Y. Neste espectro é possível observar os modos B_{3g} , as linhas tracejadas em vermelho correspondem aos modos ativos em Raman observados nos cristais por HUSSON *et al.*

Figura 6.10- Espectro no infravermelho obtido para a fibra CaNb_2O_6 . Na figura (a) é possível observar os espectros com suas respectivas simetrias. A curva em preto corresponde aos dados experimentais obtidos quando $E // x$ (simetria B_{3u}), a curva em azul corresponde aos dados experimentais obtidos quando $E // z$ (simetria B_{1u}) e a curva em verde corresponde aos dados experimentais obtidos quando $E // y$ (simetria B_{2u}). Na figura (b) é possível visualizar os ajustes pelo modelo semi-quântico de quatro parâmetros.

Figura 6.11- Espectros infravermelho (funções ópticas) na orientação de campo elétrico // ao eixo x da fibra CaNb_2O_6 . Nestes espectros é possível identificar 12 modos de vibração.

Figura 6.12- Espectros infravermelho (funções ópticas) na orientação de campo elétrico // ao eixo y da fibra CaNb_2O_6 . Nestes espectros é possível identificar 12 modos de vibração.

Figura 6.13- Espectros infravermelho (funções ópticas) na orientação de campo elétrico // ao eixo z da fibra CaNb_2O_6 . Nestes espectros é possível identificar 10 modos de vibração.

Figura 6.14- Gráfico comparativo entre as medidas experimentais dos modos transversais ópticos TO, obtidas através do espectro no infravermelho realizado para as três orientações de campo elétrico com os eixos da fibra CaNb_2O_6 , e os valores previstos pelo trabalho teórico de Husson (Husson *et al.*, 1977).

Figura 6.15- Orientação cristalográfica obtida de um pequena parte da fibra cristalina de CaTa_2O_6 polida e lixada com 800 μm de comprimento e 400 μm de diâmetro.

Figura 6.16- Microfotografia da fibra de CaTa_2O_6 cortada e polida no plano dz . O eixo z é o eixo de crescimento que corresponde à direção horizontal. As medidas de infravermelho foram feitas campo elétrico da luz paralelo ao eixo z .

Figura 6.17- Microfotografia da fibra de CaTa_2O_6 cortada e polida, com as respectivas orientações para medidas de Raman polarizado.

Figura 6.18- Espectro Raman publicado para a amostra de CaTa_2O_6 (FERRARI *et al.*, 2004). Os valores expressos sobre cada um dos picos correspondem ao número de onda em cm^{-1} .

Figura 6.19- Espectro Raman para a fibra de CaTa_2O_6 para a configuração $z(dd)\bar{z}$.

De acordo com a teoria de grupos para esta configuração são esperados modos E_g e A_{1g} . As bolinhas correspondem aos dados experimentais e a curva em vermelho corresponde ao ajuste feito pelo Lorentzianas no programa Peak-fit. No lado direito acrescentamos as possíveis atribuições. Para a simetria A_{1g} , utilizamos a cor preta, para simetria E_g a cor azul, para F_{2g} o vermelho, enquanto os picos na cor marrom podem ser atribuídos a defeitos ou vazamentos do infravermelho.

Figura 6.20- Espectro Raman para a fibra de $CaTa_2O_6$ para a configuração $z(dd')\bar{z}$. As bolinhas correspondem aos dados experimentais e a curva em vermelho corresponde ao ajuste feito pelo Lorentzianas no programa Peak-fit. No lado direito acrescentamos as possíveis atribuições. Para a simetria A_{1g} utilizamos a cor preta, para simetria E_g a cor azul, para F_{2g} o vermelho e os picos na cor marrom podem ser atribuídos a defeitos ou vazamentos do infravermelho.

Figura 6.21- Espectro Raman para a fibra de $CaTa_2O_6$ para a configuração $z(xy)\bar{z}$. As bolinhas correspondem aos dados experimentais e a curva em vermelho corresponde ao ajuste feito pelo Lorentzianas no programa Peak-fit. No lado direito acrescentamos as possíveis atribuições. Para a simetria A_{1g} utilizamos a cor preta, para simetria E_g a cor azul, para F_{2g} o vermelho e os picos na cor marrom podem ser atribuídos a defeitos ou vazamentos do infravermelho.

Figura 6.22- Espectro Raman para a fibra de $CaTa_2O_6$ para a configuração $z(zz)\bar{z}$. As bolinhas correspondem aos dados experimentais e a curva em vermelho corresponde ao ajuste feito pelo Lorentzianas no programa Peak-fit. No lado direito acrescentamos as possíveis atribuições. Para a simetria A_{1g} utilizamos a cor preta, para simetria E_g a cor azul, para F_{2g} o vermelho e os picos na cor marrom podem ser atribuídos a defeitos ou vazamentos do infravermelho.

Figura 6.23- Espectro de reflectividade no infravermelho para a fibra de $CaTa_2O_6$ na superfície dz , sendo que a linha vermelha corresponde ao espectro polarizado na direção z e a linha preta ao espectro não polarizado.

Figura 6.24- Espectro de reflectividade no infravermelho para a fibra de CaTa_2O_6 . As bolinhas correspondem aos dados experimentais e a curva em vermelho corresponde ao ajuste feito pelo modelo semi-quântico de quatro parâmetros.

Figura 6.25- Partes real e imaginária da constante dielétrica (ϵ) e imaginária da função dielétrica recíproca (η). Estas funções ópticas foram obtidas através do espectro experimental de refletividade na região de infravermelho da amostra CaTa_2O_6 pelo modelo semi-quânticos de quatro parâmetros.

Lista de Tabelas

Tabela 2.1- Tabela de caracteres do grupo D_{2h} , que descreve tanto o tantalato quanto o niobato de sódio esta apresentada a seguir. D_{2h} que é apresentado logo de início à esquerda da tabela de caracteres descreve o grupo (1), os elementos do grupo são reunidos em classes (2).

Tabela 2.2- Nesta tabela está apresentada o produto direto das representações irreduzíveis para o grupo D_{2h} .

Tabela 2.3- Descrição da localização dos átomos com suas respectivas representações irreduzíveis para a simetria $Pbnm$, para o tantalato de sódio à temperatura ambiente.

Tabela 2.4- Descrição da localização dos átomos com suas respectivas representações irreduzíveis para a simetria $Cmcm$, para o tantalato de sódio, em temperaturas intermediárias.

Tabela 2.5- Descrição da localização dos átomos com suas respectivas representações irreduzíveis para a simetria $P4/mbm$ para o tantalato de sódio, em altas temperaturas.

Tabela 2.6- Descrição da localização dos átomos com suas respectivas representações irreduzíveis para a simetria $Pm\bar{3}m$ para o tantalato de sódio.

Tabela 2.7- Descrição da localização dos átomos com suas respectivas representações irreduzíveis para a simetria ortorrômbica $Pbcn$ do niobato de cálcio, $Z = 4$.

Tabela 2.8- Descrição da localização dos átomos com suas respectivas representações irreduzíveis para a simetria cúbica $Pm\bar{3}$ do tantalato de cálcio, $Z = 4$.

Tabela 6.1- Posição do número de onda, largura e possível atribuição para a amostra de tantalato de sódio, à temperatura ambiente. As posições e larguras foram encontradas através do ajuste de lorentzianas. O asterisco (*) representa um possível modo de segunda ordem.

Tabela 6.2- Posição do número de onda obtida através do ajuste de lorentzianas para os espectros Raman na amostra de tantalato de sódio, a diferentes temperaturas. À temperatura ambiente e à temperatura de 540°C o tantalato apresenta uma fase ortorrômbica, passando para uma fase tetragonal à temperatura de 600°C. À temperatura de 640°C não obtivemos picos bem definidos (nenhum modo previsto).

Tabela 6.3- Características dos fônons ópticos polares do NaTaO₃, obtidas pelo ajuste do espectro de refletividade experimental pelo modelo semi-quântico de quatro parâmetros.

Tabela 6.4- Comparação entre as posições dos modos Raman A_g das fibras de CaNb₂O₆, obtidas através do ajuste de lorentzianas com os valores obtidos por HUSSON *et al.* por espalhamento a 90°.

Tabela 6.5- Nesta tabela estão expressas as posições obtidas experimentalmente por Raman para as simetrias B_{1g}, B_{2g} e B_{3g} neste trabalho e aqueles descritos na literatura por Husson *et al.* Os asteriscos assinalam os vazamentos devido a presença dos modos A_g. O x corresponde a vazamentos devido a B_{3g}, + a vazamentos de B_{2g} e # a vazamentos devido a B_{1g}. Os picos de simetria B_{1g} estão assinalados na cor vermelha, os B_{2g} na cor verde e os B_{3g} na cor azul.

Tabela 6.6- Nesta tabela estão expressas as posições e suas respectivas larguras obtidas através do ajuste do método semi-quântico de quatro parâmetros, para os espectros no infravermelho da fibra de niobato de cálcio, nas direções E//x, E//y e E//z.

Tabela 6.7- Nesta tabela, estão expressas a intensidades dos modos ativos em Raman nas diferentes configurações de retro espalhamento para a fibra de tantalato de

cálcio. As direções indicadas são $z // [001]$; $x // [100]$; $y // [010]$; $d // [110]$ and $d' // [\bar{1}\bar{1}0]$. Sendo a, b and d elementos do tensor de polarizabilidade Raman.

Tabela 6.8- Nesta tabela estão expressas a posição e a largura (cm^{-1}) dos modos ativos em Raman para as diferentes atribuições da fibra de tantalato de cálcio.

Tabela 6.9- Nesta tabela, estão apresentados os resultados comparativos encontrados neste trabalho e os expressos por Ferrari, para a posição e em parênteses a largura (cm^{-1}) dos modos ativos em Raman de uma fibra de tantalato de cálcio. Nosso trabalho foi realizado com Raman polarizado e foi permitiu estabelecer as atribuições de acordo com as diferentes configurações.

Tabela 6.10- Nesta tabela, estão expressas as posições e suas respectivas larguras obtidas através do ajuste do método semi-quântico de quatro parâmetros para os espectros no infravermelho na fibra de tantalato de cálcio.

Capítulo 1

Introdução

O desenvolvimento crescente das áreas de telecomunicações tem incentivado a busca de novos materiais, visando sua utilização tecnológica nesta área. São inúmeras as pesquisas relacionadas ao desenvolvimento de novos materiais que possam gerar, transmitir, detectar e converter sinais eletromagnéticos num grande intervalo de comprimentos de ondas, sobretudo na região de microondas.

Neste trabalho, procuram-se estudar óxidos ternários pertencentes a duas famílias. O primeiro é uma perovskita de estrutura do tipo ABX_3 , o tantalato de sódio. Nosso interesse principal neste material se deve ao fato de o $NaTaO_3$ possuir requerimentos para se comportar como um ressonador dielétrico e poder ser utilizado nas áreas de telecomunicações. Os ressonadores dielétricos possuem características semelhantes às das cavidades ressonantes metálicas (MATTHIAS, 1949 e GLAZER, 1972).

Um bom ressonador dielétrico apresenta um valor elevado para a parte real da constante dielétrica (já que o tamanho do ressonador é proporcional ao inverso da raiz quadrada da constante dielétrica, $1/\epsilon^{1/2}$), um alto fator de qualidade na frequência de operação (que permite a seletividade) e uma frequência ressonante estável com a temperatura (PASCHOAL *et al.*, 2003).

Atualmente, trabalhos têm sido feitos apontando o tantalato de sódio como importante fotocatalisador na quebra da molécula de água, separando H_2 e O_2 na presença de radiação

ultravioleta UV (KATO *et al.*, 1998). A fotocatalise, de um modo geral, também vem despertando o interesse da comunidade científica, já que pode se tornar um método eficaz para reduzir a contaminação e degradação do meio ambiente. Acredita-se que o hidrogênio (H_2) seria o combustível do futuro, já que a sua queima gera como sub-produto apenas água. Se este hidrogênio puder ser produzido por uma fonte de energia limpa e renovável sua utilização torna-se mais efetiva e interessante (HUSNI *et al.*, 2011). Além dos dois pontos abordados acima, um dos aspectos que despertou nosso interesse neste material é a pouca existência de estudos relacionados com as propriedades vibracionais do tantalato de sódio utilizando as técnicas de espectroscopias Raman e Infravermelho.

Outro tema que será abordado no trabalho descrito a seguir é o estudo de fibras monocristalinas com estruturas do tipo columbita, AB_2X_6 , a saber, niobato de cálcio ($CaNb_2O_6$) e tantalato de cálcio ($CaTa_2O_6$), que têm despertado o interesse dos pesquisadores devido às diferentes aplicações na indústria óptica e de telecomunicações. A utilização de fibras cristalinas na construção de lasers miniaturizados de alta eficiência, por exemplo, é bastante vantajosa uma vez que o tamanho da cavidade do laser pode ser bem menor, já que se utiliza fibras de pequenas dimensões, que não necessitam ser cortadas ou polidas. Assim como o tantalato de sódio, as columbitas são promissoras como ressonadores dielétricos na frequência de microondas em sistemas de comunicação via satélite (muitos GHz) (FERRARI *et al.*, 2004), além de apresentarem outras vantagens quando comparadas com outros materiais como, por exemplo, a possibilidade de serem compactas e leves, apresentarem boa estabilidade térmica e baixo custo de produção.

Este trabalho está organizado da seguinte maneira: no capítulo 2, é apresentado um estudo da simetria aplicada aos tantalatos de sódio e de cálcio e do niobato de cálcio tendo como base a Teoria de Grupos. Procurar-se-á realizar um estudo das tabelas de Porto e Rousseau, demonstrando os cálculos realizados para determinação dos modos ativos em Raman e Infravermelho, para os tantalatos e para o niobato de cálcio.

No capítulo 3 é apresentada uma revisão bibliográfica tanto das fibras quanto da cerâmica estudada, descrevendo os trabalhos anteriores e procurando destacar os resultados e discussões alcançados nestes relatos.

No capítulo 4 segue a descrição da preparação da amostra e dos métodos de crescimento empregados para obtenção da cerâmica e das fibras monocristalinas e um relato das técnicas utilizadas na caracterização: as Espectroscopias Raman e Infravermelho.

No capítulo 5 faz-se uma breve descrição do aparato instrumental para aquisição dos espectros, e no capítulo 6 faz-se a apresentação e discussão dos resultados obtidos pelas Espectroscopias Raman e Infravermelho para os materiais investigados. Neste capítulo, o estudo das transições de fase a altas temperaturas do NaTaO_3 é feito via espectroscopia Raman, procurando atribuir os modos encontrados e suas mudanças nas transições estruturais. Este trabalho também envolveu o estudo das fibras monocristalinas CaNb_2O_6 e CaTa_2O_6 , nas quais realizamos medidas de Raman e infravermelho polarizado, ambas sob microscópio. As medidas de refletividade no Infravermelho foram realizadas à temperatura ambiente para todos os materiais estudados. Os espectros ajustados permitiram obter as funções óticas e suas propriedades dielétricas, podendo prever diferentes aplicações na indústria ótica e de telecomunicações para os materiais. Finalmente, apresentamos nossas conclusões finais e perspectivas de trabalhos futuros no capítulo 7. Acrescentamos dois apêndices que procuram dar um suporte a parte para o nosso trabalho. No primeiro faremos uma descrição das cavidades ressonantes, das telecomunicações e das fibras óticas e no segundo procuramos realizar uma descrição didática da utilização das tabelas de Porto e Rousseau.

Capítulo 2

Teoria de Grupos aplicada aos tantalatos de sódio e cálcio e ao niobato de cálcio

Neste capítulo faremos uma descrição das principais propriedades dos materiais cerâmicos de um modo geral, descreveremos a estrutura atômica dos sólidos quanto ao arranjo dos átomos, quanto a sua classificação como monocristais, policristais e materiais cerâmicos e, finalmente, trataremos da descrição dos materiais estudados: os tantalatos de sódio e cálcio e o niobato de cálcio. Em seguida, aplicaremos as técnicas da teoria de grupos aos materiais investigados neste trabalho, utilizando o método do grupo de sítio de Porto (cuja utilização se encontra descrita no apêndice 2) que permitirá a identificação dos modos ativos em Raman e Infravermelho.

2.1- Cerâmicas, monocristais e policristais

Do ponto de vista da história da evolução do homem na Terra, sabemos que a habilidade de manipular o fogo e produzir materiais diversos e de explorá-los com a inserção de novas substâncias possibilitou a satisfação de muitas de suas necessidades e um grau de desenvolvimento apreciável nos dias de hoje. Além disso, o homem pode entender e estudar as relações entre os elementos estruturais dos materiais e suas propriedades, podendo classificá-los e agrupá-los de acordo com estas propriedades.

Neste trabalho, trataremos inicialmente de materiais cerâmicos e de fibras monocristalinas obtidas a partir destas cerâmicas, suas operações de simetria, bem como a teoria de grupos aplicada a estes materiais. As propriedades físicas descritas a seguir, como, por exemplo, a dureza elevada, a fragilidade, a resistência a altas temperaturas e elevada temperatura de fusão estão associadas à natureza das ligações e dos arranjos atômicos destas cerâmicas. De um modo geral, as cerâmicas podem ser formadas por elementos metálicos e não metálicos que podem ser óxidos (óxido de alumínio, Al_2O_3), nitretos (nitreto de silício, Si_3N_4), carbetos (carbeto de silício, SiC) e minerais argilosos (cerâmicas tradicionais, porcelana).

As ligações interatômicas nos materiais cerâmicos são bem diversificadas, podendo ser totalmente iônicas, predominantemente iônicas (se houver alguma natureza covalente), até totalmente covalente. O nível do caráter iônico depende da eletronegatividade dos átomos formadores da estrutura; deste modo, para se determinar este caráter iônico pode-se utilizar o critério de Pauling que estabelece uma relação entre as eletronegatividades dos átomos que constituem a cerâmica.

Nos materiais cerâmicos em que a ligação atômica é predominantemente iônica, as estruturas podem ser consideradas como compostas por íons (cátions ou ânions) e sofrem variações de acordo com a carga elétrica e com o tamanho destes cátions e ânions. Como o material deve ser eletricamente neutro, a fórmula química indica a razão entre estes cátions e ânions, de tal modo que se atinja o equilíbrio das cargas (CALLISTER, 2008). De acordo com o tamanho ou os raios iônicos dos cátions e ânions, seu arranjo estrutural fica definido para cada íon de acordo com seu número de coordenação, isto é, este número indica quantos são os ânions que são os vizinhos mais próximos para um dado cátion (MOFFATT *et al.*, 1964).

O termo cerâmica vem da palavra grega ‘*Keramikos*’ e significa matéria queimada. Os primeiros relatos da existência de cerâmicas datam do ano 8000 antes de Cristo, relacionados às peças encontradas no Japão numa área ocupada pela cultura Jomon (CARDOSO, A. 1960). Atualmente, as cerâmicas apresentam uma infinidade de aplicações tanto na indústria quanto na ciência podendo ser utilizadas na indústria de componentes eletrônicos, na indústria automobilística, de computadores, de comunicação, aeroespacial, nuclear e em inúmeras pesquisas.

De um modo geral, as cerâmicas são muito duras, característica esta que é utilizada quando se faz necessário uma ação de abrasão ou polimento (existe uma classificação chamada durezas Knoop para materiais, por exemplo, Diamante 7000, carbeto de silício 2500, etc). Por outro lado, extremamente frágeis (ausência de ductilidade) e altamente suscetíveis à fratura. Isto significa que as cerâmicas quase sempre fraturam antes que qualquer deformação plástica possa ocorrer, em resposta

à aplicação de uma carga de tração, provocando o aparecimento e a propagação de trincas. As cerâmicas são, geralmente, isolantes térmicos e elétricos, possuem baixa condutividade elétrica quando comparados aos materiais metálicos. Além disso, são muito resistentes a altas temperaturas, podendo ser utilizadas até mesmo na fabricação de dispositivos aplicados na engenharia aeroespacial. Quanto ao aspecto físico podem ser transparentes, translúcidas (igual a semi transparentes) ou opacas, de acordo com sua composição química.

Assim como os metais, os materiais cerâmicos podem apresentar defeitos atômicos intrínsecos, que podem ser lacunas, ausência de um íon esperado para aquela posição (lacuna catiônica ou aniônica) ou excesso deste íon ou de um outro tipo de íon (auto-intersticial) e extrínsecos (dopagens) (CALLISTER, 2008).

A estrutura de um material cerâmico não é simples; ela está associada ao tipo de átomo que a constitui e estudos descrevem que estas estruturas apresentam uma tendência à compactação. Isto significa que o número de coordenação deve ser o maior possível.

Quanto ao arranjo da estrutura dos átomos, os materiais que estudaremos podem ser classificados como monocristalinos ou policristalinos. Como se sabe, um material cristalino é aquele em que os átomos estão posicionados em um arranjo periódico tridimensional repetitivo, no qual um átomo se encontra ligado a seus átomos vizinhos mais próximos, formando células unitárias que se repetem. Em um monocristal ideal este arranjo periódico atômico é perfeito e se estende sem interrupções por toda sua extensão. Todas as células unitárias se interligam da mesma maneira e possuem a mesma orientação.

Por outro lado, em um material policristalino existe a presença de mais de um tipo de cristal, ou tipos ou até mesmos grãos dentro da estrutura. Estes cristais ou grãos são denominados cristalitos. A princípio pequenos cristais ou núcleos se formam em várias posições e possuem orientações cristalográficas aleatórias: à medida que o processo de solidificação acontece, as extremidades de grãos adjacentes interferem umas nas outras, deste modo, a orientação varia de grão para grão (Figura 2.1). Muitas vezes existe uma desordem dos átomos na região onde dois grãos se encontram, gerando uma região chamada contorno de grãos. Para muitos materiais policristalinos a orientação dos grãos individuais é aleatória. Normalmente, esta desordem está relacionada às condições de crescimento deste material.

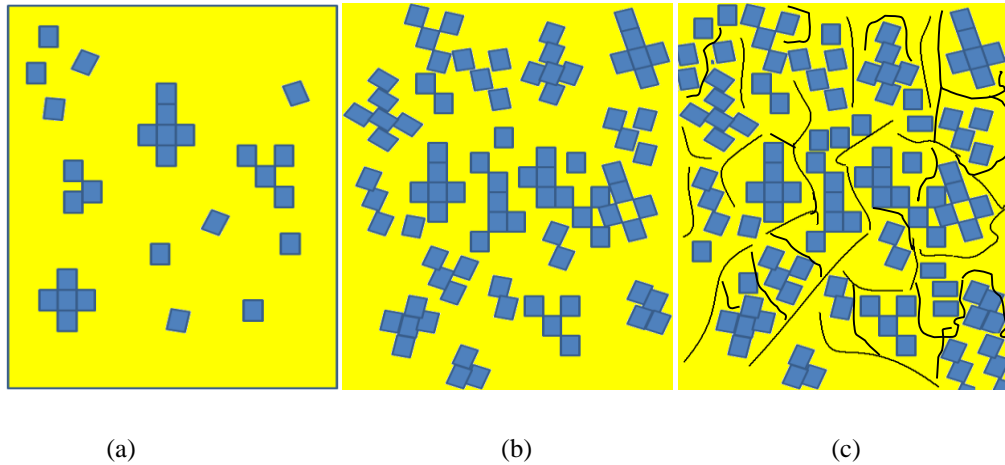


Figura 2.1- Diagrama esquemático do processo de solidificação de um material policristalino, onde os quadrados representam células unitárias. Na imagem (a) é possível ver pequenos núcleos de cristalização, na imagem (b) é possível observar a presença de grãos com formas irregulares e direções aleatórias e na imagem (c) é possível descrever a conclusão da solidificação por linhas escuras que corresponderiam aos contornos de grãos, que apresentam a mesma orientação.

2.2- Célula unitária e simetria

Para descrever a simetria das estruturas cristalinas utilizamos as células unitárias. As células unitárias contém as posições de todos os átomos no cristal que podem ser obtidas por translações dentro desta estrutura. Podemos descrever a célula unitária como uma unidade básica formadora dos materiais. Além disso, existem diferentes tipos de estruturas cristalinas que podem ser reunidas em grupos de acordo com a configuração das suas células unitárias (ASHCROFT E MERMIN, 1976).

Pode-se agrupar as diferentes estruturas definindo-se um sistema de coordenadas x , y e z , cuja origem está localizada em um dos vértices da célula unitária e três ângulos α , β e γ formados respectivamente pelos três pares de eixos, y e z , z e x e, finalmente, x e y (figura 2.2). Para determinarmos a geometria da célula unitária definimos estes seis parâmetros que são conhecidos como parâmetros de rede. Além disso, conforme o valor destes parâmetros e as relações estabelecidas entre eles, teremos sete sistemas cristalinos ou sete tipos diferentes de células unitárias: cúbico, hexagonal, tetragonal, romboédrico, ortorrômbico, monoclinico e triclinico.

Assim sendo, um cristal é obtido pela repetição da célula unitária através de translação do tipo $\vec{R} = n_1\vec{x} + n_2\vec{y} + n_3\vec{z}$ onde n_1, n_2 e n_3 são números inteiros que estão no intervalo de $-\infty$ a $+\infty$ e definirão a rede cristalina. Deste modo, cada ponto da rede tem uma mesma vizinhança.

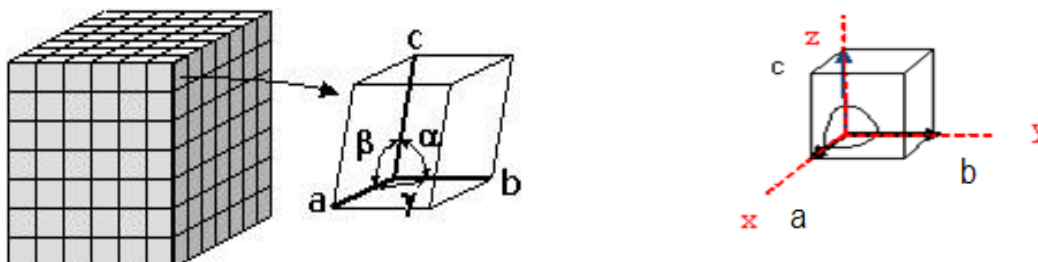


Figura 2.2- Célula unitária com os eixos coordenados x, y e z . É possível observar o comprimento dos eixos (a, b e c) e os ângulos entre eles (α, β e γ).

Segundo o dicionário Michaels simetria significa correspondência em tamanho, forma ou arranjo de partes em lados opostos de um plano, ou ponto; tendo cada parte em um lado sua contraparte no outro lado. Existem no nosso cotidiano inúmeros exemplos de simetria. Nós, por exemplo, seres humanos, somos externamente simétricos em relação ao plano sagital mediano. A simetria é um conceito básico e importante na física, uma vez que através de operações de simetria é possível transformar problemas complexos em problemas mais simples.

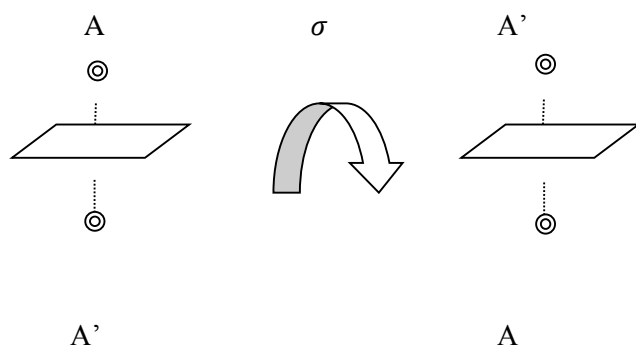
Muitas das propriedades físicas dos sólidos podem ser descritas e entendidas utilizando-se suas simetrias ou a quebra destas simetrias. Além disso, as simetrias estão fortemente ligadas às leis de conservação (DRESSELHAUS, *et al.*, 2008). Segundo Emmy Noether quando o Lagrangeano (L) que determina as equações de movimento de um sistema físico apresentar simetria de translação no tempo, na posição, ou simetria de rotação no espaço, teremos, respectivamente, as **Leis de Conservação da Energia, do Momento Linear e do Momento Angular**.

Para nós, físicos, uma certa simetria existe quando fazemos uma mudança no sistema, mas depois desta mudança o sistema permanece inalterado. Quando descrevemos mudança do sistema estamos dizendo que efetuamos uma operação ou transformação de simetria e o termo “o sistema permanece inalterado” quer dizer depois de decorrido tal transformação o sistema permanece invariante.

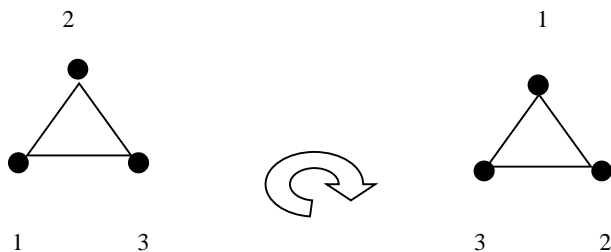
Devemos então, inicialmente, definir operação de simetria que consiste em um conjunto de operações que depois de decorridas deixam um objeto (corpo, molécula,...) conforme ele se

encontrava inicialmente. Isto significa que essa operação deixou o objeto com uma configuração geométrica semelhante a que ele possuía antes da operação ser realizada. Na Figura 2.3, apresentamos a título de ilustração dois diferentes tipos de operação de simetria, a reflexão no plano e a rotação própria de 120° . Devemos definir também elemento de simetria, que pode ser um ponto, uma reta ou até mesmo um plano em relação ao qual se efetua a operação de simetria. Neste trabalho vamos enumerar quatro tipos de operações de simetria: a reflexão no plano, centro de inversão (que consiste em inverter todos os átomos através do centro), rotações ao redor do eixo (eixo próprio) e rotações seguidas de reflexão em um plano perpendicular ao eixo de rotação (eixo impróprio) (FAZZIO E WATARI, 1997).

São muitas as operações de simetria e estas apresentam diferentes notações. Quando combinamos mais de uma operação, podemos muitas vezes descrever a simetria de objetos tridimensionais (BURNS E GLAZER, 1978). Podemos classificar diferentes moléculas pelas suas respectivas operações de simetria. De fato, o conjunto de operações de simetria de sistemas atômicos ou moleculares constitui um ‘grupo’.



I- Reflexão no plano



II- Rotação de 120° ou C_3

Figura 2.3- Representação esquemática de dois tipos de operação de simetria. Reflexão no plano e rotação própria. I- Um plano está desenhado na figura e dois pontos A e A' se encontram equidistantes deste plano. A operação de reflexão consiste em deslocar o ponto A para a posição de A' e é representada pela letra σ . II- No triângulo equilátero imagine uma reta perpendicular ao seu plano, passando pelo centro. Se rodarmos de 120° ao redor deste eixo teremos uma configuração semelhante a que iniciamos.

2.3 Teoria de Grupos

O estudo da teoria de grupos teve início no século XIX, com objetivo de se encontrar raízes de equações algébricas em problemas matemáticos por Galois e outros. Posteriormente, tornou-se uma ferramenta eficaz e adequada para o estudo de simetria em estruturas atômicas e moleculares. Atualmente, a teoria de grupos é um dos ramos da matemática mais utilizado para estudar as simetrias de sistemas cristalinos, de fundamental importância na física do estado sólido e também no estudo de invariâncias de equações de autovalores resultantes de transformação de coordenadas, na mecânica quântica.

Existem 32 grupos de pontos cristalográficos. O grupo de ponto cristalográfico consiste de um conjunto de operações de simetrias (que podem ser de rotação, reflexão e inversão) realizadas sob um cristal, deixando um ponto deste cristal fixo. Este ponto é chamado origem. É comum estabelecer uma relação entre grupos de pontos de estruturas cristalinas e grupos matemáticos; deste modo é importante lembrar que o conjunto de operações de simetrias necessárias para que se tenha um grupo matemático são também compartilhadas pelo grupo de pontos. Estas operações são fechamento (se a e $b \in G$, então $ab \in G$), associatividade (para todos $a, b, c \in G$ $(a, b)c = a(bc)$), identidade (para todo a em G existe um elemento $E \in G$ tal que $Ea = aE = a$) e inverso (para todo a em G existe um elemento $a^{-1} \in G$ tal que $a.a^{-1} = E$). Estas quatro operações constituem a definição geral de um grupo.

Para designar os grupos pontuais utilizam-se frequentemente dois tipos de símbolos ou notações: Herman-Mauguin e a notação de Schoenflies. A primeira delas é utilizada mais frequentemente na cristalografia e a segunda por espectroscopistas. Existem diversas razões para se

estudar grupos de pontos, uma vez que podemos classificar diferentes cristais e enquadrá-los nos 32 grupos de pontos cristalográficos, com suas simetrias e propriedades físicas características. Além disso, as operações de simetria de um objeto, molécula ou cristal podem ser descritas por símbolos conhecidos e padronizados no meio científico. Por fim, quando se faz a translação nestes grupos de pontos, teremos o número de grupos espaciais que é 230. Como já foi dito, muitas das propriedades físicas dos sólidos podem ser entendidas utilizando-se os aspectos de simetria relacionados aos grupos de pontos como descrito no princípio de Neumann (BURNS E GLAZER, 1978).

2.3.1- O método do sítio nuclear e sua utilização

Nesta seção procuramos descrever a utilização do método do sítio nuclear, bem como alguns dos conceitos importantes abordados por ele. Este trabalho é de relevante importância, uma vez que permite a determinação do número de modos vibracionais, as simetrias associadas aos materiais estudados, às regras de seleção para a absorção no infravermelho e para o espalhamento Raman. O artigo de Rousseau, Porto e Bauman, 'Normal Mode Determination in Crystals', consiste de um conjunto de tabelas organizadas para facilitar a determinação das regras de seleção com uma quantidade mínima de dados cristalográficos de um material (ROUSSEAU *et al.*, 1981). Todo trabalho descrito a seguir (seções 2.3.1, 2.3.1.1, 2.3.1.2 e 2.3.1.3) está baseado neste artigo.

Existem muitos métodos para determinação das regras de seleção a partir da célula unitária. Alguns destes métodos consideram apenas fônons cujo vetor de onda está próximo ao centro da zona de Brillouin ($K \cong 0$). O método do sítio nuclear é baseado na técnica desenvolvida por Mathieu, em que uma generalização da análise dos grupos de sítio moleculares é realizada para cada átomo na célula unitária.

Como lembram os autores do referido artigo, dentro da célula unitária existe um conjunto de pontos em que cada membro deste conjunto compartilha com os outros um ambiente idêntico. Estes pontos são chamados sítios (nucleares, atômicos ou iônicos) e as operações de simetria associadas a cada um destes pontos definem um grupo, que é isomorfo com um dos 32 grupos de pontos permitidos nas estruturas cristalinas. Cada membro deste conjunto possui uma simetria completa de um grupo de sítio apropriado para este conjunto. Além disso, todos os pontos deste conjunto podem ser gerados por aplicações de operações de simetrias do grupo fator para um dos pontos.

Um grupo fator é um conjunto de elementos de um grupo G obtidos considerando um subgrupo invariante para um ou todos os elementos deste grupo. A importância do grupo fator está associada ao fato de que este descreve a simetria associada a uma célula unitária. Sendo que a posição que cada átomo deve ocupar quando está distribuído na célula unitária, bem como a simetria do sítio de cada átomo é bastante usada para determinação das regras de seleção, e está expressa na primeira parte do artigo de Rousseau et al., definida como tabelas A.

2.3.1.1 Tabela de caracteres

Em uma tabela de caracteres encontram-se reunidas um conjunto de informações de forma padronizada, as quais se relacionam às matrizes das diversas representações irredutíveis de um grupo. Nesta tabela de caracteres podemos considerar a representação matricial das operações de simetria de uma molécula, ou átomo, ou etc. Existem estruturas comuns numa tabela de caracteres. Por exemplo, na primeira linha, logo no topo, temos o símbolo do grupo e suas respectivas operações de simetria, ou seja, cada linha corresponde a uma das representações irredutíveis do grupo. Cada coluna corresponde a uma das classes do grupo. A primeira coluna corresponde às espécies de simetria, e a última coluna corresponde às funções base.

A soma dos elementos da diagonal de uma matriz constitui o caracter da matriz (χ). O caracter de uma representação é o conjunto dos caracteres das matrizes que compõem essa representação. A notação matricial tem grande utilidade na teoria de grupos porque é possível decompor uma representação numa soma direta das representações constituídas pelas submatrizes correspondentes. Uma representação que não pode ser decomposta em outras menores se chama representação irredutível.

A análise de simetria é feita por aplicação de todas as operações de simetria do grupo fator para cada átomo dentro da célula unitária e a redução da representação desse modo obtida, a fim de determinar o número de modos normais pertencentes a cada representação irredutível.

É importante observar que o número de linhas na tabela de caracteres é igual ao número de colunas, já que o número de representações irreduzíveis é igual ao número de classes. O corpo da tabela é constituído de traços das matrizes das representações irreduzíveis, que podem ser construídos tendo como base a relação de ortogonalidade. Além disso, cabe ressaltar que sempre existe uma representação irreduzível totalmente simétrica, onde todos os caracteres são iguais a 1. Considere o grupo D_{2h} , que descreve tanto o tantalato quanto o niobato de sódio, cuja tabela de caracteres é descrita logo a seguir.

Tabela 2.1- Tabela de caracteres do grupo D_{2h} , que descreve tanto o tantalato quanto o niobato de sódio esta apresentada a seguir. D_{2h} que é apresentado logo de início à esquerda da tabela de caracteres descreve o grupo (1), os elementos do grupo são reunidos em classes (2).

1	2
⇓	⇓
D_{2h}	$E \ C_2(z) \ C_2(z) \ C_2(z) \ i \ \sigma(xy) \ \sigma(xz) \ \sigma(yz)$
A_g	1 1 1 1 1 1 1 1
B_{1g}	1 1 -1 -1 1 1 -1 -1
B_{2g}	1 -1 1 -1 1 -1 1 -1
B_{3g}	1 -1 -1 1 1 -1 -1 1
A_u	1 1 1 1 -1 -1 -1 -1
B_{1u}	1 1 -1 -1 -1 -1 1 1
B_{2u}	1 -1 1 -1 -1 1 -1 1
B_{3u}	1 -1 -1 1 -1 1 1 -1
	x^2, y^2, z^2
	$R_z \ xy$
	$R_y \ xz$
	$R_x \ yz$
	z
	y
	z

2.3.1.2- Regras de seleção dos modos vibracionais

Quando estamos estudando uma molécula composta por N átomos, o movimento destes átomos é descrito por 3N parâmetros. Isto quer dizer que há 3N graus de liberdade. Dentre estes, 3 graus de liberdade referem-se à translação e existem outros 3 que correspondem à rotação em relação ao centro de massa (se não for uma molécula com arranjo linear no qual teremos 2 graus de liberdade para rotação). Assim sendo, teremos 3N-6 graus de liberdade para o movimento vibracional.

Dentro de uma estrutura cristalina temos um conjunto de átomos que interagem entre si e com os seus vizinhos mais próximos de forma harmoniosa. Assim, em primeira aproximação, podemos descrever uma estrutura composta por átomos, como se fossem massas ligadas a molas. A interação entre estes átomos e os seus vizinhos mais próximos está fortemente correlacionada com as regras de seleção.

Para a determinação das regras de seleção em estruturas cristalinas, consideramos uma célula unitária contendo N átomos, que possui um certo grupo R de operações de simetria e um número de átomos U(R) que as deixam invariantes. Cada átomo deve contribuir $\chi_t(R)$ para o traço da representação irredutível da matriz deslocamento vibracional. $\chi_t(R)$ é o traço da operação R para o vetor deslocamento e nas coordenadas cartesianas deve ser descrito por:

$$\chi_t(R) = \pm 1 + 2 \cos \varphi, \quad (\text{eq. 2.1})$$

Onde o sinal mais corresponde às rotações próprias (não envolve reflexões) e o sinal menos as rotações impróprias. O ângulo φ é o ângulo de rotação para as operações de simetria R. Para obtermos a contribuição total de cada átomo na representação redutível T de cada operação de simetria R, utilizamos a equação determinada por:

$$\chi(R) = U(R) \chi_t(R) \quad (\text{eq. 2.2})$$

Para cada grupo de pontos de classe m temos m números $\chi(R)$. Segundo Fazzio (FAZZIO e WATARI, 1997), o conjunto de elementos de um grupo conjugados entre si denomina-se uma classe desse grupo. O número de elementos de uma classe é definido como ordem desta classe. Estes são os caracteres da representação redutível do movimento do núcleo da célula unitária, que podem ter sua representação reduzida por:

$$n_j = \frac{1}{H} \sum_R \chi(R) \cdot \chi_j(R), \quad (\text{eq. 2.3})$$

Onde n_j é o número de vezes que a representação irreduzível da espécie simétrica T_j aparece na representação redutível e corresponde ao número de modos da rede de simetria T_j , H é a ordem do grupo de pontos, $\chi_j(R)$ é o carácter da representação irreduzível T_j , $\chi(R)$ e $\chi_j(R)$ são os caracteres das representações redutíveis e irreduzíveis, respectivamente.

As regras de seleção para os modos normais têm a simetria dos vários T_j s e são determinadas pela tabela de caracteres dos grupos de pontos. Deste modo, quando o número de modos n_j s pertencentes a cada um dos T_j s forem encontrados, o número de modos ativos para as espectroscopias no infravermelho e Raman será determinada. Neste trabalho, é possível determinar corretamente o número de modos ativos utilizando a aproximação de Born-von Karman e os modos calculados são coerentes com os encontrados experimentalmente.

Para isto, consideramos uma molécula M de simetria G_M que possui q graus de liberdade para a vibração. Quando esta molécula se encontra localizada em um sítio de simetria g_i de simetria igual ou mais baixa que G_M , uma correlação entre as representações irreduzíveis de G_M e g_i deve ser feita. Assim sendo, os graus de liberdade relacionados à vibração, rotação e translação podem ser obtidos tanto para a simetria da molécula isolada quanto para um sítio de simetria restrito. A simetria do sítio é sempre igual ou mais baixa que da molécula livre, ou seja, g_i é um subgrupo de G_M . Modos vibracionais que estão inativos na absorção do infravermelho ou no espalhamento Raman podem se tornar ativos para simetrias mais baixas. Deste modo, as representações irreduzíveis do grupo de sítios são então correlacionadas com aquelas do grupo da célula unitária para determinar o número final de modos da rede.

Podemos descrever as regras de seleção de outro modo. Quando submetemos um sistema a uma perturbação em que a simetria é modificada, os estados atômicos se desdobram. Inicialmente, antes da perturbação, o hamiltoniano H_0 descreve uma sequência de estados fundamental e excitados do sistema. As autofunções de cada estado formam uma base de uma das representações irreduzíveis do grupo de simetria G , na qual o hamiltoniano H_0 é invariante sob as operações de simetria R . Deste modo, podemos descrever os elementos de uma matriz de uma quantidade f entre os estados iniciais e finais como:

$$\int \varphi_i^* f \varphi_f d\tau = \langle \varphi_i | f | \varphi_f \rangle, \quad (\text{eq. 2.4})$$

Sendo que φ_i^* pertence a uma linha da i -ésima representação T^i do estado inicial e φ_f pertence a uma outra linha da f -ésima representação T^f do estado final. T^i e T^f são as representações irredutíveis do grupo G .

Se f tiver três componentes distintas, como por exemplo, o momento do dipolo, podemos descrever f como um conjunto de funções f^l que formam uma base da l -ésima representação de G . Deste modo, podemos dizer que a transição entre os estados i e f são proibidas, se e somente se, nenhum dos produtos $f^l \cdot \varphi_f$, ou combinações destes produtos pertencer à representação f . Assim sendo, se a representação i -ésima não estiver contida no produto direto das representações formadas pelo produto direto T^i e T^f , a transição é proibida.

Podemos exemplificar melhor as regras de seleção utilizando um exemplo, descrito a seguir. Para isto vamos considerar o grupo D_{2h} , cuja tabela de caracteres foi descrita anteriormente. O produto direto das representações irredutíveis é descrito pela tabela 2.2 que está apresentada a seguir.

Tabela 2.2- Nesta tabela está apresentada o produto direto das representações irredutíveis para o grupo D_{2h} .

	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	$=$
$A_g \times A_g$	1	1	1	1	1	1	1	1	A_g
$A_g \times B_{1g}$	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	B_{1g}
$A_g \times B_{2g}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	B_{2g}
$A_g \times B_{3g}$	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	B_{3g}
.									
.									
.									
$B_{1g} \times B_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	A_g
$B_{1g} \times B_{2g}$	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	B_{3g}

Se uma função f que pode ser expressa por uma base para a representação $T^l = A_g + B_{2u}$, fazemos o produto direto entre T^l e T^f e, em seguida, o produto direto entre $T^i \times T^l \times T^f$ a transição entre T^i e T^f será proibida se o produto direto entre elas não contiver a representação identidade.

Para determinar se a vibração é ativa em Raman ou Infravermelho as regras de seleção devem ser aplicadas para cada vibração normal. Sabe-se que uma vibração é ativa em Infravermelho se o momento de dipolo elétrico muda em decorrência da vibração. Isto significa que ocorrerá absorção ou emissão de uma radiação incidente da molécula, átomo, ou do sistema, na região do infravermelho, se este sistema entrar em ressonância com a radiação incidente e houver variação do momento de dipolo elétrico (μ). Deste modo, a probabilidade que a absorção no infravermelho ocorra pode ser expressa pela equação a seguir:

$$\left| \int \varphi_i^* \mu \varphi_f d\tau \right|^2 = P_{i \rightarrow f} \quad (\text{eq. 2.5})$$

Onde: φ_i é o estado vibracional inicial ou fundamental, φ_f é o estado vibracional final e μ é o momento de dipolo elétrico, que possui componentes no eixo x , y e z ($\vec{\mu} = \mu_x \vec{x} + \mu_y \vec{y} + \mu_z \vec{z}$). Assim sendo, teremos três integrais diferentes $\int \varphi_i^* \mu_x \varphi_f d\tau$, $\int \varphi_i^* \mu_y \varphi_f d\tau$ e $\int \varphi_i^* \mu_z \varphi_f d\tau$ e a absorção no infravermelho acontecerá se pelo menos uma das integrais for diferente de zero. Isto significa que, se ao se fazer o produto direto entre as representações relativas aos estados inicial e final o resultado contiver uma das representações irredutíveis das coordenadas cartesianas o modo será ativo no infravermelho (FAZZIO e WATARI, 1997):

$$T^{\varphi_i} \times T^{\varphi_f} \text{ contém } T^x, T^y \text{ ou } T^z$$

Para observarmos se um modo será ativo em Raman é necessário que a radiação incidente num sistema possa induzir um momento de dipolo elétrico neste sistema. Como o momento de dipolo é o produto da polarizabilidade com o campo elétrico ($\vec{P} = \alpha \cdot \vec{E}$), no efeito Raman observa-se a variação da polarizabilidade provocada pela vibração do sistema. Cabe ressaltar que a polarizabilidade é um tensor de segunda ordem. Assim sendo, uma transição será ativa no espectro Raman se pelo menos uma das integrais abaixo for zero.

$$\int \varphi_i^* \alpha_{xx} \varphi_f d\tau, \quad \int \varphi_i^* \alpha_{yy} \varphi_f d\tau, \quad \int \varphi_i^* \alpha_{zz} \varphi_f d\tau, \quad \int \varphi_i^* \alpha_{xy} \varphi_f d\tau, \quad \int \varphi_i^* \alpha_{xz} \varphi_f d\tau \quad \text{ou} \\ \int \varphi_i^* \alpha_{yz} \varphi_f d\tau$$

Isto significa que, se ao se fazer o produto direto entre as representações relativas aos estados inicial e final o resultado contiver uma das representações irreduzíveis das componentes do tensor polarizabilidade teremos um modo ativo em Raman (FAZZIO e WATARI, 1997), ou seja $T^{\varphi^i} \times T^{\varphi^f}$ contém T^{xx} , T^{yy} , T^{zz} , T^{xy} , T^{xz} ou T^{yz} .

2.3.2- Modos ativos em Raman e Infravermelho para os tantalato de sódio e cálcio e para o niobato de cálcio

O estudo das simetrias das estruturas cristalinas e a aplicação de técnicas da teoria de grupos possibilitam uma previsão em relação aos espectros, quanto ao número de modos vibracionais ativos tanto na espectroscopia Raman quanto no Infravermelho. Estes estudos permitem que se possa determinar quais são as vibrações que serão visualizadas em cada espectro, em determinadas configurações de medidas. Para isto, utilizamos o método desenvolvido por Rousseau e seus colaboradores (ROUSSEAU *et al.*, 1981) descrito anteriormente. Nesta seção apresentaremos as tabelas construídas por nós a partir deste método, tanto para os tantalatos de sódio e de cálcio, quanto para o niobato de cálcio.

O tantalato de sódio, NaTaO_3 , apresenta uma estrutura ortorrômbica à temperatura ambiente e pertence ao grupo espacial $Pbnm$, ou, utilizando a notação Schoenflies D_{2h}^{16} , com 60 graus de liberdade, já que $Z = 4$, quatro fórmulas por célula unitária. Utilizando o método de Rousseau et al., podemos descrever a representação (já decomposta em representações irreduzíveis), para o tantalato de sódio como: $\Gamma = 7A_g + 8A_u + 5B_{1g} + 10B_{1u} + 7B_{2g} + 8B_{2u} + 5B_{3g} + 10B_{3u}$, correspondendo aos modos de vibração da rede no centro da zona de Brillouin, como mostrada na Tabela 2.3 abaixo. Assim, espera-se encontrar 24 bandas nos espectros Raman, sendo elas: $7A_g + 5B_{1g} + 7B_{2g} + 5B_{3g}$ e 25 bandas no espectro de infravermelho, sendo: $9B_{1u} + 7B_{2u} + 9B_{3u}$, já que os modos acústicos são $B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$ e os modos A_u são silenciosos. O NaTaO_3 apresenta uma interessante sequência de transições estruturais com a temperatura.

Tabela 2.3- Descrição da localização dos átomos com suas respectivas representações irreduzíveis para a simetria $Pbnm$, para o tantalato de sódio, à temperatura ambiente.

íon	Sítio de Wyckoff	Simetria	Representações irreduzíveis
Na	4c	C_s^{xz}	$2A_g + A_u + B_{1g} + 2B_{1u} + 2B_{2g} + B_{2u} + B_{3g} + 2B_{3u}$
Ta	4a	C_i	$3A_u + 3B_{1u} + 3B_{2u} + 3B_{3u}$
O (1)	4c	C_s^{xz}	$2A_g + A_u + B_{1g} + 2B_{1u} + 2B_{2g} + B_{2u} + B_{3g} + 2B_{3u}$
O (2)	8d	C_1	$3A_g + 3A_u + 3B_{1g} + 3B_{1u} + 3B_{2g} + 3B_{2u} + 3B_{3g} + 3B_{3u}$

Total:	$\Gamma = 7A_g + 8A_u + 5B_{1g} + 10B_{1u} + 7B_{2g} + 8B_{2u} + 5B_{3g} + 10B_{3u}$
--------	--

À medida que a temperatura é aumentada, a estrutura do tantalato de sódio sofre uma transição de fase, embora continue sendo ortorrômbica. O grupo espacial passa a ser $Cmcm$, onde $Z = 8$; com isto, dois tipos diferentes de sódio e três tipos diferentes de oxigênios, caracterizam a nova estrutura. A Tabela 2.4 mostra a determinação da representação para esta estrutura, pelo método do sítio nuclear (ou atômico) de Porto. Não ocorre nenhuma redução na quantidade dos modos ativos em Raman; entretanto os modos ativos em infravermelho são alterados para 27 bandas. Os modos ativos em Raman serão $7A_g + 7B_{1g} + 4B_{2g} + 6B_{3g}$ e para infravermelho espera-se encontrar $9B_{1u} + 10B_{2u} + 8B_{3u}$. Se a temperatura da estrutura for novamente elevada ocorrerá uma nova transição, onde o novo grupo espacial será $P4/mbm$ e a estrutura será tetragonal, sendo que $Z = 2$. Neste caso (ver tabela 2.5) haverá uma redução significativa tanto nos modos ativos em Raman, que passam a ser 4 ($A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g$), quanto naqueles previstos para o infravermelho, que passam a ser 10 ($3A_{2u} + 7E_u$).

Tabela 2.4- Descrição da localização dos átomos com suas respectivas representações irredutíveis para a simetria $Cmcm$, para o tantalato de sódio, em temperaturas intermediárias.

íon	Sítio de Wyckoff	Simetria	Representações irredutíveis
Na (1)	4c		$A_g + B_{1g} + B_{1u} + B_{2u} + B_{3g} + B_{3u}$
Na (2)	4c		$A_g + B_{1g} + B_{1u} + B_{2u} + B_{3g} + B_{3u}$
Ta	8d		$3A_u + 3B_{1u} + 3B_{2u} + 3B_{3u}$
O (1)	8e		$A_g + A_u + 2B_{1g} + 2B_{1u} + 2B_{2g} + 2B_{2u} + B_{3g} + B_{3u}$
O (2)	8f		$2A_g + A_u + B_{1g} + 2B_{1u} + B_{2g} + 2B_{2u} + 2B_{3g} + B_{3u}$
O (3)	8g		$2A_g + A_u + 2B_{1g} + B_{1u} + B_{2g} + 2B_{2u} + B_{3g} + 2B_{3u}$
Total	$\Gamma = 7A_g + 6A_u + 7B_{1g} + 10B_{1u} + 4B_{2g} + 11B_{2u} + 6B_{3g} + 9B_{3u}$		

Tabela 2.5- Descrição da localização dos átomos com suas respectivas representações irredutíveis para a simetria $P4/mbm$ para o tantalato de sódio, em altas temperaturas.

íon	Sítio de Wyckoff	Representações irredutíveis
Na	2c	$A_{2u} + B_{1u} + 2E_u$
Ta	2a	$A_{2u} + B_{1u} + 2E_u$
O (1)	2b	$A_{2u} + B_{1u} + 2E_u$
O (2)	4g	$A_{1g} + A_{2g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g + A_{2u} + B_{1u} + 2E_u$
Total		$\Gamma = A_{1g} + A_{2g} + 4A_{2u} + B_{1g} + B_{2g} + 4B_{1u} + 8E_u + E_g$

Finalmente, a última transição de fase ocorre quando a temperatura atinge valores mais elevados que 620°C e a estrutura passa a ser cúbica e o grupo espacial $Pm\bar{3}m$, $Z = 1$. Neste caso não são esperados modos ativos em Raman e apenas 3 modos são esperados para o espectro no infravermelho ($3F_{1u}$). A Tabela 2.6 permite descrever as novas localizações dos átomos e suas representações irredutíveis para a estrutura cúbica do tantalato de sódio.

Tabela 2.6- Descrição da localização dos átomos com suas respectivas representações irredutíveis para a simetria $Pm\bar{3}m$, para o tantalato de sódio.

íon	Sítio de Wyckoff	Representações irredutíveis
Na	1b	F_{1u}
Ta	1a	F_{1u}
O (1)	3d	$2F_{1u} + F_{2u}$
Total		$\Gamma = 4F_{1u} + F_{2u}$

O CaNb_2O_6 apresenta uma estrutura do tipo ortorrômbica cujo grupo espacial é $Pbcn$ ou D_{2h}^{14} , com parâmetros de rede $a = 14,926 \text{ \AA}$, $b = 5,752 \text{ \AA}$ e $c = 5,204 \text{ \AA}$, e $Z = 4$. Esta estrutura cristalina apresenta 36 átomos na célula primitiva correspondendo a 108 graus de liberdade. Utilizando o método de Rousseau et al. (vide Tabela 2.7) podemos obter a distribuição dos graus de liberdade em termos das representações irreduzíveis para este cristal: $\Gamma = 13A_g + 13A_u + 14B_{1g} + 14B_{1u} + 13B_{2g} + 13B_{2u} + 14B_{3g} + 14B_{3u}$, temos treze modos silenciosos ($13 A_u$) e três modos acústicos ($B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$), de modo que esperamos encontrar 54 bandas para os espectros Raman: $13A_g + 14B_{1g} + 13B_{2g} + 14B_{3g}$ e 38 bandas para o espectro de infravermelho: $13B_{1u} + 12B_{2u} + 13B_{3u}$.

Tabela 2.7- Descrição da localização dos átomos com suas respectivas representações irreduzíveis para a simetria ortorrômbica $Pbcn$ do niobato de cálcio, $Z = 4$.

íon	Sítio de Wyckoff	Representações irreduzíveis
Ca	4c	$A_g + A_u + 2B_{1g} + 2B_{1u} + B_{2g} + B_{2u} + 2B_{3g} + 2B_{3u}$.
Nb	8d	$3A_g + 3A_u + 3B_{1g} + 3B_{1u} + 3B_{2g} + 3B_{2u} + 3B_{3g} + 3B_{3u}$
O (1)	8d	$3A_g + 3A_u + 3B_{1g} + 3B_{1u} + 3B_{2g} + 3B_{2u} + 3B_{3g} + 3B_{3u}$
O (2)	8d	$3A_g + 3A_u + 3B_{1g} + 3B_{1u} + 3B_{2g} + 3B_{2u} + 3B_{3g} + 3B_{3u}$
O (3)	8d	$3A_g + 3A_u + 3B_{1g} + 3B_{1u} + 3B_{2g} + 3B_{2u} + 3B_{3g} + 3B_{3u}$
Total		$\Gamma = 13A_g + 13A_u + 14B_{1g} + 14B_{1u} + 13B_{2g} + 13B_{2u} + 14B_{3g} + 14B_{3u}$.

O CaTa_2O_6 apresenta, entre outras, uma estrutura cúbica pertencente ao grupo espacial $Pm\bar{3}$ ou T_h^1 , com parâmetros de rede $a = (7,757 \pm 0,002) \text{ \AA}$ e $Z=4$. Utilizando o método de Rousseau *et al.* (vide Tabela 2.8), podemos obter a distribuição de seus graus de liberdade em termos das representações irreduzíveis como: $\Gamma = 5A_g + 3A_u + 5E_g + 3E_u + 11F_g + 17F_u$. Subtraindo o modo acústico (F_u) e os modos silenciosos ($3A_u + 3E_u$), temos 21 bandas previstas

para os espectros Raman: $5A_g + 5E_g + 11F_g$ e 16 bandas previstas para o espectro de infravermelho: $16F_u$.

Tabela 2.8- Descrição da localização dos átomos com suas respectivas representações irredutíveis para a simetria cúbica $Pm-3$ do tantalato de cálcio, $Z = 4$.

íon	Sítio de Wyckoff	Representações irredutíveis
Ca (1)	1b	F_u
Ca (2)	3d	$3F_u$
Ta	8i	$A_g + A_u + E_g + E_u + 3F_g + 3F_u$
O (1)	12k	$2A_g + A_u + 2E_g + E_u + 4F_g + 5F_u$
O (2)	12j	$2A_g + A_u + 2E_g + E_u + 4F_g + 5F_u$
Total		$\Gamma = 5A_g + 3A_u + 5E_g + 3E_u + 11F_g + 17F_u$

Capítulo 3

Estudos estruturais e morfológicos dos tantalatos de sódio e de cálcio e do niobato de cálcio

Neste trabalho obteve-se experimentalmente o tantalato de sódio (NaTaO_3), processo este que será descrito no capítulo seguinte. Além disso, duas fibras monocristalinas crescidas no Instituto de Física em São Carlos pelos pesquisadores Andreetta e Hernandes foram estudadas: o niobato de cálcio (CaNb_2O_6) e tantalato de cálcio (CaTa_2O_6). Este capítulo tem como objetivo a revisão da literatura científica acerca destes materiais, bem como ressaltar e discutir suas propriedades físicas mais relevantes em termos de seus interesses científicos fundamentais e aplicados.

3.1-Tantalato de sódio

O tantalato de sódio é uma perovskita simples de estrutura do tipo ABX_3 que apresenta algumas propriedades físicas interessantes que vêm sendo recentemente estudadas (como descreveremos a seguir, a possibilidade de ser utilizado como ressonador dielétrico, fotocalisador, entre outras). Nesta estrutura os átomos de sódio ocupam o sítio A e apresentam número de coordenação igual a 12; já os átomos de tântalo ocupam o sítio B e apresentam número de coordenação 6 e, finalmente, os oxigênios

fecham o empacotamento da estrutura formando um octaedro no qual o tântalo ocupa o centro (Figura 3.1).

Nosso interesse principal por este material se deve ao fato de o NaTaO_3 poder se comportar como um ressonador dielétrico. Os ressonadores dielétricos possuem características semelhantes às das cavidades ressonantes metálicas e têm se tornado atrativos por serem uma alternativa de baixo custo em relação às cavidades metálicas, com redução no tamanho, sem que haja a redução da sua eficiência. Os ressonadores dielétricos devem apresentar alto fator de qualidade (Q) para proporcionar seletividade ao ressonador; alta constante dielétrica ϵ , uma vez que o tamanho do ressonador é inversamente proporcional à raiz quadrada da constante dielétrica ϵ e, finalmente, um baixo coeficiente de variação da frequência de ressonância com a temperatura, proporcionando estabilidade térmica (MATTHIAS, 1949 e GLAZER, 1972). No apêndice 1 será apresentada uma discussão detalhada de ressonadores.

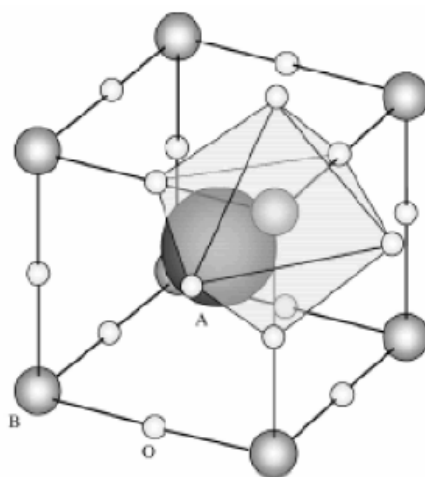


Figura 3.1- Estrutura perovskita do tantalato de sódio em que o sódio ocupa o sítio A e o tântalo o sítio B, os oxigênios formam um octaedro, onde o centro é um átomo de tântalo [figura retirada do artigo SILVA *et al.*, 2007].

Além disto, trabalhos recentes têm sido feitos apontando o NaTaO_3 como fotocatalisador na quebra da molécula de água, separando H_2 e O_2 na presença da radiação ultravioleta UV (KATO; KUDO, 1998). As reações fotocatalíticas nas quais existe a quebra das moléculas de água, com a produção de H_2 , têm despertado o interesse de muitos pesquisadores devido ao fato do hidrogênio ser considerado uma fonte de

combustível promissora, limpa e renovável (HU, C.; TENG, H., 2007). De acordo com a literatura, a alta atividade fotocatalítica do tantalato é atribuída a fatores como, por exemplo, ao nível desejável da banda de condução do Ta_{5d} e a existência de portadores de delocalização causados pelas distorções das ligações entre os átomos de tântalo e oxigênio TaO₆. Estes dois fatores estão associados à estrutura cristalina e às rotas de sínteses no processo de obtenção do material, que dizem respeito às altas temperaturas utilizadas, à calcinação de longa duração, ao crescimento dos grãos e à estequiometria do produto.

Além disso, um dos aspectos que despertou nosso interesse no tantalato de sódio é a pequena quantidade de estudos sobre as propriedades óticas deste material através das técnicas de espectroscopias como Raman e Infravermelho.

Existem muitos trabalhos experimentais realizados na estrutura cristalina ortorrômbica para o NaTaO₃, entretanto recentemente, foram realizados também estudos da estrutura eletrônica tanto para a fase cúbica quanto para fase ortorrômbica (LI *et al.*, 2007). A estrutura ortorrômbica é estável a temperaturas abaixo de 720K e apresenta grupo espacial *Pbnm*, mas se a temperatura for aumentada para valores superiores a 893K, o grupo espacial passa a ser *Pm-3m* e a fase se torna cúbica.

No trabalho citado (LI *et al.*, 2007), um estudo comparativo foi feito com os cálculos teóricos obtidos para estrutura eletrônica e as propriedades de absorção óticas para as duas fases do tantalato. Neste estudo, foram obtidas as curvas de absorção da parte imaginária da constante dielétrica. Desenhando-se a estrutura das bandas observa-se que, na fase ortorrômbica, o NaTaO₃ é um semicondutor de gap direto no ponto X e, para a estrutura cúbica é um semicondutor de gap indireto, com um mínimo entre R e G. Esta corresponde a uma das propriedades necessárias para materiais fotocatalisadores, uma vez que a absorção da luz para estes materiais pode ocorrer com elevada eficiência.

Os primeiros trabalhos realizados com o tantalato de sódio datam dos anos 50 e consistem na descrição dos processos de síntese e caracterização, além de estudos estruturais e morfológicos deste material, com a determinação dos seus respectivos parâmetros de rede (KAY; MILES, 1957; KAY; BAYLES, 1957). Em 1977, foram realizados novos trabalhos (AHTEE E UNONIUS, 1977) corrigindo os parâmetros de rede e o grupo espacial à temperatura ambiente que, inicialmente, era *Pc2_{1n}* para *Pcmn*, com átomos de Ta nos centros de simetria e os íons de sódio (Na⁺) no plano dos espelhos.

Os dados encontrados são similares aos descritos no atual banco de dados (ICDD 73-0878) para a fase ortorrômbica do NaTaO₃ onde: $a = 5.5213\text{Å}$, $b = 7.7952\text{Å}$, $c = 5.4842\text{Å}$, e volume = 236.04Å^3 .

Posteriormente, um novo trabalho foi publicado (XU *et al.*, 2005) descrevendo um processo de síntese mais simples e rápida, chamado de síntese de combustão ou reação do estado sólido modificada, no qual não se utilizou nenhum solvente orgânico ou inorgânico, evitando, deste modo, a presença de impurezas. Neste processo, usa-se Ta₂O₅ de alta pureza e oxalato de sódio Na₂C₂O₄ na proporção de 1 para 1; a seguir, acrescenta-se uréia em pó. A temperatura é aumentada continuamente até 600°C por quatro horas, objetivando a obtenção do NaTaO₃ na fase cúbica. Foi apresentada a caracterização do material via difratometria de raios X, espectroscopia de reflectância difusa de UV e o estudo da morfologia deste material por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Atualmente, acredita-se que, à temperatura ambiente o tantalato de sódio apresenta uma estrutura ortorrômbica pertencente ao grupo de espaço *Pbnm*, ou, utilizando a notação Schoenflies D_{2h}^{16} , com 4 fórmulas por célula unitária ($Z = 4$). Nesta estrutura, ilustrada na Figura 3.2, os íons de oxigênio são classificados em dois tipos O(1) e O(2), com diferentes localizações na célula unitária. Os átomos Ta ocupam o sítio de Wyckoff 4a e apresentam simetria C_i , os átomos de sódio Na se encontram na posição de Wyckoff 4c (simetria C_s^{xz}), os oxigênios denominados O(2) ocupam o sítio de Wyckoff 8d (simetria C_1) e, finalmente, os O(1) ocupam o sítio de Wyckoff 4c (simetria C_s^{xz}).

Nos trabalhos realizados previamente, estudou-se as transições de fases ocorridas no tantalato de sódio e a evolução de sua estrutura com a temperatura, desde a temperatura ambiente até 660°C (KENNEDY *et al.*, 1999). Estes estudos foram feitos por microscopia ótica, análise térmica diferencial e difratometria de pó. A literatura descreve três transições de fase a diferentes temperaturas de 540, 600 e 640°C para este material, na forma cerâmica. Como dito anteriormente, à temperatura ambiente, o tantalato de sódio apresenta uma estrutura ortorrômbica, representada pelo grupo de espaço *Pbnm*, com os parâmetros de rede correspondendo a $a = 5,4768\text{Å}$, $b = 5,5212\text{Å}$ e $c = 7,7890\text{Å}$ (ICDD 73-0878). Aumentando-se a temperatura, a estrutura sofre uma transição de fase (a 540°C) passando para uma outra estrutura ortorrômbica *Cmcm*, cuja notação passa a ser D_{2h}^{17} . Acima de 600°C, ocorre novamente uma nova transição e o sistema cristalino passa a ser

tetragonal, cujo grupo espacial é descrito por $P4/mbm$, ou, D_{4h}^5 . Finalmente, próximo a temperatura de 640°C , ocorre a última transição de fase em que o sistema cristalino passa a ser cúbico e o grupo espacial $Pm\bar{3}m$, ou, O_h^1 .

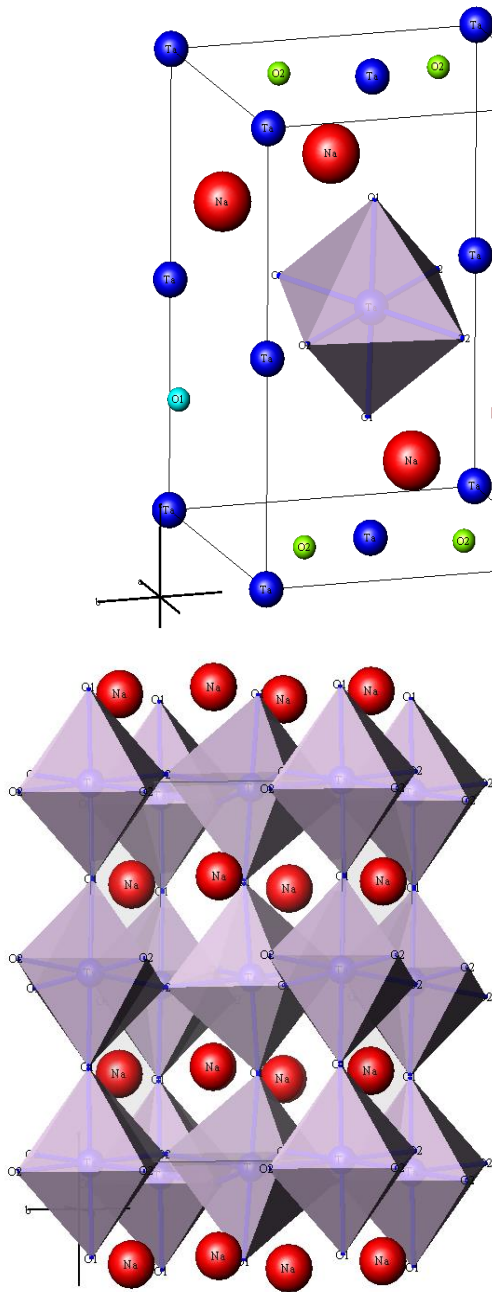


Figura 3.2- Estrutura do Tantalato de Sódio para a fase ortorrômbica. Os íons de oxigênio são classificados em dois tipos os O(1) e O(2) que apresentam diferentes posições de Wyckoff e diferentes simetrias. Os átomos Ta ocupam as posições de Wyckoff 4a de simetria C_i , os átomos de sódio Na e O(1) ocupam o sítio de Wyckoff 4c de simetria C_s^{xz} e os O(2) ocupam o sítio de Wyckoff 8d, com simetria C_1 (AHTTE E UNONIUS, 1977).

Recentemente, foram publicados estudos de filmes finos da estrutura NaTaO₃, fabricados diretamente pelo método hidrotérmico–eletroquímico, através da reação entre um substrato de tântalo e uma solução de hidróxido de sódio (LEE *et al.*, 2005). Nestes filmes observou-se a existência de uma única fase, associada à alta concentração alcalina da solução além das altas temperaturas utilizadas neste processo (acima de 423K). A caracterização destes filmes foi feita por difratometria de raios X, espectroscopia Raman usando-se um laser de argônio ionizado Ar⁺ (514,5 nm) e do estudo da morfologia e da espessura da superfície por microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raios X. Utilizando estas técnicas de superfície foi possível determinar o tamanho dos grãos (200 nm) e verificar a uniformidade deles, bem como a presença de fraturas que variavam com o aumento da densidade de corrente (de 1 a 10 mA/cm²) durante o processo de fabricação destes filmes. Neste artigo (LEE *et al.*, 2005) a espectroscopia Raman foi utilizada para descrever a espessura da camada de filme com o tamanho dos grãos. Além disso, procurou-se estabelecer uma relação do aumento da densidade de corrente com o fato dos picos Raman tornarem-se mais intensos (LEE *et al.*, 2005).

3.2-As fibras monocristalinas

Um tipo diferente de material cristalino que vem despertando o interesse dos pesquisadores devido a aplicações tecnológicas específicas é obtido na forma de fibras monocristalinas. Estas fibras têm se tornado potencialmente atrativas para funcionar como dispositivos e sensores óticos, acústicos e eletrônicos. Deste modo, nos últimos anos, com a implantação de sistemas de comunicação com fibras óticas no mundo todo, muitos estudos estão relacionados aos métodos de obtenção de fibras cristalinas (que podem se acoplar a fibras óticas), bem como à caracterização de suas propriedades físicas.

De um modo geral, as fibras monocristalinas têm substituído monocristais convencionais em algumas aplicações por permitirem maior homogeneidade (ausência de grãos), estequiometria controlada (inserção de dopantes, se necessário) e ausência de defeitos cristalográficos, possibilitando uma perfeição estrutural desejada, de interesse

em muitos casos. Nesta seção apresentaremos as duas fibras monocristalinas estudadas neste trabalho crescidas por fusão a laser (LHPG), a saber, o niobato de cálcio e o tantalato de cálcio.

3.2.1- Niobato de cálcio (CaNb_2O_6) e tantalato de cálcio (CaTa_2O_6).

As fibras investigadas têm despertado o interesse dos pesquisadores devido a diferentes aplicações na indústria de telecomunicações. Estes materiais já foram considerados para uso como ressonadores dielétricos e apresentam muitas vantagens quando comparados com outros materiais como, por exemplo, a possibilidade de serem compactos e leves, apresentarem estabilidade térmica e baixo custo de produção se comparados a cristais volumosos (CAMARGO *et al.*, 2005).

Outro interesse de se estudar estas fibras cristalinas é o fato de que estas podem ser utilizadas na construção de lasers miniaturas de alta eficiência, evitando a necessidade de introduzir ‘etalons’ na cavidade do laser (FERRARI *et al.*, 2004). Além disso, a facilidade de utilização de pequenos cristais ou fibras possibilita a diminuição do tamanho desta cavidade. O fato do comprimento da cavidade ser suficientemente curto faz com que se obtenha um único modo de oscilação, assegurando, deste modo, uma única frequência de emissão e a possibilidade de minimizar as perturbações térmicas e mecânicas (DE CAMARGO *et al.*, 2005).

As fibras utilizadas, CaNb_2O_6 e CaTa_2O_6 , são cristais com estruturas do tipo AB_2O_6 , da família das columbitas. As columbitas são estruturas estáveis, descritas pela primeira vez por Sturdivant em 1930, e são constituídas de octaedros BO_6 que dividem duas arestas com octaedros vizinhos formando-se, assim, uma cadeia orientada ao longo do eixo c. Estes octaedros são ligados entre si por átomos A que são circundados por átomos de oxigênio formando um poliedro (HUSSON *et al.*, 1974).

Na literatura, cabe destacar um artigo escrito por Lee *et al.* em 1997, onde se procura estudar as propriedades dielétricas de compostos do tipo AB_2O_6 , dentre os quais se encontram o niobato de cálcio e o tantalato de cálcio. Este trabalho tem como objetivo encontrar novos compostos a baixo custo que possam ser utilizados nas aplicações como ressonadores dielétricos. Todos os materiais estudados foram preparados por misturas de óxidos de alta pureza e suas propriedades dielétricas foram discutidas em termos de suas estruturas químicas e cristalinas. Neste artigo, pode-se constatar que a eletronegatividade do composto é relevante para sua constante dielétrica e que compostos que apresentavam Mg^{2+} e Zn^{2+} eram os mais promissores para estas aplicações. Além disso, pode-se também discutir neste artigo o coeficiente de temperatura da frequência de ressonância em termos do volume de contração e expansão dos materiais.

Os primeiros estudos no tantalato de cálcio foram realizados em cristais. Na literatura existe um relato de modificações polimórficas que variava com a temperatura realizado por Jahnberg em 1959; são elas: uma estrutura perovskita cúbica com distribuição aleatória dos átomos de cálcio, se preparados à baixa temperatura; uma estrutura ortorrômbica alcançada quando a temperatura é superior a $700^\circ C$; e uma estrutura cúbica ordenada, em cristais rapidamente resfriados após a fusão.

Pivovarova *et al.*, em 1998, descreveu as transições de fases ocorridas neste material com a temperatura via espectroscopia Raman. Relatando a fase perovskita cúbica à temperatura ambiente, com parâmetro de rede $a_0 = 3,88\text{\AA}$, uma estrutura tetragonal ($\alpha 1$) a temperaturas de $1450^\circ C$ a $1650^\circ C$, cujos novos parâmetros de rede eram $a = 3,882\text{\AA}$ e $c = 7,828\text{\AA}$ e uma nova fase $\alpha 2$, estável, também cúbica, com parâmetro de rede $a = 7,758\text{\AA}$ (praticamente $2a_0$ da fase cúbica anterior) de $1650^\circ C$ até próximo ao ponto de fusão. Já em 1999, Pivovarova acrescentou, aos estudos realizados em um cristal de tantalato de cálcio, uma fase β com estrutura ortorrômbica a $800^\circ C$, cujos parâmetros de rede eram $a = 11,068\text{\AA}$, $b = 7,505\text{\AA}$ e $c = 5,380\text{\AA}$.

O tantalato de cálcio ($CaTa_2O_6$) estudado neste trabalho apresenta estrutura cúbica pertencente ao grupo espacial $Pm\bar{3}$ ou T_h^1 , com parâmetros de rede $a = (7,757 \pm 0,002)\text{\AA}$. As posições atômicas na célula unitária são mostradas na Figura 3.3. Os átomos de cálcio são de dois tipos: o Ca_I que ocupa a posição de Wyckoff 1b e simetria T_h^1 e Ca_{II} ocupa a posição de Wyckoff 3d e simetria D_{2h} ; os átomos de tântalo que ocupam a

posição de Wyckoff 8i e simetria C_3 e dois tipos diferentes de oxigênio, O_I e O_{II} , que ocupam respectivamente as posições de Wyckoff 12k e 12j, ambas com simetrias C_2 .

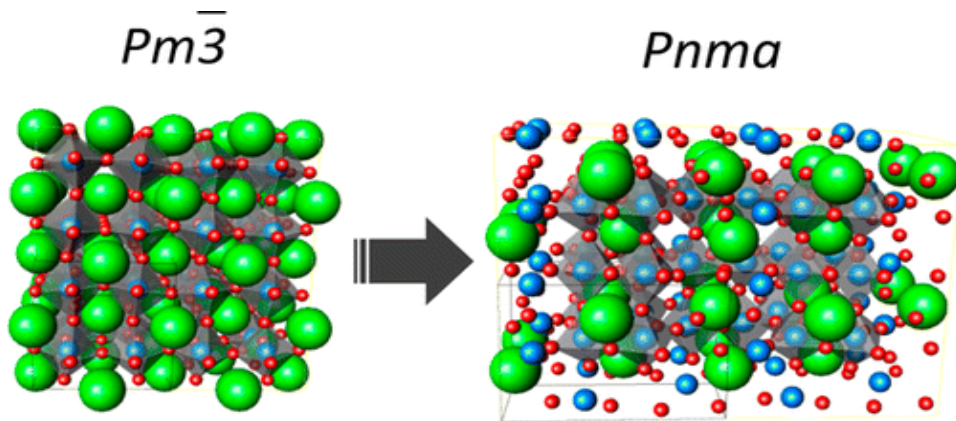


Figura 3.3- Estrutura do tantalato de cálcio para a fase cúbica ordenada.

Em alguns trabalhos prévios (CAMARGO *et al.*, 2005), as fibras deste material foram estudadas procurando-se caracterizar suas qualidades óticas como hospedeiras para íons óticamente ativos, usados em lasers, uma vez que, de acordo com o espectro Raman, a energia máxima dos fônons é encontrada a 860 cm^{-1} . As fibras descritas nestes trabalhos apresentam morfologia semelhante àquelas que estudamos. São cristais sem cor, cilíndricos crescidos na direção $[1,0,1]$. Na Figura 3.4 apresentamos uma foto da fibra utilizada neste trabalho.

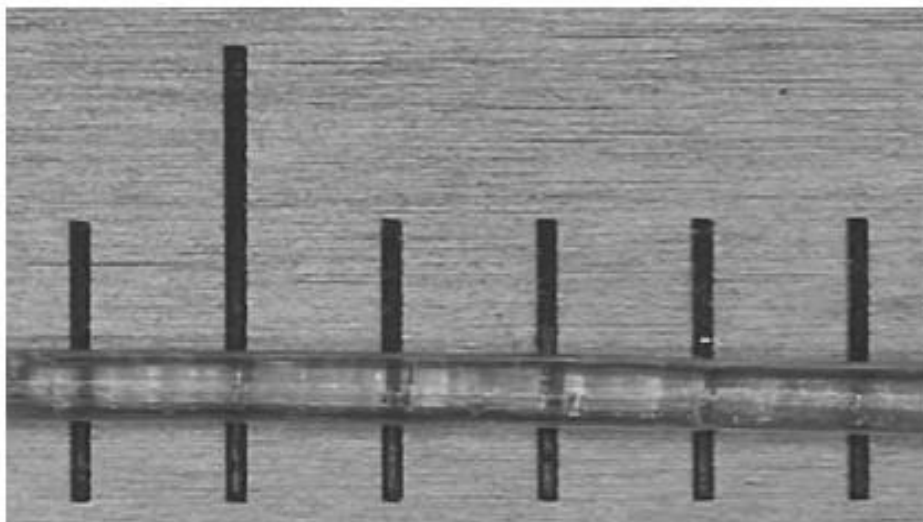


Figura 3.4- Fibra de tantalato de cálcio crescida por LHPG utilizada neste trabalho. A escala mostrada na foto consiste em 1 milímetro (menor subdivisão). A dimensão desta fibra cilíndrica é de 20 mm de altura por 0,4 mm de diâmetro.

O niobato de cálcio é encontrado normalmente na natureza e o estudo das columbitas à base de nióbio tem despertado o interesse dos pesquisadores por ser um material bem mais barato que aqueles à base de tântalo (PULLAR *et al.*, 2004). O CaNb_2O_6 é isomorfo à columbita mineral mais abundante, o FeNb_2O_6 , e tem elevado potencial de uso em aplicações na região de microondas, por possuir, na forma cerâmica, uma constante dielétrica alta (≈ 20), fator de qualidade em função da frequência $Q \times f = 65$ THz e coeficiente de temperatura da frequência ressonante $\tau_f \approx -18$ ppmK⁻¹ (LEE *et al.*, 1997). Além disso, o CaNb_2O_6 pode ser obtido na forma cerâmica a temperaturas não tão altas e apresenta um custo relativamente baixo, quando comparadas com cerâmicas a base de tântalo (LEE *et al.*, 1997, PULLAR *et al.*, 2004, PULLAR *et al.*, 2005).

Cristais de CaNb_2O_6 se mostraram uma forte fonte de luz coerente que pode ser usada em aplicações holográficas (CUMMINGS; SIMONSEN, 1970). O niobato de cálcio quando excitado por radiação U.V. a 253 nm, emite uma luz azul (WACHTEL, 1964). Por outro lado, quando dopado com terras raras exibe a emissão intensa de luz vermelha. A fibra cristalina de CaNb_2O_6 dopada com érbio tem sido objeto de estudos para ser utilizada como lasers compactos na região do infravermelho próximo (VOORT *et al.*, 1993).

O interesse do CaNb_2O_6 como laser ou hospedeiro para lasers é bem antigo, datando da década de 60 quando foram realizados estudos por muitos pesquisadores, dentre eles: Ballman, Porto e Yariv, Gordon e também por Wachtel (BALLMAN *et al.*, 1963, YARIV e GORDON, 1963, WACHTEL, 1964). Entretanto, o interesse da utilização de fibras no desenvolvimento de lasers miniaturas de baixo custo é recente e data do ano 2000. Outro fator que provoca as pesquisas nestas fibras é a possibilidade de se obter lasers com um único modo de emissão e com estabilidade térmica e mecânica. Além disso, não é necessário cortar e polir as fibras barateando, deste modo, os custos e reduzindo o tempo de obtenção e aquisição destas fibras. Já que a técnica utilizada para a obtenção destas, a técnica LHPG, fornece cristais de alta qualidade ótica a partir de altas temperaturas, sem que haja qualquer risco de contaminação decorrente de impurezas indesejadas.

O CaNb_2O_6 apresenta uma estrutura do tipo ortorrômbica cujo grupo espacial é $Pbcn$ ou D_{2h}^{14} , com parâmetros de rede $a = 14,926\text{Å}$, $b = 5,752\text{Å}$ e $c = 5,204\text{Å}$, e $Z = 4$ (CUMMINGS; SIMONSEN, 1970). Esta estrutura cristalina apresenta 36 átomos na

célula primitiva correspondendo a 108 graus de liberdade; os átomos de Ca ocupam a posição de Wyckoff 4c e apresentam simetria $C_2(y)$, os átomos de nióbio Nb e três diferentes átomos de oxigênio O_1 , O_2 e O_3 ocupam as posições 8d com simetria C_1 .

O $CaNb_2O_6$ apresenta uma estrutura columbita típica na qual existe um poliedro de átomos de oxigênio sobre cada átomo de cálcio ou nióbio, que é sua principal característica estrutural. Cada octaedro de nióbio compartilha duas bordas com outros octaedros de nióbio vizinhos, formando uma cadeia de octaedros através de todo o sólido. As cadeias de octaedros de nióbio são ligadas entre si através de átomos de cálcio, formando-se um cubóide distorcido e irregular de átomos de oxigênio sobre átomos de cálcio, e orientadas ao longo do eixo c (CUMMINGS; SIMONSEN, 1970). Os átomos de cálcio são cercados por oito átomos de oxigênio, dos quais quatro correspondem às ligações Ca-O (HUSSON *et al.*, 1977).

De acordo Husson *et al.*, 1977, dentro desta estrutura existem três diferentes átomos de oxigênio, sendo que um deles (O) é ligado a três átomos de nióbio; o segundo chamaremos de O' ligado a dois átomos de nióbio e um de cálcio e o terceiro, O'' , está ligado a um átomo de nióbio e dois átomos de cálcio. As ligações entre os átomos de nióbio e o oxigênio são do tipo Nb- O_c ligando as cadeias de duplos octaedros entre si, as ligações Nb- O_b de ponte ligando os octaedros entre as cadeias e as ligações livres ou terminais Nb- O_t na direção dos átomos de Ca. A Figura 3.5 ilustra as posições atômicas e as cadeias de octaedros na estrutura columbita do $CaNb_2O_6$.

Dois trabalhos que cabe destacar, do ponto de vista da espectroscopia, foram realizados por E. Husson *et al.* em 1974 e em 1977 no niobato de cálcio e em outras estruturas de óxidos, niobatos e tantalatos. Estes trabalhos possibilitaram estudar os modos ativos em Raman e infravermelho, além de permitir separar os modos de movimento pela realização de Raman polarizado e atribuição destes possíveis modos vibracionais para esta estrutura cristalina.

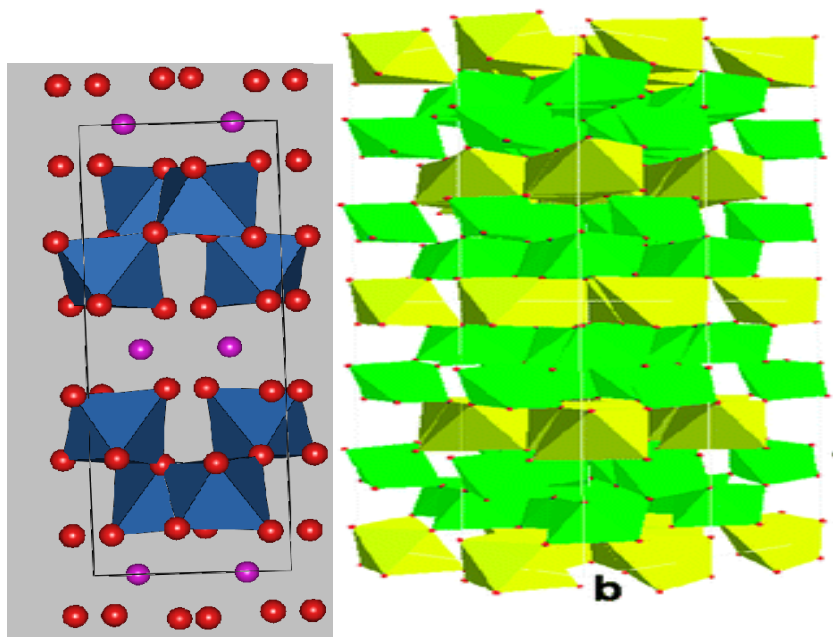


Figura 3.5- Desenho da estrutura do CaNb_2O_6 . O composto é formado por uma cadeia de octaedros ligados por suas laterais (bordas) ao longo do eixo c . Duas cadeias consecutivas são ligadas entre si por suas laterais e duas cadeias são ligadas entre si no cristal pelos átomos de cálcio, que contribuem para coesão da estrutura cristalina. Na figura b Ca estão em amarelo, Nb em verde e o Oxigênio são os círculos em vermelho (Naidu *et al.*, 2012).

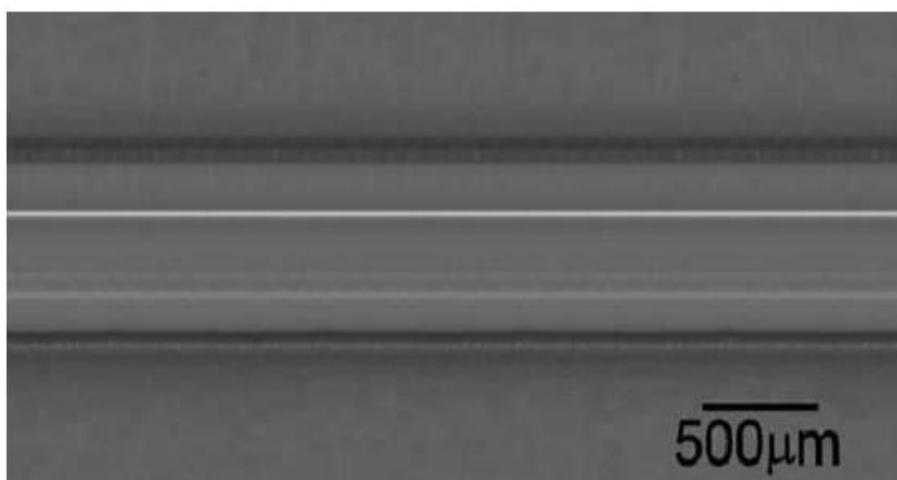


Figura 3.6- Fibra de niobato de cálcio crescida por LHPG utilizada neste trabalho.

Em 1977, foi realizado um trabalho no qual utilizou-se Raman polarizado, em geometria de 90° (HUSSON *et al.*, 1977). A luz incidente sob a amostra propagava-se na direção y e a luz espalhada na direção z , sendo ambas as luzes polarizadas segundo x , podendo-se, deste modo, expressar as medidas Raman segundo a notação $y(xx)z$. As medidas realizadas segundo esta orientação permitiram a identificação apenas das linhas do tipo A_g , entretanto para outras polarizações, estas linhas também foram observadas.

De acordo com este artigo, variando-se a temperatura da ambiente para a temperatura de nitrogênio líquido, pode-se fazer um estudo comparativo das linhas Raman que sofriam uma redução, na razão de 2 entre a intensidade destas linhas Raman em função desta variação de temperatura. Estas medidas foram feitas com a orientação cristalina com incidência na direção z e a luz espalhada na direção x ($z(xy)x$, $z(xz)x$, $z(yz)x$ e $z(yy)x$). Por outro lado, para outras simetrias, não se observou esta redução de intensidade com a temperatura. Observou-se também uma linha a 83 cm^{-1} nos espectros $z(xy)x$ e $x(yz)y$, que corresponderiam ao modo B_{3g} e também no espectro $x(yx)y$ linhas que corresponderiam ao modo B_{1g} . As intensidades destas linhas aumentavam quando a temperatura era reduzida da ambiente para o nitrogênio líquido.

Este trabalho é bem completo, já que permitiu estudar os espectros Raman e Infravermelho pelo método de Shimanouchi, Tsuboi e Miyazawa, além de possibilitar a observação de três tipos de ligações diferentes entre os átomos de Nb-O e concluir que as ligações do tipo Ca-O são de natureza eletrostática. Neste artigo foi possível atribuir as frequências observadas por comparação com aquelas obtidas por cálculos via distribuição de energia potencial (HUSSON *et al.*, 1977).

Em nosso trabalho, fibras monocristalinas de CaNb_2O_6 crescidos por LHPG foram orientadas e cortadas em geometrias apropriadas, para que nossos resultados espectroscópicos pudessem confirmar e ampliar os dados da literatura. Uma fotografia da fibra estudada neste trabalho é mostrada na Figura 3.6.

Capítulo 4

Técnicas Experimentais

Neste capítulo serão abordadas as técnicas experimentais utilizadas para aquisição e caracterização das amostras estudadas e um estudo teórico sobre as espectroscopias Raman e infravermelho. Em uma das etapas deste trabalho de doutorado foi feita a síntese hidrotérmica de uma amostra de tantalato de sódio, cujo detalhamento se encontra a seguir.

4.1- Síntese Hidrotérmica

Com o crescente estudo de novos materiais cerâmicos em diversas aplicações tecnológicas, um importante passo tem sido a preparação e o processamento de pós para formação destes materiais. Atualmente, são publicadas centenas de artigos descrevendo-se as técnicas de processamento e caracterização destas cerâmicas. Neste trabalho, abordaremos um modo de obtenção de cerâmicas: a síntese hidrotérmica.

A síntese hidrotérmica é um processo que ocorre frequentemente na natureza e vem se mostrando eficiente na obtenção de novos compostos tanto do ponto de vista comercial para a obtenção de pedras preciosas crescidas sinteticamente, quanto na investigação científica para obtenção de carbonatos, silicatos, tungstatos, complexos de óxidos, etc. Na síntese hidrotérmica, a água age como agente catalisador sobre um sólido, quando submetida a elevadas pressões e temperaturas (SOMIYA S.; ROY R., 2000). Em laboratório, para que se atinjam as temperaturas e pressões necessárias utiliza-se uma autoclave, recipiente cilíndrico de aço com vedação hermética.

Segundo as referências bibliográficas, para que uma síntese seja bem sucedida é preciso se atentar a certos parâmetros importantes, como por exemplo, a temperatura, a estequiometria e a composição dos compostos usados inicialmente, o tempo necessário para que a síntese ocorra, o pH e a pressão (HAYASHI H.; HAKUTA Y., 2010).

Na síntese, os pós produzidos são frequentemente cristalinos e monofásicos, e apresentam alta pureza e homogeneidade. É possível controlar o tamanho das partículas através da temperatura e a morfologia destas a partir dos materiais iniciais. Inicialmente, coloca-se o composto no interior de uma autoclave e acrescenta-se solução aquosa até preenchê-la e em seguida é feita a vedação e o aquecimento do conjunto. É importante lembrar que se utilizou 50% de enchimento de líquido no recipiente e pressão de vapor saturado na temperatura de síntese T. Durante a síntese, os pós são altamente reativos. Decorrida a síntese, os grãos resultantes do processo apresentam pouca ou nenhuma aglomeração, de dimensões nanométricas (< 100 nm) e boa homogeneidade.

4.1.1- Obtenção da cerâmica tantalato de sódio (NaTaO₃)

Para obtenção do tantalato de sódio foi realizada uma síntese hidrotérmica com cloreto de tântalo e hidróxido de sódio (Aldrich). A síntese consiste na preparação do composto pela reunião dos seus constituintes. Neste processo, utilizou-se uma autoclave para elevar a temperatura e a pressão. A reação química encontra-se a seguir:



O cálculo estequiométrico da quantidade de reagente foi feito baseado nos respectivos pesos atômicos. Para isto necessitou-se de 14,22 gramas de cloreto de tântalo (com pureza de 99,9) e 9,53 gramas de hidróxido de sódio (com pureza de 99,99). Inicialmente, o cloreto de tântalo é misturado à água deionizada em uma capela. Nesta

etapa existe a formação de ácido clorídrico HCl gasoso. Em seguida, em outro recipiente o hidróxido de sódio foi diluído com água deionizada até completar 900 mL de solução. Verificou-se o pH da solução, que a princípio deveria ser superior a 12. O pH medido foi de 13,4. As duas soluções foram colocadas numa autoclave até completar 1000 mL, ou seja, 50% da capacidade da autoclave. A monitoração da temperatura foi feita por dois termopares. Obtivemos diferentes amostras, de acordo com as diferentes temperaturas utilizadas durante os processos de sínteses. Para uma delas, procurou-se atingir 150°C (5 atm); em outra procurou-se atingir 200°C (15 atm) e em uma terceira estabeleceu-se a temperatura de 260°C e uma pressão de aproximadamente 20 atm. Estas sínteses foram feitas por um período de 2 a 3 horas, aproximadamente. As características morfológicas destas amostras eram bem parecidas.

Depois de concluída a síntese, retirou-se o material da autoclave, transferindo-o para um béquer, que foi aquecido e misturado gradativamente, em agitador magnético sobre uma placa aquecedora. Depois de cerca de 10 minutos em repouso, a água, que apresentava uma coloração branca, tornou-se transparente e translúcida e, conseqüentemente, ocorreu a deposição de pó no fundo do recipiente, processo de decantação. Retirou-se o excesso de água e colocou-se o pó numa estufa a temperatura de 80°C. No processo de obtenção da cerâmica a matéria prima se encontrava na forma de pó. Após a compactação desses pós na forma de discos cilíndricos, existirão poros ou espaços vazios entre estas partículas. Durante o processo de tratamento térmico, a maior parte dessa porosidade será eliminada, mas ainda assim haverá uma certa porosidade residual.

Em seguida, leva-se o pó de NaTaO₃ confinado em um recipiente cilíndrico (molde) e prensando-o a uma pressão de 110MPa, permitindo a obtenção de pequenos discos de 5 mm de altura e 15 mm de diâmetro. A sinterização da cerâmica foi realizada em um forno a temperatura de 1400°C por 4 horas. A densidade medida experimentalmente para o material encontrado é de 93% do valor teórico. A Figura 4.1 mostra a fotografia de uma das amostras produzidas, cortada para medidas em altas temperaturas.

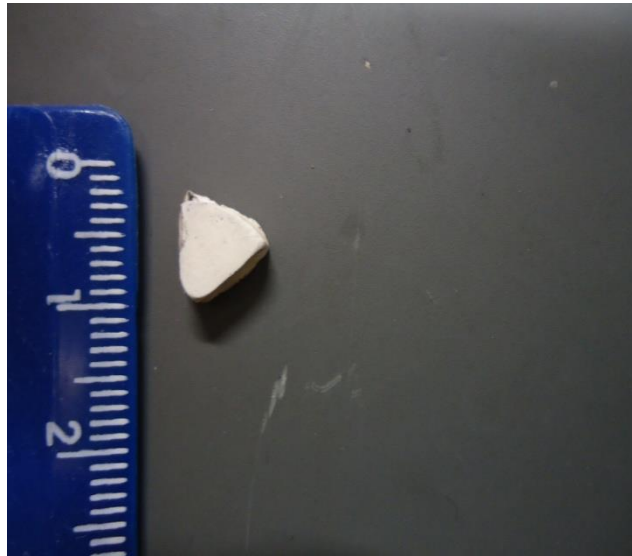


Figura 4.1- Fotografia de uma parte da amostra do tantalato de sódio sinterizado na escola de Engenharia da UFMG.

Para verificação da composição química, foram feitos difratogramas de raios X para materiais sinterizados realizadas a diferentes temperaturas, descartando-se aqueles que não apresentavam a estequiometria desejada. Os picos obtidos pelo difratograma de raios X serviram para caracterizar a amostra de maneira satisfatória, uma vez que estão coerentes com os valores descritos na literatura utilizada no banco de dados de cristalografia (ICDD #74-2478).

Muito do nosso entendimento de arranjos de átomos em sólidos é proveniente dos estudos possibilitados pela difração de raios X. Assim sendo, a difratometria nos permitiu determinar a estrutura cristalina de materiais. A difração de raios X ocorre basicamente quando uma onda encontra um conjunto de obstáculos espaçados de modo regular que possam difratar a onda e estes espaçamentos possuam dimensões comparáveis ao comprimento da onda incidente. A difratometria de raios X permite que, ao incidir um feixe de luz coerente sobre uma amostra, possa se obter um padrão característico da estrutura cristalina estudada. O espectro obtido pela difratometria corresponde à intensidade, em unidades arbitrárias, em função do ângulo de incidência 2θ . Deste modo a intensidade dos raios refletidos é registrada para todo domínio angular de interesse.

O difratograma de raios X para a cerâmica sinterizada é apresentado na Figura 4.2. Para realização desta medida utilizou-se um difratômetro Philips PW1830 equipado com uma fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ (cuja tensão e corrente são respectivamente 40kV,

30mA) e um monocromador de grafite, variando-se o ângulo 2θ de 10° a 100° , a uma velocidade de $0,02^\circ/\text{s}$. Os picos de alta intensidade ocorrem quando a condição de Bragg ($n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta$) é satisfeita por algum conjunto de planos cristalográficos, sendo n um número inteiro qualquer, d o espaçamento interplanar. Se a condição imposta pela lei de Bragg não for satisfeita, o feixe de difração terá intensidade muito baixa. Assim sendo, a lei de Bragg relaciona o comprimento de onda dos raios X com o espaçamento interatômico e o ângulo do feixe difratado.

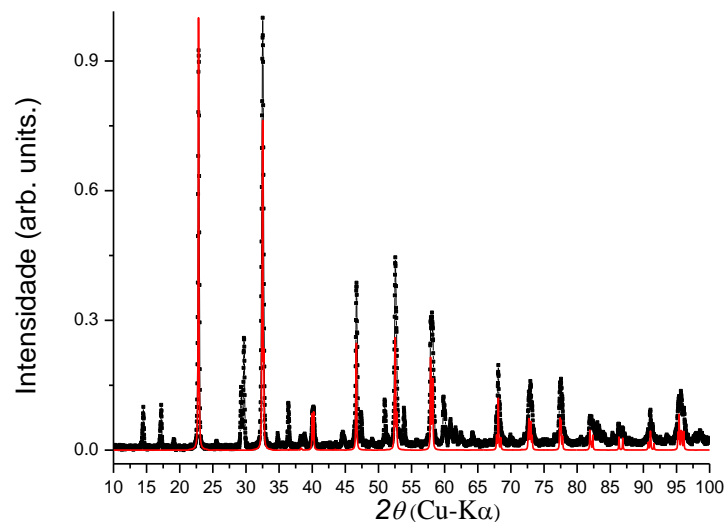


Figura 4.2- Difratograma de raios X obtido experimentalmente para o tantalato de sódio. As linhas verticais correspondem ao banco de dados ICDD #74-2478.

4.2- Crescimento por fusão a laser (LHPG)

Crescimento por fusão a laser (LHPG) é a técnica que foi utilizada para obtenção das fibras cerâmicas deste trabalho. De acordo com a literatura, LHPG apresenta algumas vantagens quando comparada com outras técnicas para obtenção de fibras, como, por exemplo, a eliminação de possíveis contaminações decorrentes da utilização de recipientes, porta-amostras, fornos e cadinhos.

O aumento da possibilidade e a facilidade de incorporação de dopantes na formação destas fibras, além de taxas de crescimento relativamente altas (na ordem de mm por minutos que é 60 vezes mais rápida que outras técnicas utilizadas) que pode ocorrer tanto a temperatura ambiente, quanto na presença de gases inertes ou até mesmo no vácuo, tem permitido que esta técnica venha se tornando bastante atrativa. E finalmente, cabe ressaltar como pontos positivos desta técnica a rapidez no processamento destas fibras bem como a sinterização de materiais com alto ponto de fusão (FEIGELSON, 1986).

Nesta técnica, a fase líquida é solidificada direcionalmente e gradativamente pelo puxamento do material fundido. De acordo com Andreetta, entre as vantagens desta técnica, a mais importante é o elevado gradiente de temperatura axial associado ao processo de solidificação, permitindo maiores taxas de puxamento (ANDREETA, 1997).

A técnica LHPG foi utilizada, inicialmente, por Eickhoff e Gürs para o crescimento de rubi (EICKHOFF, K.; GÜRS, K., 1969) e mais tarde por Gasson e Cockayne para obtenção de alguns óxidos (GASSON D.; COCKAYNE B., 1970). Atualmente, é possível obter o crescimento de uma vasta quantidade de materiais incluindo-se óxidos cerâmicos, haletos, boretos, carbonetos, titanatos, vanadatos, niobatos, metais e semicondutores, procurando-se estudar e desenvolver novos materiais na forma cristalina.

A fonte de calor usada para obtenção destas cerâmicas é um LASER, caracterizado por apresentar luz colimada, monocromática e coerente. A palavra colimada está associada ao fato de que todos os fótons tenham a mesma direção e possam ser aplicados em um único alvo; monocromática quer dizer que o feixe do laser apresenta uma frequência bem definida, uma única cor, e finalmente o termo coerente quer dizer que todos os fótons possuam uma mesma fase.

Segundo os trabalhos publicados por Macedo e Hernandez, em 2002, a fonte de calor utilizada para fundir a fibra é um laser de CO₂ de alta potência ($\lambda = 10,6\mu\text{m}$), SYNRAD 57-1, com potência de 100W, que pode ser focalizada diretamente no material para obter fibras da ordem de microns até milímetros (FERRARI *et al.*, 2004). O laser é refrigerado à água durante toda a realização do experimento de puxamento, de tal modo que sua temperatura é mantida em torno de 20°C. Para evitar variações de temperatura na fase líquida é preciso manter a potência do laser estável. Em paralelo, utiliza-se também

um Laser de He-Ne de 632,8 nm e potência de 1mW para possibilitar o processo de visualização da fibra.

De acordo com os relatos destes pesquisadores, o procedimento adotado por eles foi manter o feixe fixo em um ponto central da amostra, fazendo variar de forma linear a densidade de potência incidente na amostra. Para isto, foi feita uma montagem onde o feixe de laser é refletido por uma série de espelhos, que apresentam uma cobertura de alumínio e, em seguida, expandido por uma lente bi-convexa de KCl que atinge a amostra (SILVA, 2006). Na Figura 4.3 é possível visualizar o equipamento utilizado para obtenção das fibras de tantalato e niobato de cálcio, o ‘Refluxicon®’.

Segundo a descrição experimental, o posicionamento da amostra era tal que esta estivesse após o ponto focal da lente, de tal modo que fosse possível controlar o diâmetro do feixe antes de incidir sobre ela. O diâmetro da fibra é controlado por um programa que monitora em tempo real o formato da região que está sendo fundida e, conseqüentemente, o diâmetro do cristal, além da velocidade de cristalização. Esta velocidade é mantida constante para pequenas variações da potência do laser (FERRARI *et al.*, 2004). O diâmetro médio do feixe utilizado foi de $3,5 \pm 0,5$ mm. Durante este experimento, o feixe do laser é transladado, visando à obtenção de fibras com eixos cristalográficos orientados, utilizando-se uma fibra de orientação previamente conhecida como semente no início do processo de crescimento (ANDREETA, 1997). A fibra monocristalina é puxada de uma barra mono ou policristalina que é denominada nutriente. A Figura 4.4 esquematiza as etapas principais do crescimento das fibras.

Segundo Andreeta, ‘após este transiente inicial, o crescimento é efetuado através da translação simultânea do nutriente e da semente com velocidades apropriadas ao diâmetro previamente calculado da fibra através das equações de conservação de massa e de energia. E o resultado das fibras depende sistematicamente do modo como o nutriente é preparado’.

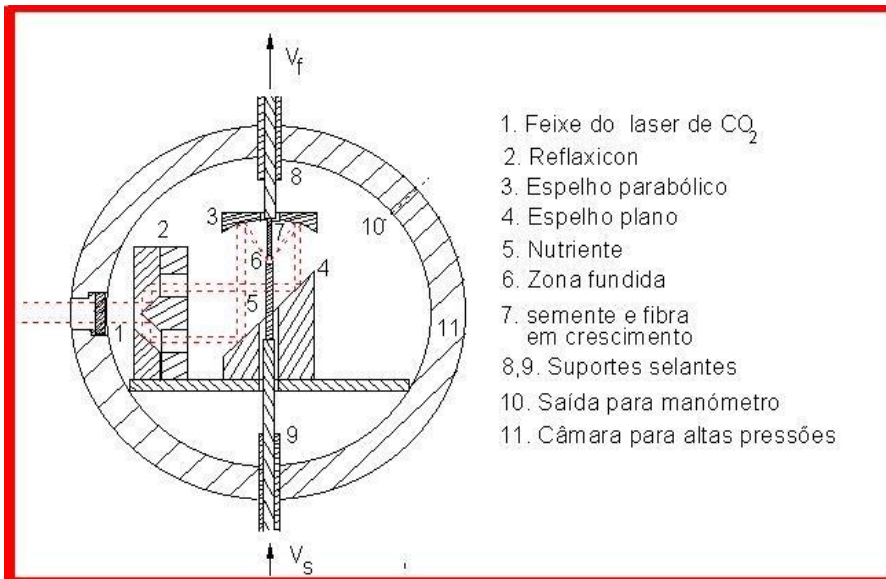


Figura 4.3- Imagem esquemática do equipamento utilizado para obtenção das fibras extraído dos trabalhos publicados por ANDREETA *et al.* De acordo com esta imagem o feixe do laser de CO₂ incide sobre o Reflexicon®, em seguida é refletido duas vezes: primeiro em um espelho plano (4) e depois em um espelho parabólico (3) o feixe é então focalizado sobre a semente. Nesta região na qual o laser está sendo focalizado vai existir uma zona fundida. E finalmente, o feixe do laser ao ser transladado sob o nutriente possibilita a obtenção das fibras.

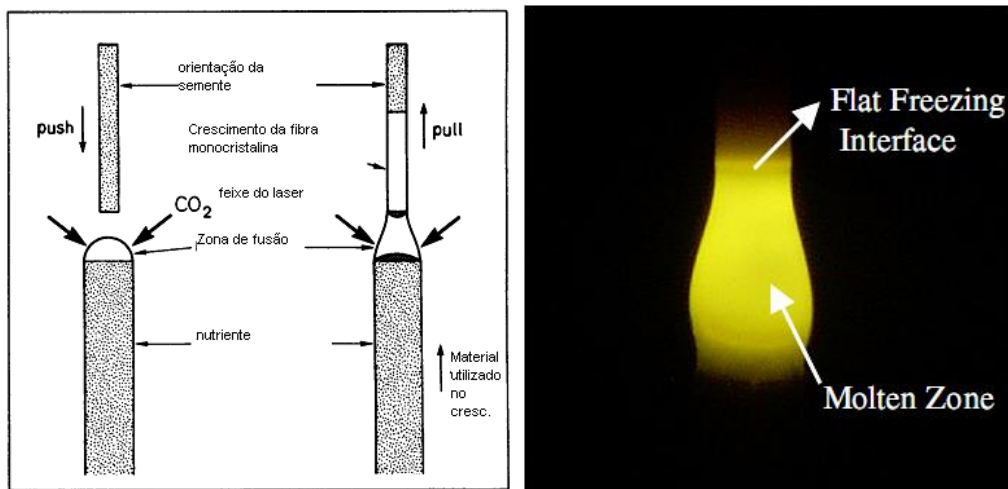


Figura 4.4- Desenho esquemático do método de crescimento das fibras retirado do artigo FEIGELSON *et al.*, 2010. Na figura da esquerda é possível visualizar o feixe de laser gerando uma região chamada de zona fundida e a translação desta região permite a obtenção dos materiais usados (no nosso caso do tantalato e niobato de cálcio). A figura da direita é uma imagem real, na qual é possível visualizar claramente tanto a zona fundida quanto a interface de resfriamento.

4.2.1- Obtenção das fibras de CaTa_2O_6 e CaNb_2O_6

As fibras de CaTa_2O_6 e CaNb_2O_6 obtidas por fusão via laser LHPG (Laser Heated Pedestal Growth) no Instituto de Física de São Carlos são frutos de nossa colaboração com os pesquisadores Andreetta e Hernandes.

Inicialmente foi feita uma mistura estequiométrica dos compostos químicos necessários para obtenção do material desejado. Para o tantalato de cálcio utilizou-se uma quantidade de CaCO_3 com 99% de pureza e Ta_2O_5 com 99,99% de pureza juntamente com uma liga orgânica (FERRARI *et al.*, 2004). Para o niobato de cálcio, os materiais utilizados inicialmente são CaCO_3 de pureza 99,999% e Nb_2O_5 de pureza 99,99% que são preparados separadamente, o primeiro é apenas misturado e moído o segundo é submetido a uma reação de estado sólido a temperatura de 1250°C por 5 horas. O pedestal cilíndrico é obtido de uma pasta cerâmica formada pela mistura entre os pós e uma solução aquosa com álcool polivinílico (0,2 g/ml) por um processo de extrusão a frio (SILVA *et al.*, 2004). As misturas são moldadas na forma de um pedestal cilíndrico de diâmetro igual a 1 mm e comprimento de 50 mm e secas a temperatura ambiente. Nenhum tratamento térmico é realizado nas amostras anteriormente ao crescimento delas por fusão a laser.

Os puxamentos das fibras foram feitos utilizando-se como pedestal uma outra fibra previamente puxada (semente orientada) a uma taxa constante e focalizada por um laser de CO_2 . Para o niobato de cálcio (CaNb_2O_6) a taxa de puxamento da fibra foi de 0,70 mm por minuto, sendo que utilizou-se um pedestal deslocando-se a 0,10 mm por minuto. E para o tantalato de cálcio (CaTa_2O_6), a taxa de puxamento foi de 1,60 mm por minuto, utilizando-se um pedestal com velocidade de 0,44 mm por minuto. O niobato de cálcio funde a aproximadamente 1560°C (SILVA *et al.*, 2004). Já o tantalato de cálcio fundiu a temperatura de $2040 \pm 100^\circ\text{C}$ (FERRARI *et al.*, 2004). O processo de obtenção destas fibras ocorreu de forma estável, gerando cristais de forma rápida e a baixo custo se comparados com os processos convencionais de obtenção de fibras cristalinas.

Quanto ao aspecto morfológico, as diferentes fibras não apresentavam coloração, eram transparentes, sem rachaduras e faces aparentes, com formatos cilíndricos com 0,4 mm de diâmetro e cerca de 20 mm de altura. Nenhuma fase secundária foi detectada por caracterização espectroscópica ou estrutural. As amostras foram divididas em quatro partes, desprezando-se as pontas, tendo sido lixadas e polidas. As Figuras 4.5 e 4.6 mostram respectivamente as fibras de CaNb_2O_6 e CaTa_2O_6 crescidas por nossos colaboradores.

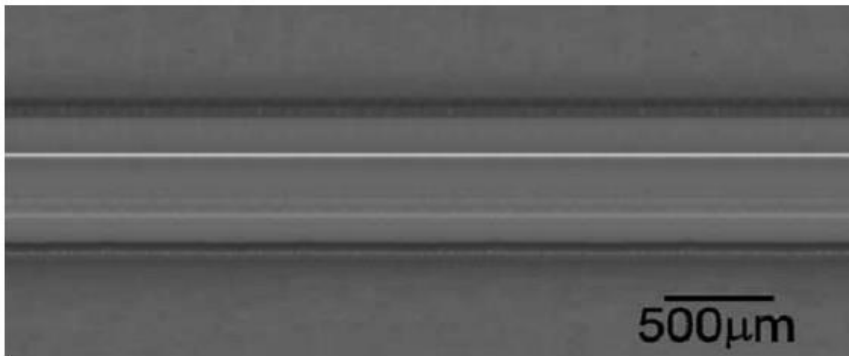


Figura 4.5- Fibra obtida por LHPG para o niobato de cálcio. A escala mostrada na foto consiste em 500 micrometros. A dimensão desta fibra cilíndrica é de cerca de 20 mm de altura por 0,4 mm de diâmetro.

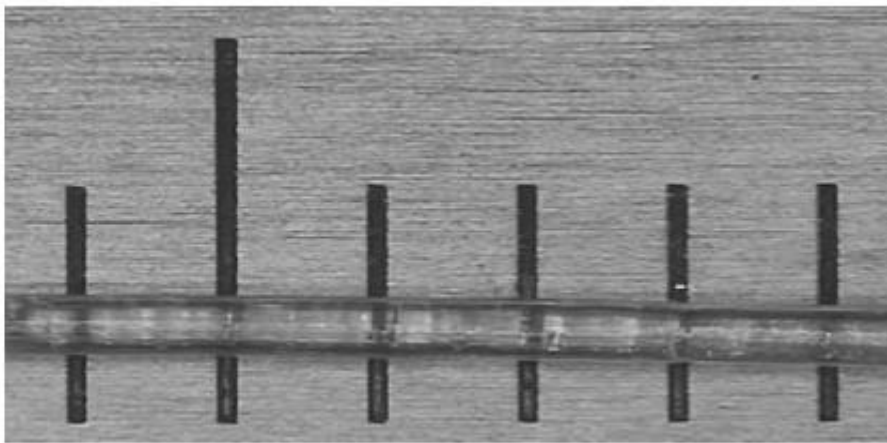


Figura 4.6- Fibra obtida por LHPG para o tantalato de cálcio, artigo FERRARI *et al.*, 2004. A escala mostrada na foto consiste em 1 milímetro (menor subdivisão). A dimensão desta fibra cilíndrica é de 20 mm de altura por 0,4 mm de diâmetro.

4.3- Espectroscopias: um breve histórico

A interação da luz com a matéria tem sido objeto de estudos nos últimos dois milênios. Os primeiros relatos destes estudos datam de 130 depois de Cristo, quando Ptolomeus estudou a refração da luz através de uma série de materiais transparentes. Já em 1305, o cientista Von Freiburg reproduziu a estrutura do arco-íris usando esferas de vidro repletas de água. Entretanto, foi apenas com os trabalhos de grandes cientistas,

como Snell, Huygens, Newton, Bradley que as leis da reflexão e refração da luz puderam ser enunciadas.

O efeito Raman, que consiste no espalhamento inelástico da luz pelo material apresenta uma descrição histórica bem relatada pela literatura. Foi descoberto após os trabalhos realizados por Lord Rayleigh (em 1878), que com o intuito de explicar a cor azul do céu, formulou a teoria clássica do espalhamento da luz, quando a frequência não sofria alteração (espalhamento elástico). O efeito Raman (espalhamento inelástico) foi descrito teoricamente por Brillouin em 1922 e Smekal em 1923, tendo sido incluído na teoria de Kramers-Heisenberg como fenômeno ótico de segunda ordem em 1925 e experimentalmente observado por Chandrasekhra Venkata Raman, em 1928. Neste experimento, Raman utilizou a luz do sol como fonte incidindo sobre uma amostra, um coletor, um prisma como dispersor e o olho humano como detector (TURRELL; CORSET, 1996).

A teoria completa do efeito Raman semi-clássico foi formulada em 1934 por Placzek (TURRELL; CORSET, 1996). Mas a grande evolução das medidas experimentais só foi possível na década de 60 com a utilização de lasers, como fonte de excitação ideal para esta espectroscopia, o que foi realizado pelos cientistas Porto e Wood, 1962 e Stoicheff, 1963. Os espectros obtidos através da espectroscopia Raman são característicos da amostra analisada e apresentam pequenas mudanças nas frequências relativas que independem da luz incidente.

Já a espectroscopia no infravermelho apresenta um histórico bem amplo, de modo que optamos por fazer, nesta etapa, um resumo com os fatos mais relevantes. A descoberta da radiação infravermelha foi realizada por Herschel, em 1800, ao observar que a luz solar, dispersada por um prisma, mostrava um aquecimento significativo em termômetros além da região visível da luz. A princípio, Herschel acreditava que esta forma de energia observada por ele era diferente da luz. Assim, foi apenas com a invenção de um termopar, que Ampère, em 1835, pode demonstrar que a luz observada por Herschel tinha as mesmas características ópticas da luz visível, e, deste modo, introduzir, pela primeira vez, o conceito de espectro eletromagnético estendido devido a descoberta da radiação na região do infravermelho próxima do visível (NIR). É importante ressaltar que nesta época não existia a descrição do espectro eletromagnético como o conhecemos atualmente (BURNS e CIURCZAK, 2008).

Historicamente, só foi possível entender a natureza do espectro eletromagnético no final do século XIX quando Maxwell formulou suas quatro equações que permitiram determinar a propagação da luz. Posteriormente, em 1900, Max Planck enunciaria a lei da radiação que foi bem embasada nos trabalhos de Kirchoff, Stefan e Wien. Mas, até então, existiam muitas dificuldades relacionadas ao desenvolvimento operacional de tecnologia para aquisição de espectros na região fora do visível.

Em 1880, observou-se que uma chapa fotográfica inventada por Niepce e Daguerre era sensível à radiação infravermelho (NIR) o que permitiu a aquisição de espectros de líquidos orgânicos por Abney e Festing. Este trabalho constitui um marco para espectroscopia no infravermelho, uma vez que foi possível reconhecer o agrupamento atômico de alguns compostos e a importância das ligações de hidrogênio. Além disso, serviu de fonte inspiradora para Coblentz construir um espectrômetro. Este espectrômetro utilizava um prisma de sal-gema e uma termopilha sensível ligada a um galvanômetro. Ao obter inúmeros espectros, Coblentz pode concluir que não há dois compostos que apresentam o mesmo espectro. Assim sendo, cada composto tinha uma característica única e o espectro no infravermelho seria um selo de individualidade de uma amostra qualquer (BURNS e CIURCZAK, 2008).

Outros cientistas trabalhavam em certas invenções que possibilitariam o desenvolvimento atual da instrumentação necessária para as espectroscopias, como Rowland, com o desenvolvimento de redes de difração e grades côncavas e Michelson, com a construção do interferômetro de dois feixes que leva o seu nome. Com os inúmeros trabalhos experimentais realizados durante o século XX, foi possível ampliar a base de dados espectrais de compostos orgânicos e atribuir as características espectrais para grupos funcionais.

Entretanto, foi apenas em 1912 que se obteve o primeiro espectro com análise quantitativa, na qual se determinou a umidade atmosférica no Observatório do Monte Wilson por FE Fowle. No final dos anos 40, Harry Willis usou um espectrômetro no infravermelho para caracterizar polímeros e determinar a medição da espessura de filmes destes materiais (WORKMAN, 1993).

Para que as medidas fossem realizadas e interpretadas na região do infravermelho foi necessário que se estabelecesse fundamentos para análise de dados. Isto foi realizado por Kubelka e Munk em 1931, que estudaram os espectros de luz por reflexão e

transmissão em sólidos (KUBELKA e MUNK, 1931). Em 1933, Mahalanobis formulou uma abordagem matemática para a representação de agrupamento de dados e separação de espaço multidimensional. Entretanto, foi apenas em 1938, com a invenção do computador que esta técnica começou a prosperar, já que o computador tornou-se a força motriz por trás da espectroscopia no infravermelho. A partir da década de 70, a espectroscopia no infravermelho tem tido ampla aceitação, sendo utilizada numa ampla gama de aplicações, que incluem desde produtos químicos, farmacêuticos, tabacos, alimentos, bebidas, etc. É importante destacar que até 1970, apenas cerca de 50 artigos haviam sido publicados sobre espectroscopia no infravermelho próximo (BURNS e CIURCZAK, 2008).

4.3.1-Considerações gerais acerca das espectroscopias vibracionais ópticas

A energia de um sistema compostos por átomos pode estar associada à translação, rotação, vibração e à energia eletrônica deste sistema. As espectroscopias que estudaremos visam investigar o comportamento vibracional e rotacional de átomos a partir da interação com a radiação incidente. Os deslocamentos das frequências observados na espectroscopia Raman e as frequências observadas na espectroscopia no infravermelho estão associadas à energia com que os átomos e moléculas se encontram em movimentos vibracionais e rotacionais dentro da rede cristalina. A cada movimento vibracional ou rotacional corresponde um determinado valor de energia, ou seja, estas oscilações apresentam frequências (ou energias) bem definidas. Deste modo, cada material apresentará um conjunto de valores de frequências característicos da sua estrutura.

Assim sendo, a radiação eletromagnética é caracterizada pelo comprimento de onda, que corresponde à distância entre duas cristas ou dois vales (λ) ou pela sua frequência (ν), que corresponde ao número de oscilações por unidade de tempo ($\nu = \frac{c}{\lambda}$) ou, alternativamente, pelo número de onda ($\bar{\nu} = \frac{\nu}{c}$). Esta representação ($\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$) é muito utilizada pelos espectroscopistas. Podemos determinar a energia de um sistema

multiplicando-se a constante de Planck (h) pela frequência ν : $E = h \cdot \nu$, onde $h = 6,63 \times 10^{-34}$ J.s.

No início do século XIX, Faraday acreditou que a luz estava conectada à eletricidade e ao magnetismo; porém, foi Maxwell que pôde, usando suas equações, descrever a luz como uma oscilação do campo eletromagnético. As ondas eletromagnéticas podem existir com qualquer frequência. Atualmente, o espectro eletromagnético pode ser visualizado com uma divisão por regiões que especificam a frequência e descrição de que tipo de onda se encontra nesta região. Deste modo, o espectro eletromagnético corresponde ao intervalo completo da radiação eletromagnética. O espectro eletromagnético inclui desde valores muito pequenos de frequência, passando pelas ondas de rádio, as microondas, as frequências de infravermelho, de luz visível e de ultravioleta, até valores extremamente elevados como os raios X e raios gama, como mostrado na Figura 4.7.

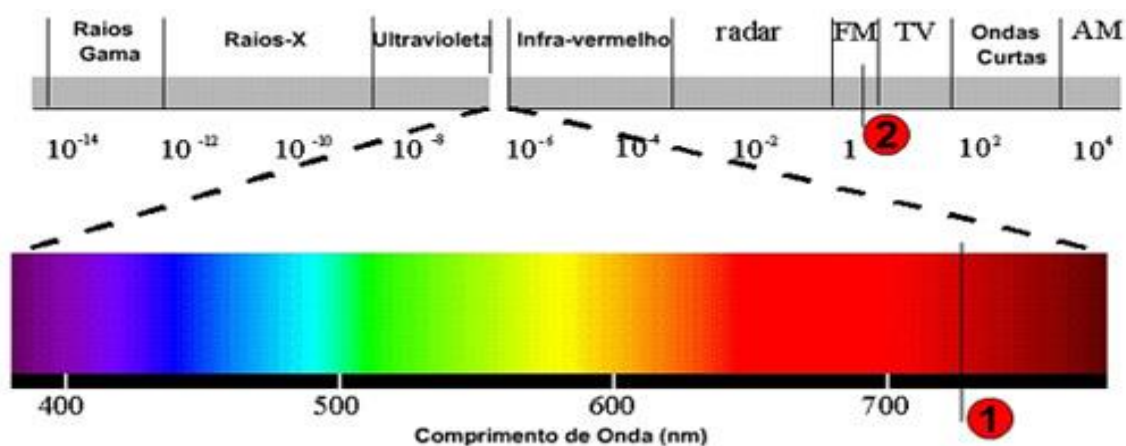


Figura 4.7- Desenho esquemático do espectro eletromagnético com divisão por regiões.

As equações de Maxwell nos permitem compreender a interação da radiação incidente com o meio material. Estas equações permitiram a descrição e o entendimento de muitos fenômenos físicos. Nelas é possível dizer como um campo foi criado por cargas ou correntes ou se pode ser induzido por variação de outros campos. A propagação de ondas eletromagnéticas em um meio polarizado, por exemplo, permite a determinação de constantes óticas, que são soluções simultâneas das equações de Maxwell em meios materiais.

É importante salientar que quando um campo eletromagnético atua em um meio material ele pode polarizar ou criar cargas ou até mesmo correntes induzidas neste meio. A primeira equação de Maxwell, que é a lei de Gauss adquire em um meio material uma descrição diferente, que consiste na separação de duas contribuições de cargas: a primeira relativa à contribuição de cargas livres (ρ_0) existente no material e uma segunda que corresponde a uma densidade de carga induzida devido ao efeito da polarização no material ($\rho_{pol} = -\nabla \cdot \vec{P}$). A terceira equação de Maxwell (lei de Ampère-Maxwell) também sofre algumas modificações, a densidade de corrente sendo dividida em duas: uma densidade de corrente livre que existe quando não existe campo (j_0) e uma densidade de corrente induzida pela polarização elétrica e por uma magnetização do material

$$\left(\vec{J}_{pol} = \frac{\partial \vec{P}}{\partial t} + \nabla \times \vec{M} \right).$$

De modo mais simples, as equações de Maxwell em meios materiais podem ser descritas como (GRIFFITHS e COLLEGE, 1999) :

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho_{ext} , \quad (\text{eqs. 4.1})$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0,$$

$$\nabla \times \vec{H} = \vec{j}_0 + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t},$$

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

Chamando ϵ_v a permissividade elétrica e μ_v a permissividade magnética no vácuo, \vec{D} é o campo de deslocamento elétrico, $\vec{D} = \epsilon_v \vec{E} + \vec{P}$, e \vec{H} o campo de magnetização, $\vec{H} = \frac{\vec{B}}{\mu_v} - \vec{M}$. A polarização elétrica é dada por $\vec{P} = \epsilon_v(\chi) \vec{E}$ e a magnetização por $\vec{M} = \chi_m \vec{H}$.

Assim sendo, \vec{D} passa a ser expresso por:

$$\vec{D} = \epsilon_v \vec{E} + \epsilon_v(\chi) \vec{E} = [\epsilon_v + \epsilon_v(\chi)] \vec{E} = \epsilon_v \epsilon \vec{E}$$

$$\text{e } \vec{B} = \mu_v \mu \vec{H} \text{ sendo } \epsilon_v \epsilon = \epsilon_v (1 + \chi) \text{ e } \mu_v \mu = \mu_v (1 + \chi_m)$$

Considerando que todos os materiais aqui estudados são isolantes o valor de \vec{j}_0 é nulo. As equações de Maxwell acima permitem obter a equação para um campo eletromagnético em um meio material descrita a seguir:

$$\nabla^2 \vec{E} - \frac{\epsilon}{c^2} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = 0 \quad , \quad (\text{eq. 4.2})$$

onde: a velocidade de propagação no meio é dada por $v = \frac{c}{\sqrt{\epsilon}}$, sendo que $n = \sqrt{\epsilon}$ corresponde ao índice de refração deste meio material. É importante destacar que tanto o índice de refração quanto a constante dielétrica possuem uma parte real e uma parte imaginária.

A solução da equação 4.2 é do tipo

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(\omega t - kx)} \quad . \quad (\text{eq. 4.3})$$

Inserindo a equação 4.3 em 4.2, obtém-se a relação $\omega = \frac{c}{\sqrt{\epsilon(\omega)}} k$

Nas etapas seguintes descreveremos as espectroscopias estudadas, a espectroscopia Raman e a espectroscopia no infravermelho, que nos permitem estudar as transições vibracionais, investigar a geometria das estruturas através dos modos ativos em cada uma destas técnicas e também verificar a natureza das ligações químicas destas estruturas.

4.3.1.1- Espectroscopia Raman

Quando um feixe de luz incide sobre um meio material parte da luz pode ser refletida, parte transmitida ou espalhada (Figura 4.8). Nesta etapa, estudaremos o espalhamento da luz decorrente da interação entre a luz e o material no qual esta luz incide. Se a frequência da luz espalhada for igual à frequência da luz incidente teremos um espalhamento elástico denominado Rayleigh. Entretanto, se a frequência da luz espalhada for diferente daquela que incide sobre o material teremos um espalhamento inelástico. Nesta etapa estudaremos o espalhamento inelástico, denominado Espalhamento Raman.

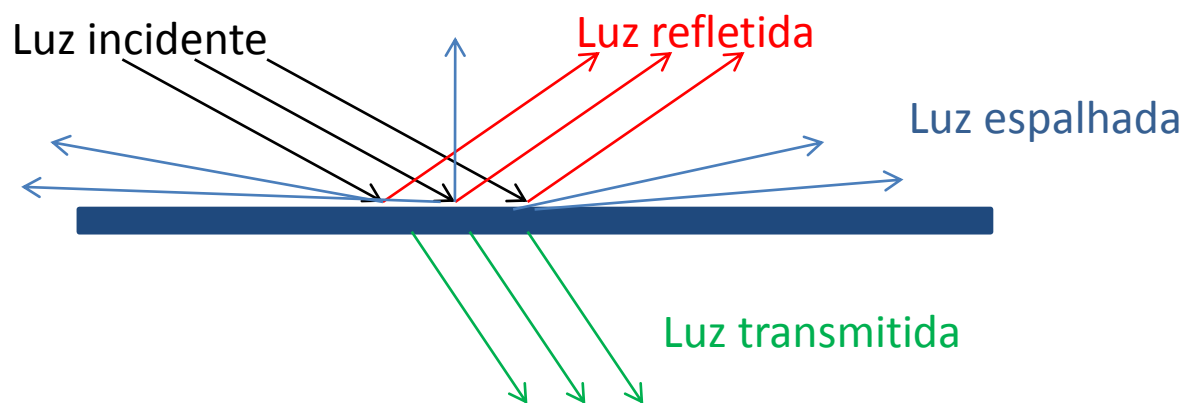


Figura 4.8- Desenho esquemático das propriedades da luz: reflexão, transmissão (refração) e espalhamento.

A princípio, quando o efeito Raman foi descoberto, os cientistas acreditavam que esta seria uma das técnicas mais adequadas para análise química, gerando grandes expectativas. Mas foi a partir da década de sessenta, com o desenvolvimento de diferentes tipos de lasers, dos sistemas de detecção e a inserção de computadores cada vez mais eficientes que as medidas por espectroscopia Raman sofreram grandes progressos e seu espectro de atuação foi se ampliando cada vez mais.

O espalhamento Raman é uma técnica que permite estudar as propriedades estruturais e vibracionais de sólidos e moléculas. Esta técnica tem se tornado poderosa devido as suas inúmeras aplicações científicas e tecnológicas. Recentemente, tem sido utilizada por peritos para resolver processos criminais (HODGES; AKHAVAN, 1990), identificação de drogas e explosivos em aeroportos, etc. A espectroscopia Raman também tem sido utilizada para verificar a autenticidade de obras de artes e sua restauração através das análises de pigmentos (COUPRY; REVAULT, 1991). Destacam-se também, outras aplicações na indústria petroquímica, sendo utilizada no controle de qualidade de polímeros e catalisadores, na indústria farmacêutica, na indústria alimentícia, na análise de meio ambiente e nas suas possíveis contaminações, etc (FERRARO, 1967).

Dentre algumas das vantagens da Espectroscopia Raman destaca-se o fato de ser uma técnica não destrutiva, além de na maioria dos casos não ser necessário realizar qualquer preparação na amostra anterior às medidas e ser possível obter um espectro apenas com uma pequena quantidade de amostra (FERRARO, 1967).

O espectro Raman obtido experimentalmente é um gráfico da intensidade expressa em unidades arbitrárias em função do número de onda, que corresponde à frequência da radiação espalhada ν , expressa em cm^{-1} . Neste espectro, a luz espalhada que apresenta a mesma frequência da luz incidente (linha Rayleigh) é muito intensa e as outras associadas ao espalhamento Raman são mais fracas e são denominadas linhas Stokes e anti-Stokes (Figura 4.9). Quando o fóton espalhado (ν_s) tem frequência menor que a do fóton incidente (ν_0) teremos o espalhamento Stokes, ou seja, o sistema ao passar para um estado de energia não permitido retorna a um estado permitido de energia maior que o estado inicial e o fóton dispersado tem frequência $\nu_s = \nu_0 - \nu$, onde ν é uma frequência natural do sistema. Já a dispersão anti-Stokes é aquela em que o fóton espalhado tem frequência maior que a frequência incidente. O sistema não se encontrava no seu estado fundamental, mas retorna a ele transferindo energia para o fóton, cuja frequência passa a ser $\nu_s = \nu_0 + \nu$. Estas transições estão esquematizadas no diagrama energético da figura 4.10. As linhas associadas ao espalhamento Stokes são mais intensas que as anti-Stokes, como mostrado na figura 4.9 e discutidas abaixo. Na espectroscopia Raman mede-se a frequência vibracional como uma diferença entre as frequências das radiações incidente e espalhadas.

Para uma transição anti-Stokes a molécula está em um estado energético vibracional de alta energia e passa para um estado de energia mais baixa. O nível populacional dos estados energéticos é descrito pela distribuição de Boltzman, onde N_1/N_0 corresponde à razão de população entre dois estados subsequentes, k é a constante de Boltzman e T é a temperatura absoluta,

$$\frac{N_1}{N_0} = \exp\left(-\frac{h \cdot \nu_{vib}}{kT}\right) \quad (\text{eq. 4.4})$$

Quando a temperatura é 300K e a frequência 480 cm^{-1} , por exemplo, a linha anti-Stokes é 11 vezes mais fraca que a mesma linha Stokes. Na prática, isto significa que o espalhamento anti-Stokes é geralmente ignorado em um espectro Raman convencional.

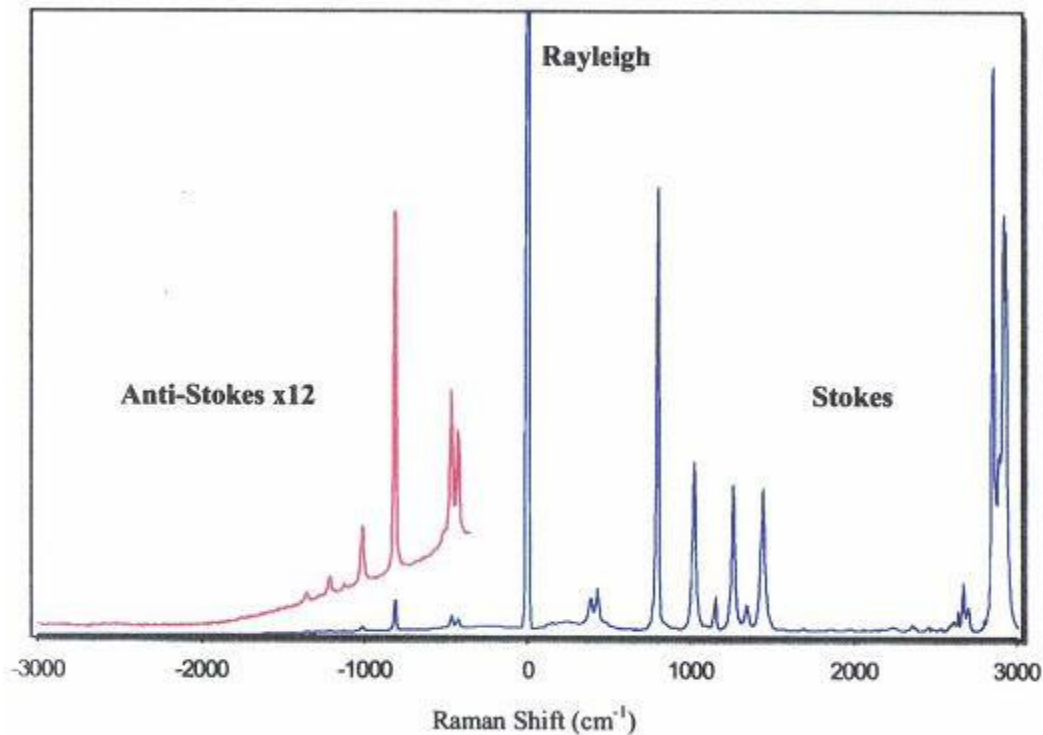


Figura 4.9- Espectro de espalhamento Raman. Intensidade versus variação do número de onda em (cm^{-1}), apresentando as linhas de espalhamento elástico e inelástico: Anti-Stokes e Stokes (imagem extraída do catálogo explicativo da Perkin-Elmer do Brasil).

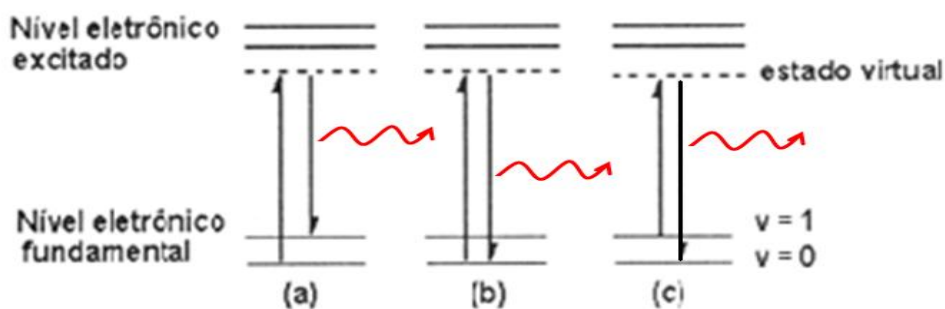


Figura 4.10- Desenho esquemático do espalhamento Raman das linhas Stokes (a), do espalhamento Rayleigh (b) e do espalhamento Raman anti-Stokes (c).

O efeito Raman pode ser analisado do ponto de vista clássico. Para isto, pode-se pensar nas ligações químicas entre átomos e moléculas como um sistema massa-molas. Realizando-se um pequeno deslocamento em relação à posição de equilíbrio teremos uma força restauradora atuando sobre o sistema, descrita pela lei de Hooke. Resolvendo-se a equação diferencial encontramos que o deslocamento q de um átomo pode ser expresso por: $q = q_0 \cos(2\pi\nu t + \varphi)$, onde q_0 corresponde ao deslocamento máximo, ν é a frequência

de vibração e φ é a fase. Além disso, pode-se descrever o campo elétrico de uma onda eletromagnética que incide sobre o material como sendo representado por $\vec{E} = \vec{E}_0 \cos \omega t$, onde \vec{E}_0 é a amplitude da onda e ω é a frequência angular expressa por $\omega = 2\pi\nu_0$, sendo ν_0 a frequência da luz incidente do laser.

Quando uma molécula for irradiada pela luz do laser, no efeito Raman, um momento de dipolo elétrico \vec{P} será induzido nesta amostra. Este momento de dipolo é descrito por:

$$\vec{P} = \alpha \cdot \vec{E} = \vec{E}_0 \cdot \alpha \cos 2\pi\nu_0 t, \quad (\text{eq. 4.5})$$

onde α é a constante chamada de polarizabilidade, considerada como uma medida da facilidade com que os elétrons podem ser deslocados para se produzir um dipolo elétrico (SALA, 1996). Para moléculas, o vetor campo elétrico e o vetor \vec{P} associado ao momento de dipolo induzido não são colineares. Deste modo, a polarizabilidade é um tensor de segunda ordem.

Esta constante de polarizabilidade pode ser expressa por uma expansão da série de Taylor com a relação às coordenadas normais de vibração: $\alpha = \alpha_0 + (d\alpha/dq)_0 q + \dots$. Deste modo, o momento de dipolo elétrico será, na aproximação harmônica,

$$\vec{P} = \alpha \vec{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t + (d\alpha/dq)_0 q \vec{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t, \text{ ou}$$

$$\vec{P} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t + (d\alpha/dq)_0 q_0 \cos 2\pi\nu t \vec{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t.$$

Agrupando-se os cossenos $\cos 2\pi\nu t \cos 2\pi\nu_0 t$ e lembrando-se que

$\cos(a)\cos(b) = \frac{1}{2} [\cos(a+b) + \cos(a-b)]$, teremos:

$$\vec{P} = \underbrace{\alpha_0 \vec{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t}_{\text{Rayleigh}} + \frac{1}{2} (d\alpha/dq)_0 q_0 \vec{E}_0 \left[\underbrace{\cos 2\pi(\nu + \nu_0)t}_{\text{Anti-Stokes}} + \underbrace{\cos 2\pi(\nu - \nu_0)t}_{\text{Stokes}} \right]. \quad (\text{eq. 4.6})$$

Na equação 4.6, o primeiro termo diz respeito ao espalhamento elástico (Rayleigh) e o segundo termo descreve as frequências $\nu + \nu_0$, anti-Stokes, e $\nu - \nu_0$, Stokes. Cabe ressaltar que $(d\alpha/dq)_0$ não pode ser nulo para que exista efeito Raman, ou seja, é

necessário que ocorra a variação da polarizabilidade da molécula em relação a posição de equilíbrio, engendrada pela vibração molecular.

A teoria clássica é bem eficaz para se explicar o efeito Raman no que diz respeito à alteração em sua frequência. Entretanto para se descrever uma relação entre as diferentes intensidades entre as linhas Stokes e anti-Stokes, a explicação clássica é falha. Este objetivo pode ser alcançado pela teoria quântica.

4.3.1.2- Espectroscopia no Infravermelho

Esta técnica espectroscópica tem sido muito utilizada por permitir obter resultados confiáveis e rápidos tanto na indústria quanto nas pesquisas científicas no que se refere às análises de materiais e controle de qualidade, fornecendo informações vibracionais das ligações químicas em sólidos, líquidos e gases. Trata-se de uma técnica complementar quando empregada simultaneamente com a espectroscopia Raman, uma vez que existem alguns modos vibracionais que são ativos no infravermelho e não estão presentes nos espectros Raman, e vice-versa.

A espectroscopia no Infravermelho é aquela em que se observa a variação do momento de dipolo elétrico, diferentemente da espectroscopia Raman, na qual o momento de dipolo é induzido pela radiação eletromagnética incidente. No infravermelho a frequência da radiação absorvida ou emitida é a mesma da oscilação do dipolo, ou seja, quando multiplica-se a frequência da radiação pela constante de Planck tem-se o mesmo valor da energia entre dois estados vibracionais, $E_f - E_i = h \cdot \nu$. Assim sendo, podemos descrever a espectroscopia no infravermelho como sendo resultante de uma ressonância entre os fótons de uma radiação incidente sobre um determinado material e os modos vibracionais polares de mesma energia deste material.

Sabe-se que qualquer material é composto por cargas elétricas, sendo estas positivas ou negativas. Aplicando-se um campo elétrico em um meio material é possível separar as cargas e gerar uma polarização no sistema. Estas cargas elétricas presentes nos

materiais podem ser relacionadas ao momento de dipolo, sendo este definido como o produto entre as cargas efetivas e suas respectivas distâncias ($p = q \cdot d$).

Quando o autovetor de um modo vibracional é tal que o centro de gravidade da carga positiva não coincide com o centro de gravidade da carga negativa, a vibração é chamada de modo polar e é ativa no infravermelho. Isto permite que muitos materiais iônicos possam ser estudados e tenham seu comportamento descrito utilizando-se a espectroscopia no infravermelho (GERVAIS e ECHEGUT, 1996).

A região do infravermelho no espectro eletromagnético estende-se de $0,78 \mu\text{m}$, que corresponde ao máximo do visível, até o comprimento de onda de 1 mm , região de microondas. Esta região é dividida em três intervalos: 'near-IR' é a região mais próxima do visível de 4000 a 13000 cm^{-1} ; 'mid-IR', a região intermediária, que abrange de 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} e 'far-IR' é a região 'distante' de 20 a 400 cm^{-1} . A região 'mid-IR' tem sido usada especialmente para análises quantitativas, uma vez que contém informações sobre os modos internos de moléculas. Já a região 'far-IR' é usada para estudar as vibrações de baixa frequência e também algumas rotações em moléculas (COLTHUP, 2000), porque é nesta região que se vê os fônons (modos da rede cristalina). E finalmente, a região próxima ('near-IR') permite obter informações a respeito de sobretons e modos de combinação de moléculas, essenciais para diferenciar materiais cujas moléculas são localmente parecidas.

Dentro de um composto qualquer temos um conjunto de átomos e moléculas que interagem entre si e com os seus vizinhos mais próximos de forma harmoniosa. Pode-se, deste modo, descrever uma estrutura composta por átomos, como se fossem massas e as ligações entre estas massas como se fossem molas. Assim sendo, é possível utilizar sistemas massas-molas para descrever estruturas reais bem complexas, uma vez que a interação entre sistemas reais não é trivial.

Deste modo, a multiplicidade de vibrações que ocorre simultaneamente produz um espectro de absorção complexo, que é característico tanto dos grupos funcionais que compõem um sistema quanto da configuração geral deste sistema. Sabe-se que todo tipo de ligação entre átomos e moléculas tem uma frequência natural de vibração que corresponde a um padrão característico de absorção ou emissão no infravermelho, ou seja, um espectro infravermelho obtido de um material é peculiar e único. É como se fosse uma

impressão digital da amostra analisada. Portanto, do ponto de vista qualitativo, é possível identificar se certos grupos funcionais estão ou não presentes em um sistema.

De acordo com a literatura, a descrição do movimento de um sistema pode ser realizada utilizando-se uma lagrangeana, que corresponde à subtração entre a energia potencial e a energia cinética do sistema. Se descrevermos um sistema unidimensional composto por dois diferentes tipos de átomos a e b esta energia potencial poderá ser expressa por : (SCHLECK, R., 2010),

$$Ep = \frac{1}{2}k \sum_n (x_n^a - x_n^b)^2 + (x_n^b - x_{n-1}^a)^2, \quad (\text{eq. 4.9})$$

onde x_n^a corresponde a posição de equilíbrio do átomo a e x_n^b a posição de equilíbrio do átomo b. Já a energia cinética pode ser expressa por:

$$Ec = \frac{1}{2} \sum_n m_a (\dot{x}_n^a)^2 + m_b (\dot{x}_n^b)^2. \quad (\text{eq. 4.10})$$

Deste modo, a lagrangeana nos permite encontrar a equação de movimento para este sistema de dois átomos (equações de Euler Lagrange)

$$m_a \ddot{x}_n^a = k(x_n^a + x_{n-1}^a - 2x_n^b) \quad \text{e} \quad (\text{eq. 4.11})$$

$$m_b \ddot{x}_n^b = k(x_{n+1}^b + x_n^b - 2x_n^a). \quad (\text{eq. 4.12})$$

As equações 4.11 e 4.12 são equações diferenciais de segunda ordem cujas soluções podem ser do tipo:

$$x_n^{a,b}(t) = x_{a,b} e^{i(nka - \omega t)}. \quad (\text{eq. 4.13})$$

Substituindo-se nas equações 4.11 e 4.12, teremos:

$$m_a \omega^2 x_a + k[x_b e^{\frac{-kia}{2}} \left(e^{\frac{kia}{2}} + e^{\frac{-kia}{2}} \right) - 2x_a] = 0 \quad \text{e} \quad (\text{eq. 4.14})$$

$$m_b \omega^2 x_b + k[x_a e^{\frac{kia}{2}} \left(e^{\frac{kia}{2}} + e^{\frac{-kia}{2}} \right) - 2x_b] = 0. \quad (\text{eq. 4.15})$$

Trocando-se a variável do sistema por $q_a = \sqrt{m_a} \cdot x_a$ e $q_b = \sqrt{m_b} \cdot x_b$ e resolvendo-se as equações é possível obter dois valores de ω para cada um dos valores de k. Estes ω 's obtidos

correspondem aos modos normais de vibração para o sistema composto por dois diferentes tipos de átomos a e b (ou relação de dispersão, obtida a partir do $\det(D - \omega^2 I = 0)$).

$$\omega_{\pm}^2(k) = \frac{k}{\mu} \pm k \sqrt{\frac{1}{\mu} - \frac{4}{m_a m_b} \text{sen}^2\left(\frac{ka}{2}\right)}, \quad (\text{eq. 4.16})$$

onde μ é a massa reduzida do sistema $\mu = \frac{m_a \cdot m_b}{m_a + m_b}$.

Deste modo, a relação dispersão apresentará duas soluções para este problema que acabamos de resolver: ω_+ que corresponde à parte ótica e ω_- que corresponde à parte acústica. A relação de dispersão obtida demonstra que a dispersão originária do infravermelho é proveniente da interação dos fótons incidentes com os fônons ópticos transversos gerados em um cristal. Entretanto, o número de soluções obtidas para um problema de um cristal tridimensional dependerá do número de átomos que existem dentro da célula unitária deste cristal (SCHLECK, R., 2010).

No capítulo 2 deste trabalho, descrevemos as condições necessárias para que um modo seja ativo no infravermelho, entretanto podemos ressaltá-las. De fato, é preciso que exista um dipolo elétrico variável no sistema e como este dipolo elétrico está associado aos deslocamentos atômicos do modo normal de vibração, então para que um modo de vibração crie um momento de dipolo elétrico (P) é preciso que ele mude pelo menos uma das coordenadas de p. Em outras palavras, é necessário que a representação do grupo de operações de simetria do cristal gerado por p contenha a representação irreduzível do mesmo grupo de simetria geradas por q.

Um espectro de infravermelho obtido para uma amostra qualquer corresponde à intensidade da radiação de um dado número de onda que passa através do material e atinge o detector. Esta medida pode ser a porcentagem de transmitância (%T), refletividade (%R) ou absorvância ($A = \log 1/T$) versus o número de onda em cm^{-1} . Nestes espectros, é possível determinar a posição, a largura e a intensidade, ou a intensidade relativa de todas as reflexões/absorções na região de infravermelho e, a partir daí, extrair uma série de informações sobre os materiais. Quando a luz atravessa meios com índices de refração diferentes, como por exemplo, quando a luz incide sobre um cristal, parte da luz é refletida e parte absorvida por ele. Os estudos envolvendo uma análise quantitativa da espectroscopia infravermelha trabalham especificamente com os espectros de absorção ou de reflexão especular.

Em uma primeira etapa, trataremos da absorção da luz por um material. Esta absorção é proporcional à quantidade de momentos de dipolo presentes no mesmo material. A intensidade da luz absorvida no infravermelho, para a transmissão em líquidos e soluções, é governada pela lei de Beer-Lambert expressa pela equação:

$$I = I_0 e^{-\varepsilon cd}, \quad (\text{eq. 4.17})$$

onde I_0 corresponde a intensidade do feixe incidente, I a intensidade do feixe transmitido, ε é o coeficiente de absorção, c a concentração e d a dimensão da amostra atravessada pelo feixe (FERRARO, 1967).

Os picos de absorção obtidos experimentalmente são, de modo geral, simétricos e podem ser ajustados por Lorentzianas. Nestas Lorentzianas, a posição dos picos descreve o número de onda (frequência) do modo vibracional, a largura o amortecimento deste modo e a altura sua intensidade.

A seguir trataremos a refletividade de materiais usando a espectroscopia infravermelha. A refletividade é usada para estudar amostras que absorvem a luz, como por exemplo, cristais iônicos, cerâmicas, óxidos, etc. É um modo de medida atrativo por possibilitar a determinação de parâmetros quantitativos, como a força do oscilador, o número de onda (a frequência) e a largura dos modos longitudinais, não obtidos com os espectros de absorção. Entretanto, o tratamento de dados mostra-se relativamente complexo. A descrição da reflexão especular da luz por um material é feita pela equação de Fresnel (válida em incidência quase-normal e para superfícies livres):

$$R = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2, \quad (\text{eq. 4.18})$$

onde ε é a função dielétrica deste material, que mede a resposta a um campo elétrico aplicado. Esta está ligada ao índice de refração do material por $\varepsilon(\omega) = N^2(\omega)$, sendo o índice de refração complexo dado por:

$$N(\omega) = n(\omega) - i k(\omega). \quad (\text{eq. 4.19})$$

Como dissemos anteriormente, para descrever o comportamento de um dielétrico sob a influência de um campo elétrico aplicado (\vec{E}) é conveniente introduzir a polarização elétrica (\vec{P}).

$$\vec{P} = \varepsilon_0(\varepsilon - 1) \cdot \vec{E}, \quad (\text{eq. 4.20})$$

onde $\varepsilon - 1 = \chi$ é chamada de susceptibilidade elétrica e é usualmente decomposta em uma contribuição eletrônica, devido à distorção da distribuição eletrônica pelo campo aplicado e a iônica, proveniente de deslocamentos durante as vibrações da rede. Pode-se descrever a constante dielétrica como uma soma da susceptibilidade

$$\varepsilon = 1 + \chi_{\text{eletr}} + \chi_{\text{ion}} \quad (\text{eq. 4.21})$$

A constante dielétrica eletrônica pode ser escrita como $\epsilon_\infty = 1 + \chi_{\text{elétr}}$ para frequências bem maiores que as características dos modos vibracionais de um cristal. No limite de frequências baixas, a função dielétrica estática ϵ_0 terá tanto a contribuição eletrônica quanto a contribuição do movimento dos íons.

Incidindo-se radiação infravermelha sobre um material ocorrerá a interação do campo elétrico da radiação incidente com o modo transversal ótico (to), sendo que parte desta energia será transferida para outros modos de vibração da rede (JUNIOR, 2004). Numa aproximação harmônica os modos normais de vibração são independentes. Em sistemas físicos reais, a equação de movimento de um modo vibracional é descrita pela equação abaixo:

$$\mu \ddot{y} + \mu \gamma \dot{y} + \mu \omega_{to}^2 y = eE, \quad (\text{eq. 4.22})$$

onde γ é a constante de amortecimento, e é a carga efetiva, μ é a massa reduzida e ω_{to} é a frequência do modo to .

A solução da equação acima é

$$y = \frac{eE}{\mu(\omega_{to}^2 - \omega^2) - i\gamma\omega\mu}. \quad (\text{eq. 4.23})$$

A polarização consiste na soma de todos os pequenos momentos de dipolos que apareceram no material na direção do campo aplicado por unidade de volume, podendo, deste modo, ser

descrita como: $P = \frac{ey}{V}$

$$P = \frac{e^2 E}{\mu(\omega_{to}^2 - \omega^2)V - i\gamma\omega\mu V} \quad (\text{eq. 4.24})$$

Sabe-se que a polarização pode ser também ser escrita como $\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E}$. Por comparação com a equação anterior, temos:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{e^2}{\epsilon_0 \mu V (\omega_{to}^2 - \omega^2 + i\gamma\omega)}. \quad (\text{eq. 4.25})$$

A força do oscilador é dada por:

$$\Delta\epsilon = \frac{e^2}{\epsilon_0 \mu V \omega_{to}^2}. \quad (\text{eq. 4.26})$$

Pode-se separar a parte real da parte imaginária da função dielétrica. Quando a função dielétrica é nula, o valor de ω será:

$$\omega = \frac{i\gamma}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\Delta\epsilon\omega_{to}^2}{\epsilon_\infty} + \omega_{to}^2\right) - \frac{\gamma^2}{4}} . \quad (\text{eq. 4.27})$$

Por outro lado, a função dielétrica tende ao infinito quando a frequência é :

$$\omega = \frac{i\gamma}{2} \pm \sqrt{\omega_{to}^2 - \frac{\gamma^2}{4}} . \quad (\text{eq. 4.28})$$

A frequência do modo longitudinal ótico é dada por:

$$\omega_{lo} = \sqrt{\frac{\Delta\epsilon\omega_{to}^2}{\epsilon_\infty} + \omega_{to}^2} . \quad (\text{eq. 4.29})$$

A força do oscilador pode ser descrita como:

$$\Delta\epsilon = \epsilon_0 - \epsilon_\infty .$$

Desprezando-se a constante de amortecimento, a equação 4.29 passa a ser

$$\frac{\omega_{lo}^2}{\omega_{to}^2} = \frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty} . \quad (\text{eq. 4.30})$$

Esta equação 4.30 é a equação de Lydanne-Sachs-Teller e estabelece uma relação entre os modos de vibração longitudinais e transversos com a função dielétrica. Sabe-se que ϵ_0 é maior que ϵ_∞ , deste modo, a frequência do modo de vibração longitudinal (ω_{lo}) é sempre maior que aquela do modo de vibração transverso (ω_{to}). O significado dos parâmetros ϵ_0 , ϵ_∞ , $\Delta\epsilon$, ω_{lo} e ω_{to} é ilustrado nas Figuras 4.12 (que mostra a parte real da constante dielétrica para um único fônon com amortecimento nulo) e 4.13 (que mostra o espectro de refletividade correspondente, mas onde um pequeno amortecimento ($\gamma = 5 \text{ cm}^{-1}$) foi acrescentado).

A refletividade no infravermelho tem sido bastante utilizada nas investigações de cristais iônicos (BALKANSKI, 1980). Experimentalmente, o coeficiente de refletividade é a razão entre a amplitude do campo elétrico da onda eletromagnética refletida pela amplitude da onda incidente. De fato, a quantidade medida experimentalmente é a potência da reflectância. Uma vez encontrando-se a reflectância e deduzindo-se algumas das constantes óticas, relacionadas às funções dielétricas, teremos uma relação direta para a dispersão de osciladores, que pode ser deduzida pela fórmula de dispersão. A análise que permite a determinação das frequências dos modos óticos vibracionais é feita ou pelas relações de dispersão de Kramers-Krönig, que são integrais entre as partes reais e as imaginárias da função dielétrica, ou por um ajuste das funções óticas através de um modelo da constante dielétrica, como na equação 4.24 ou mais elaborado. A Figura 4.13, a seguir, mostra a relação entre a refletividade infravermelho (R) e diversas funções óticas associadas a um fônon. Estas funções mostram as partes real e imaginária da

constante dielétrica (ϵ) e do índice de refração (n e k). Notemos que os ramos to e lo do fônon considerado são determinados de forma melhor pelos picos em ϵ'' e $(1/\epsilon)''$, respectivamente. De fato, esta é uma maneira usual de se determinar as características de um fônon: mostrar os picos ϵ'' e $(1/\epsilon)''$, e caracterizar suas posições (frequências) e larguras (amortecimento).

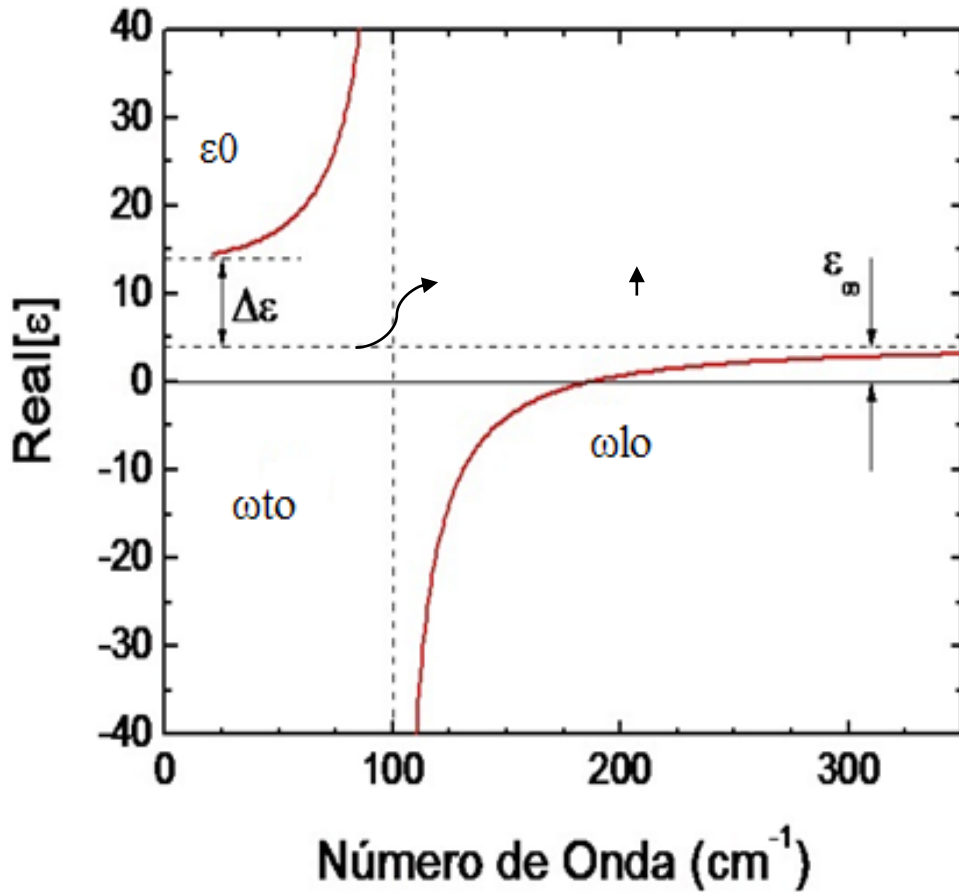


Figura 4.11- Parte real da função dielétrica, para um fônon com amortecimento hipotético, $\gamma = 0$. Nesta figura é possível visualizar as frequências $\omega_{to} = 100 \text{ cm}^{-1}$ e $\omega_{lo} = 190 \text{ cm}^{-1}$, além de ser possível observar a força do oscilador $\Delta\epsilon = 10$ que pode ser descrita pela subtração $\epsilon_0 - \epsilon_\infty$ (14 - 4).

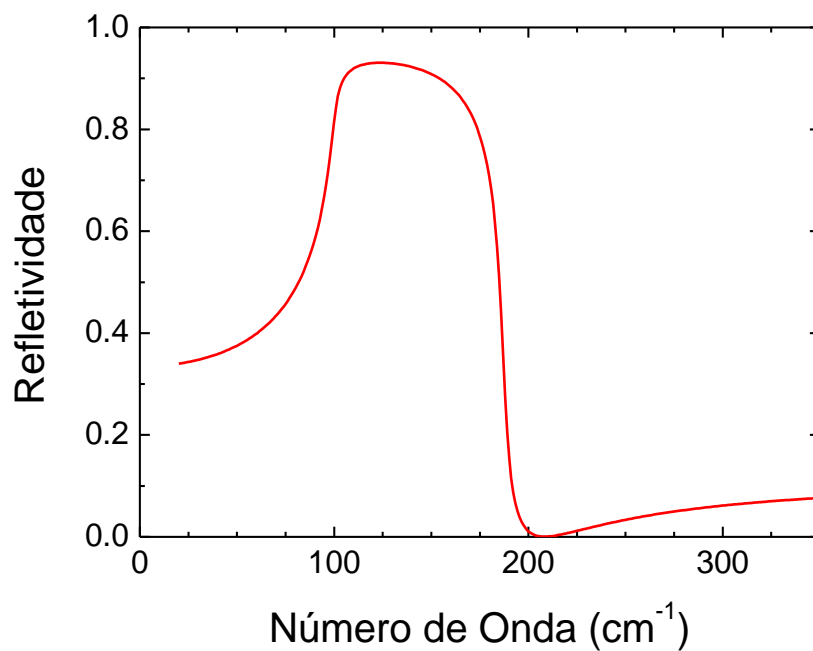


Figura 4.12- Medida de refletividade no infravermelho correspondente aos parâmetros da figura anterior, mas com o amortecimento, $\gamma = 5 \text{ cm}^{-1}$.

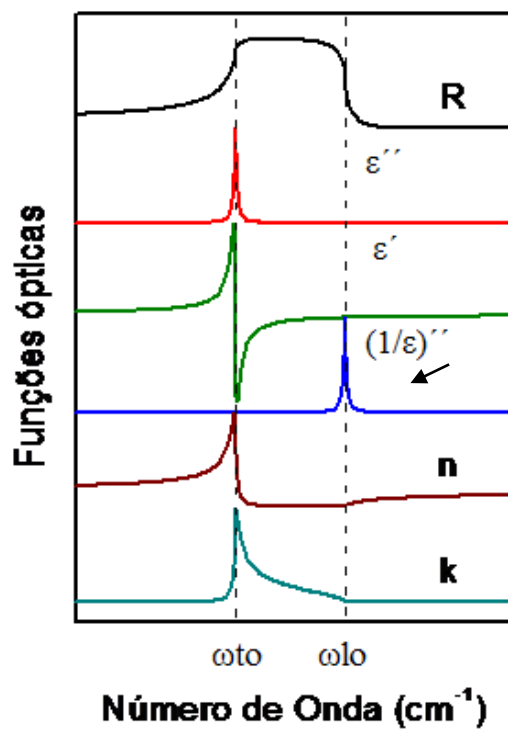


Figura 4.13- Nesta figura é possível observar as funções ópticas com relação ao número de onda

Capítulo 5

Aparato instrumental

Os espectros Raman ou Infravermelho consistem, respectivamente, em medidas de intensidade da luz espalhada (Raman) ou transmitida/refletida (infravermelho) em função do número de onda, estando este na faixa espectral do infravermelho (relativo, no primeiro caso, absoluto, no segundo). Nos próximos tópicos descrevemos o aparato instrumental utilizado para a aquisição tanto de espectros Raman quanto de Infravermelho.

5.1-Instrumentação utilizada na Espectroscopia Raman

A instrumentação necessária para realização de espectros Raman consiste atualmente de uma fonte de excitação, um monocromador e um sistema de detecção computadorizado eficiente, acrescido por um conjunto de lentes e polarizadores (figura 5.1). As fontes de excitação, normalmente, são Lasers (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation), que podem apresentar potência bem variada (de 10 a 1000 mW) dependendo da sua estabilidade térmica. Geralmente, o laser pode ser contínuo ou quase

contínuo e quanto maior for o seu comprimento de onda menor a probabilidade de gerar fluorescência.

Para obtenção dos espectros Raman utilizou-se Lasers de Hélio-Neônio, cujo comprimento de onda é igual a 632,81 nm de cor vermelha e potência de 6 mW e um de Argônio de cor verde cujo comprimento de onda é de 514,5 nm (máximo 2 W). O Laser corresponde a uma fonte de luz monocromática, coerente e unidirecional que fornece uma quantidade continua e estável de luz apresentando um nível de ruído de saída baixo e um tempo de vida operacional grande, de milhares de horas.

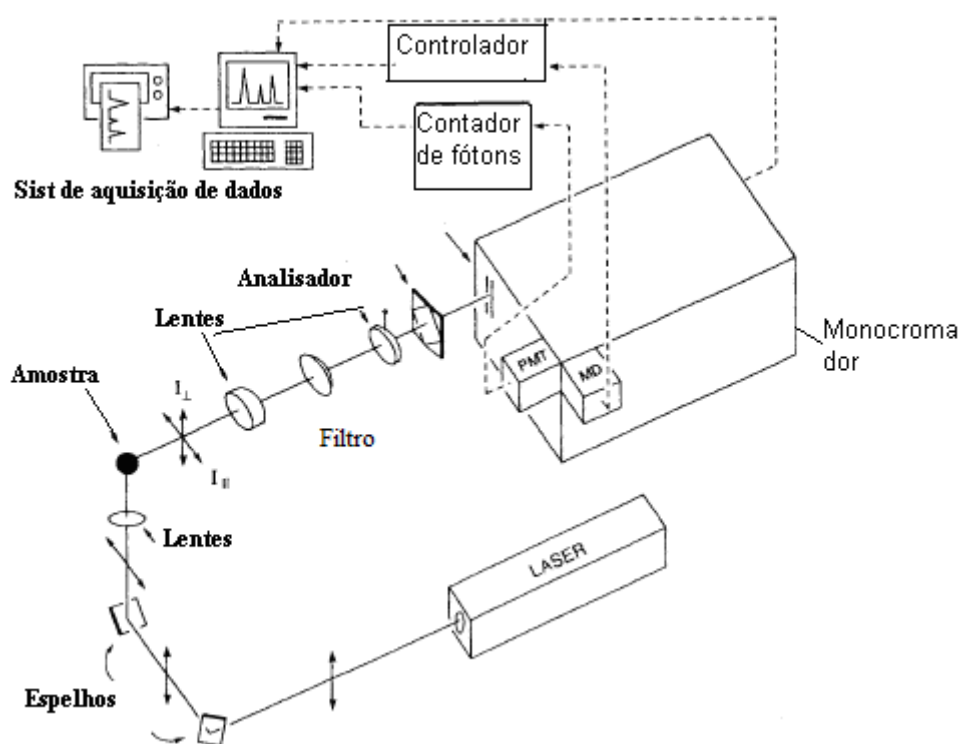


Figura 5.1- Desenho esquemático de um espectrômetro Raman (FERRARO *et al.*, 2003)

O monocromador é o elemento central de um equipamento usado para obter espectros Raman. Normalmente, são utilizados sistemas com monocromadores duplicados ou até mesmo triplicados, já que um único monocromador pode não ser suficiente para eliminação da linha Rayleigh, ou incapaz de atingir uma resolução elevada. Na Figura 5.2, é possível visualizar dois monocromadores idênticos que são colocados em série, de tal forma que suas dispersões angulares são co-adicionadas. Este modo é conhecido como modo aditivo. A fenda entre os monocromadores (fenda

intermediária) age como um filtro para evitar que a luz difusa do primeiro monocromador possa entrar na segunda. Em geral, a largura das fendas de entrada, das fendas intermediárias e das fenda de saída em um duplo monocromador nos espectrômetro Raman são do mesmo tamanho. Um monocromador triplo é o mais apropriado quando as medidas são realizadas em frequências muito baixas (faixa de frequência próxima à frequência laser). Além do nível de luz ser muito baixo, monocromadores triplo no modo aditivo tem alta dispersão angular e permitem a gravação de espectros Raman com resolução muito boa.

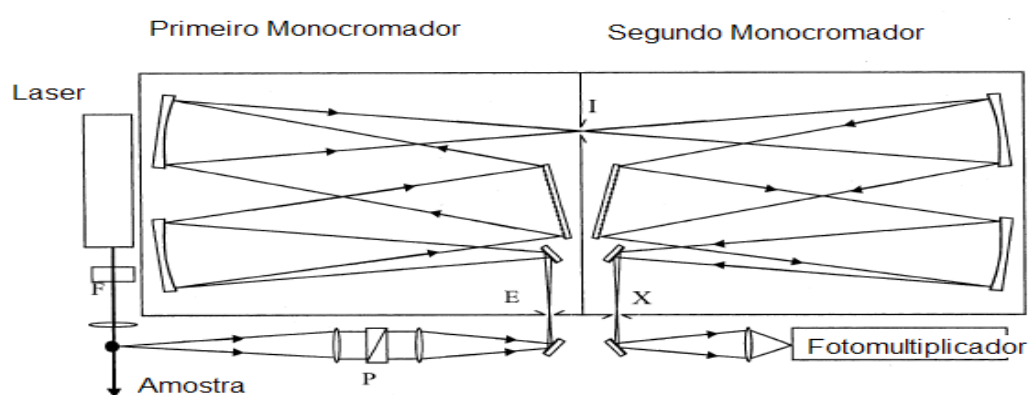


Figura 5.2- Imagem ilustrativa de espectrômetro Raman dispersivo, que possui um monocromador duplo, onde: F o filtro, P é o polarizador, E é a fenda de entrada, I a fenda intermediária e X a fenda de saída.

Entre os instrumentos utilizados para a aquisição de dados experimentais está um detector tipo CCD (Dispositivo de carga acoplada). A grande vantagem da CCD sobre outros detectores está na coleta simultânea de espectros em uma larga gama espectral (cada pixel correspondendo a um número de onda), sem necessidade de girar a(s) rede(s) de difração. Uma imagem ilustrativa de uma CCD é apresentada na Figura 5.3. O princípio de funcionamento de uma CCD consiste na absorção de fótons em um silício com a liberação de elétrons, que são coletados e produzindo uma corrente. Deste modo, os fótons incidentes na CCD são transformados em um sinal elétrico e coletados por um computador, com suas respectivas energias. Atualmente, os detectores e sistemas de ampliações permitem obter espectros Raman em uma grande quantidade de amostras.

Os detectores dos espectrômetros Raman devem possuir alta sensibilidade devido à baixa intensidade das bandas Raman. Detectores são partes cruciais de espectrômetros e quando se deseja um único canal utiliza-se fotomultiplicadora. A sensibilidade da fotomultiplicadora é limitada por sua corrente escura, que corresponde ao sinal do detector observado na ausência de qualquer luz. A corrente escura aumenta com a temperatura, o que estabelece uma necessidade de resfriamento, que é feito por N₂ líquido ou por um sistema de resfriamento Peltier, fornecendo, deste modo, um bom desempenho na aquisição de espectros.

Para obtenção dos espectros Raman, usou-se dois diferentes tipos de espectrômetros. Um deles é Horiba/Jobin-Yvon LABRAM-HR, com uma fonte de laser Hélio-neon de 632,8 nm, cuja potência efetiva é de 6 mW. Este equipamento possui uma grade de difração de 600 ou de 1800 ranhuras/mm, e é equipado com um detector CCD refrigerado por Peltier e um microscópio Olympus, com objetiva de 100 vezes. As medidas experimentais foram realizadas com cerca de 10 acumulações de 30 segundos e uma resolução de 1 cm⁻¹. Filtros de interferência foram utilizados para eliminar as linhas de plasma, sendo necessário utilizar, algumas vezes, polarizadores e filtros de meia onda.

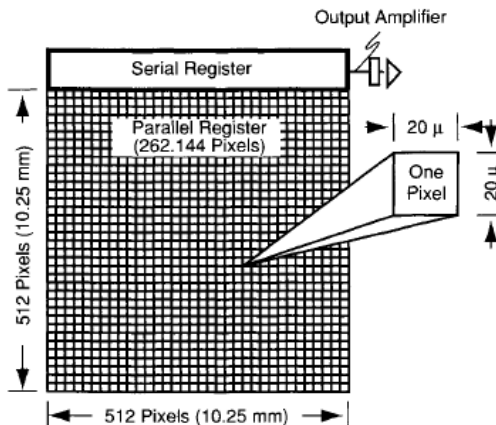


Figura 5.3- Imagem ilustrativa de uma CCD (FERRARO *et al.*, 2003).

O outro equipamento utilizado é um espectrômetro Dilor XY funcionando no modo triplo subtrativo equipado com um microscópio Olympus, que possui uma objetiva 80 vezes, excitado por uma linha de laser de 514,5 nm, utilizando um filtro Notch. Dentro da instrumentação utilizada, temos um detector do tipo CCD resfriado por nitrogênio líquido (N₂). A potência obtida na superfície da amostra varia de 10 a 50 mW e as medidas

foram realizadas com cerca de 10 acumulações de 30 segundos e com uma resolução melhor que 2 cm^{-1} .

5.2-Instrumentação utilizada na Espectroscopia de Infravermelho

Basicamente, o espectrômetro no infravermelho que utilizamos é constituído por uma fonte, um interferômetro de Michelson e um detector. A Figura 5.4 ilustra um espectrômetro por transformada de Fourier. A escolha da fonte e do detector está condicionada à região de interesse no infravermelho. Historicamente, o desenvolvimento da espectroscopia no infravermelho esteve fortemente associado ao desenvolvimento de detectores, abrangendo diferentes regiões espectrais. Durante a segunda Guerra Mundial, um semicondutor (PbS- sulfeto de chumbo) foi estudado para funcionar como detector de infravermelho para detectar calor. Este semicondutor tornou-se muito utilizado em aplicações comerciais na região de comprimento de onda de 1 a $2,5\ \mu\text{m}$ (infravermelho próximo) (BURNS e CIURCZAK, 2008). Embora o detector PbS fosse muito sensível, tornando possível as medições de reflexão difusa, este detector não se tornava apropriado para a região do infravermelho médio (MID).

É importante lembrar que a região do infravermelho próximo, que contém principalmente sobretons e bandas de combinação de C-H, N-H e O-H, tem sua funcionalidade baseada na ótica de quartzo, com um prisma (vidro, ou corex) ou um monocromador de grade e detectores fotocondutores. As lâmpadas incandescentes de tungstênio, utilizadas como uma fonte de radiação, são fontes apropriadas na região do infravermelho próximo, e podem ser utilizadas por cerca de 2000 horas de uso contínuo, além de serem de baixo custo.

A absorção na região do infravermelho próximo é de duas a três ordens de grandeza menor que na região do infravermelho médio. Deste modo, trabalha-se com

camadas mais espessas de amostras (de 0,5 a 10 mm). Por outro lado, as impurezas menores são menos problemáticas nestes espectros. Contrariamente à região do infravermelho próximo, onde a descoberta do PbS proporcionou a utilização de um detector eficiente, os desenvolvimentos envolvendo a região do infravermelho médio (MID) do espectro eletromagnético foram lentos. De fato, muitos espectroscopistas consideravam esta região confusa, por apresentar uma sobreposição de bandas, uma quantidade significativa de picos, ‘ overtones’, bandas de combinação e a dificuldade em se definir linhas de base, tornando a análise destes espectros uma tarefa difícil.

Atualmente, os instrumentos utilizados para obter um espectro de Infravermelho podem ser espectrômetros dispersivos ou de Transformada de Fourier (FT). Ambos permitem obter espectros no intervalo de 40 a 4000 cm^{-1} , geralmente. Na década de 60, houve um avanço significativo na espectroscopia de infravermelho com a utilização de instrumentos interferométricos que utilizam a transformada de Fourier. Com estes instrumentos foi possível, obter espectros em uma grande faixa de frequência e em um curto intervalo de tempo.

Nossos experimentos foram realizados com um espectrômetro de transformada de Fourier, que fornece um sinal complexo, o interferograma, a partir do qual se utiliza a transformada de Fourier para se obter uma potência espectral. A resolução deste tipo de espectrômetro é constante durante todas as medidas realizadas, possibilitando a obtenção de espectros com digitalização rápida e repetitiva. Este interferômetro não possui grades ou fendas, garantindo maior energia no detector.

Para comprimentos de onda altos, há dois tipos de detectores para estes interferômetros. São eles: os detectores térmicos e os detectores quânticos de fótons. O primeiro tipo, os detectores térmicos produzem um aquecimento que altera as propriedades físicas do detector, fazendo com que a absorvância seja máxima e ocorra o isolamento do substrato. Cessando a radiação, o elemento irradia calor que retorna para a temperatura do substrato, em alguns milissegundos. Este tipo de detector apresenta algumas vantagens: pode ser utilizado para trabalhar à temperatura ambiente e sobre uma grande faixa de comprimentos de ondas. São eles: detector do tipo termopar, detector do tipo termistor e detector piroelétrico. O detector piroelétrico depende da taxa de variação da temperatura do detector, apresenta um tempo de resposta rápido e é bastante utilizado

em interferômetros de transformada de Fourier, pois responde apenas à mudança da radiação que é modulada (ou pulsada) e ignora a radiação de fundo constante.

O segundo tipo, os detectores quânticos de fótons, é aquele em que os fótons incidentes interagem com um semicondutor, gerando portadores térmicos. Normalmente, estes detectores necessitam de refrigeração criogênica e apresentam tempos de resposta muito pequenos (da ordem de 1 ms). Entre estes tipos de detectores temos: o detector fotocondutivo e os fotovoltaicos.

O FT-IR é um tipo de instrumento capaz de obter dezenas de espectros com rapidez, acumulando-os na memória do computador, possibilitando a obtenção do melhor espectro para uma dada amostra, ou seja, aquele que apresenta melhor razão sinal ruído. Inicialmente, obtém-se uma medida do background no qual é feita uma transformada de Fourier. A seguir, coloca-se a amostra e coleta-se um novo espectro e faz-se novamente a transformada de Fourier. Estes dois espectros fornecem informações das absorções obtidas em ambos e finalmente, divide-se o espectro obtido para a amostra por aquele do background, produzindo um espectro idêntico ao coletado por um espectrômetro dispersivo (seja de transmissão, seja de reflexão).

Relembrando, os espectrômetros por transformada de Fourier possuem uma fonte de radiação, um interferômetro de Michelson contendo um divisor de feixe (já que ele opera utilizando um único feixe) e um detector. O coração de qualquer espectrômetro por transformada de Fourier é o interferômetro. A luz que sai da fonte de radiação chega ao interferômetro de Michelson e é dividida em duas partes iguais, sendo que uma das partes da luz passa pelo braço móvel. O deslocamento do espelho móvel provoca uma mudança no caminho ótico entre os dois feixes, provocando uma interferência construtiva ou destrutiva dinâmica entre estes feixes, que são direcionados ao detector.

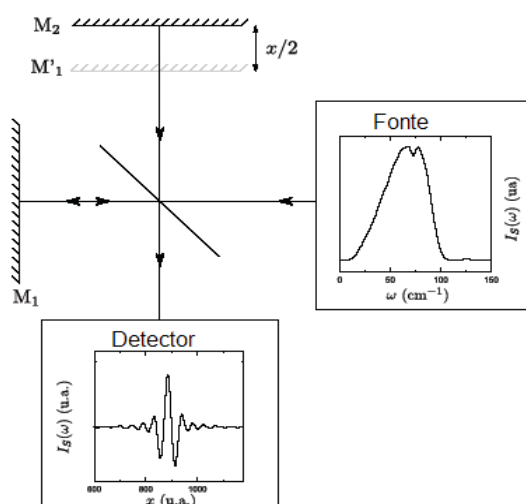
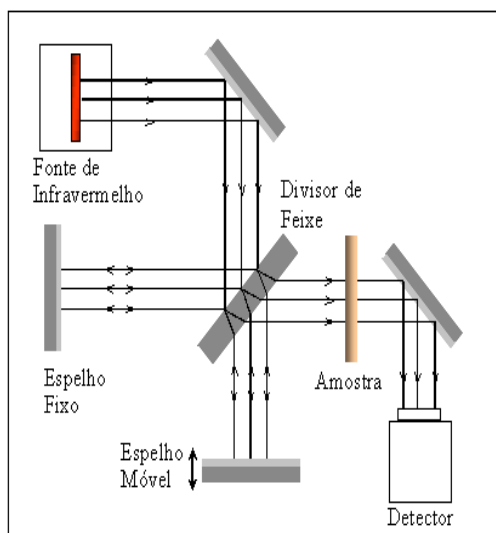


Figura 5.4- Imagem ilustrativa de um espectrômetro por transformada de Fourier, em que se visualiza um interferômetro de Michelson.

Os divisores de feixe mais comuns são feitos de um substrato de KBr com um revestimento de germânio. Os recobrimentos devem ter uma transmitividade próxima de 50% para não ocorrer absorção em toda a sua gama de utilização. De acordo com a literatura, (HOF, 2003) a funcionalidade do interferômetro de Michelson está baseada no feixe colimado de infravermelho. A resolução em um espectrômetro FT-IR é definida essencialmente pela diferença entre o caminho máximo dos braços deste interferômetro. É crucial manter o alinhamento do interferômetro durante o movimento do espelho, portanto, a eficiência do dispositivo para mover o espelho (o scanner) é muito importante. Durante a coleta de dados, o movimento é contínuo durante toda aquisição de um

interferograma. Deste modo, a fim de corrigir erros decorrentes da ausência de alinhamento, utilizam-se interferômetros de resposta rápida com a presença de cristais piezoelétricos responsáveis pelo alinhamento dinâmico do interferômetro (HOF, 2003).

Atualmente, destaca-se a alta eficiência dos espectrômetros FT-IR devido, principalmente, à vantagem de Jacquinot, isto é, o rendimento óptico não está mais limitado pela fenda estreita do monocromador. Em geral, o feixe de seção transversal de um instrumento FT é 75-100 vezes maior que a abertura de uma fenda de um instrumento dispersivo, correspondendo a uma quantidade muito maior de radiação IR que atinge o detector de um instrumento FT.

Além desta, uma das vantagens importantes de espectrômetros FT-IR é a sua frequência absoluta, que apresenta precisão excepcional (vantagem Connes), formando deste modo a base para todas as medidas de espectroscopia. Esta precisão de frequências do espectro está relacionada à estabilidade na coleta do interferograma, sendo possível obter uma precisão no número de onda melhor que $0,01 \text{ cm}^{-1}$. A terceira vantagem dos espectrômetros FT-IR é a alta velocidade e também a alta sensibilidade (vantagem Fellgett). O tempo necessário para que o espelho móvel realize um ciclo de varredura completo varia de 0,01 até 1 s, dependendo da resolução espectral, bem como da resposta do detector. Normalmente, 20 a 200 varreduras são acumuladas em uma medida para adquirir um sinal-ruído suficiente. O número de acumulações depende das condições experimentais e pode ser muito maior dependendo do que se deseja estudar.

Em nosso trabalho utilizamos dois espectrômetros para obter os espectros de reflexão infravermelho de nossas amostras. O primeiro foi um espectrômetro Nicolet Nexus 470, equipado com um microscópio Centaurus, que permite um aumento de 10 vezes e medir uma região de até $25 \mu\text{m}$ de dimensão lateral. Este equipamento possui uma fonte de SiC (globar), um divisor de feixe Ge sobre KBr, um detector MCT-A (HgCdTe) refrigerado a nitrogênio líquido e polarizadores em um substrato de ZnSe para infravermelho médio (mid de 500 a 4000 cm^{-1}). A seleção de um detector com um divisor de feixe deve depender da compatibilidade e da região espectral que se deseja medir. A fonte global é um tarugo de carbeto de silício de 1 cm de comprimento e 3 mm de diâmetro, operando em temperaturas próximas a 1300°C , refrigerada a ar. Durante nosso trabalho, este equipamento foi adaptado para medidas de infravermelho distante, visando sobretudo o estudo das fibras monocristalinas. Foram adquiridos um divisor de feixe de

estado sólido e um espelho parabólico, e instalada uma óptica com bolômetro de silício (refrigerado a hélio líquido). Este sistema permitiu-nos fazer medidas de 70 a 700 cm^{-1} , inclusive com polarizador apropriado (grade metálica sobre polietileno).

Espectros de reflexão infravermelho nas regiões do infravermelho distante e médio foram também obtidos em um espectrômetro Bomem modelo DA8-02, entre 40 e 4000 cm^{-1} . Este equipamento possui uma fonte de SiC (globar) e outra de Hg, divisores de feixe de KBr: Ge e hipersplitter (mylar de 6 μm revestido com película metálica) e detectores MCT e bolométrico de Si refrigerados respectivamente a nitrogênio e a hélio líquidos. Neste equipamento, todas as medidas foram realizadas à vácuo, sob uma pressão de 1×10^{-3} bar.

Capítulo 6

Resultados obtidos por Espectroscopia Raman e de Infravermelho

Os objetivos principais deste trabalho foram a investigação das transições de fase e a determinação das características dos fônons ópticos, via espectroscopia Raman e de Infravermelho, para os tantalatos de sódio e de cálcio e para o niobato de cálcio. Estes estudos nos possibilitaram um melhor entendimento para os sistemas abordados e a descrição das suas potenciais aplicações em sistemas de telecomunicações, entre outras. Apresentaremos, a seguir, os principais resultados experimentais obtidos e as expectativas para a sequência deste trabalho.

6.1-Estudo do tantalato de sódio via espectroscopia Raman e no infravermelho

Os espectros Raman das amostras de tantalato de sódio foram obtidos entre a temperatura ambiente e 640°C, estando em bom acordo com nossas previsões realizadas por teoria de grupos, como será mostrado (a descrição do processo de aquecimento será feito a seguir). As medidas foram realizadas em um espectrômetro Dilor XY, com

excitação a 514,5 nm. De acordo com o método de ROUSSEAU *et al.* (1981) são esperadas 24 bandas Raman e, experimentalmente, observamos 21 bandas à temperatura ambiente. A Figura 6.1 mostra o espectro experimental e o ajuste com estas 21 bandas. Entretanto, a banda de frequência mais elevada parece mais um modo de combinação, de modo que acreditamos que 20 modos dos 24 modos de primeira ordem, foram determinados. A seguir, na Tabela 6.1, encontram-se agrupadas as posições e a largura de cada uma das bandas. Este ajuste foi feito por lorentzianas, com os programas Origin e Peakfit.

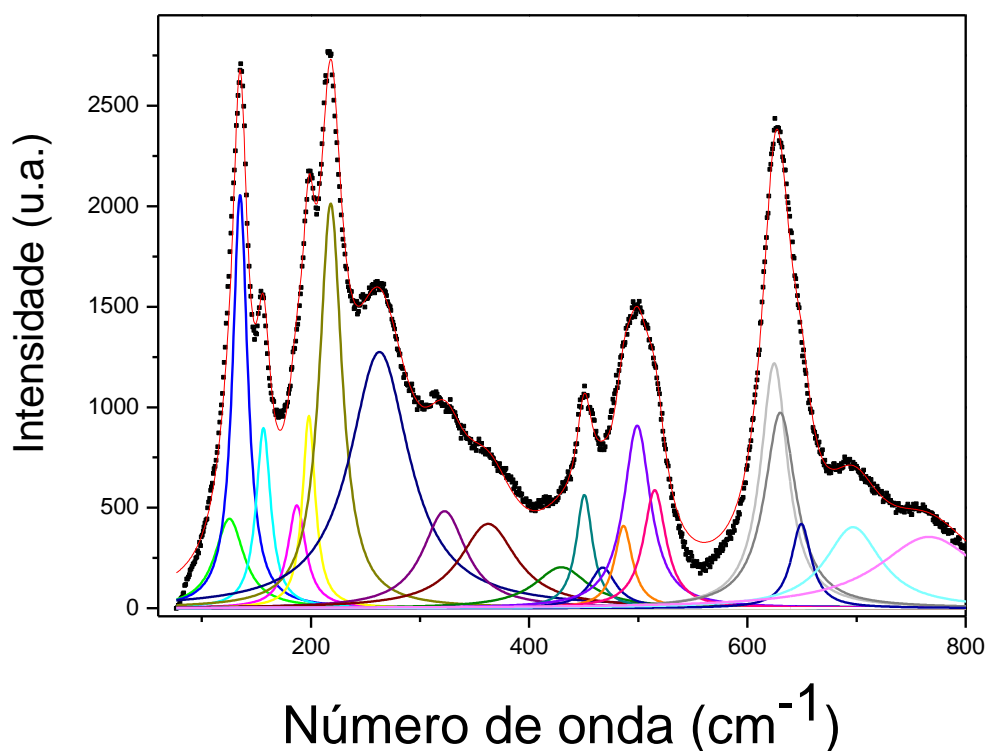


Figura 6.1- Espectro Raman obtido experimentalmente (marcado com pequenas esferas) para a amostra de NaTaO₃, a temperatura ambiente, e ajuste dos picos por Lorentzianas (traço em vermelho). Neste gráfico foi feita a extração do background.

Neste espectro, obtido à temperatura ambiente, foi possível identificar grupos vibracionais correspondentes às ligações existentes entre átomos de oxigênio e tântalo, que formam um octaedro TaO₆, conforme a Figura 3.1. As seis bandas na região de 60 a 240 cm⁻¹ correspondem a translações dos átomos de sódio; no intervalo de frequência de

240 a 400 cm^{-1} existem três bandas, que se referem aos modos de ‘bending’ do TaO_6 . Na região entre 400 a 520 cm^{-1} observamos seis bandas que corresponderiam às rotações ou inclinações dos octaedros (‘tilting’), enquanto os seis modos de frequência mais elevada (acima de 560 cm^{-1}) correspondem a estiramentos dos octaedros.

Para obtermos espectros em altas temperaturas utilizamos um forno construído no laboratório, que possui uma janela ótica, de modo a viabilizar a aquisição dos espectros. O forno se encontra constantemente refrigerado à água e é monitorado por um controlador de temperatura Eurotherm-ciklos, permitindo que a temperatura subisse a uma taxa de 10°C/minuto, permanecendo na temperatura desejada por cerca de dez minutos para que as medidas fossem realizadas. Utilizou-se um termopar independente (cromel-alumel) em contacto com a parte superior da amostra, para monitorar a temperatura na cerâmica. Todas as medidas obtidas por espectroscopia Raman foram feitas durante o processo de aquecimento.

Tabela 6.1- Posição do número de onda, largura e possível atribuição para a amostra de tantalato de sódio, à temperatura ambiente. As posições e larguras foram encontradas através do ajuste por lorentzianas. O asterisco (*) representa um possível modo de segunda ordem.

Posição (cm ⁻¹)	Largura (cm ⁻¹)	Atribuição
125	16	Translações dos átomos de sódio
135	18	
156	9	
187	10	
198	12	
217	21	
261	42	Deformações dos TaO ₆ ('bending')
322	34	
362	43	
431	30	Rotações ou inclinações dos octaedros ('tilting')
448	11	
454	15	
485	24	
501	32	
516	15	
572	20	Modos de vibração associados ao estiramento dos octaedros TaO ₆ ('stretching')
620	22	
628	27	
642	36	
697	45	
*767	60	

De um modo geral, como mostra a Figura 6.2, à medida que a temperatura foi sendo aumentada observou-se uma diminuição no número de bandas Raman, como esperado. Com o aquecimento da amostra os espectros mostraram pequena evolução trivial, devido apenas a efeitos anarmônicos ligados à dilatação da amostra: alargamento das bandas e pequeno amolecimento (diminuição das frequências) dos modos. A 540°C, porém, uma mudança mais significativa ocorreu e o espectro Raman toma outro padrão, que seria característico da fase $Cmcm$ e que permanece até cerca de 580°C. Não foi possível, utilizando os nossos dados, assinalar as temperaturas de transições, mas os dados são coerentes com os intervalos de cada fase. Outros padrões bem definidos, caracterizando as fases de alta temperatura, foram obtidos a 600°C (para a fase tetragonal $P4/mbm$) e a 640°C, para a fase cúbica $Pm\bar{3}m$.

A Tabela 6.2 apresenta as posições das bandas obtidas após deconvolução dos espectros em Lorentzianas. Notamos a redução de 21 para 15 bandas na transição não ferróica $Pbnm \rightarrow Cmcm$, de 15 para 5 bandas na transição ferroelástica (ortorrômbica) $Cmcm \rightarrow P4/mbm$ (tetragonal) e para nenhum modo ativo na transição ferroelástica (tetragonal) $P4/mbm \rightarrow Pm\bar{3}m$ (cúbica). Embora todas as transições sejam provavelmente displacivas, todas elas envolvem variações na multiplicidade da célula unitária, com rotação simultânea dos eixos cristalográficos, de modo que não era esperado nenhum modo ‘soft’ no centro da zona de Brillouin. Isto é compatível com as variações observadas no modo de frequência mais baixo em cada fase, que, de fato, adquire valores mais elevados nas fases de alta temperatura.

A Tabela 6.2 mostra também outros resultados interessantes. Primeiro, na transição não ferróica, onde não era previsto uma redução no número de modos, algumas bandas ligadas a inclinações (dinâmicas) e estiramento de octaedros desaparecem, enquanto aquelas ligadas às deformações dos octaedros e translações dos cátions Na^+ permanecem. Isto ocorre simplesmente porque as últimas vibrações são mais efetivas para produzir variações na polarizabilidade Raman, nesta fase. Com relação à fase tetragonal, no entanto, o número de modos de primeira ordem (4) observados, uma vez que uma das bandas corresponde à segunda ordem é igual àquele previsto, e cada banda corresponde a um tipo de movimento específico. Finalmente, na fase cúbica, nenhum modo foi observado, como previsto para uma estrutura perovskita cúbica ideal.

Tabela 6.2- Posição do número de onda obtida através do ajuste de lorentzianas para os espectros Raman na amostra de tantalato de sódio, a diferentes temperaturas. À temperatura ambiente e à temperatura de 540°C o tantalato apresenta uma fase ortorrômbica, passando para uma fase tetragonal à temperatura de 600°C. À temperatura de 640°C não obtivemos picos bem definidos (nenhum modo previsto). O asterisco (*) representa um possível modo de segunda ordem.

<i>Pbnm</i>	<i>Cmcm</i>	<i>P4/mbm</i>
20°C	540°C	600°C
Posição (cm ⁻¹)	Posição (cm ⁻¹)	Posição (cm ⁻¹)
125	134	
135	146	
156	153	
187	168	160
198	186	
217	231	
261	268	270
322	323	
362	369	
431	404	
448		
454		
485	472	490
501		
516	512	
572		
620		
628		
642	647	647

697	680	
767*	756*	770*

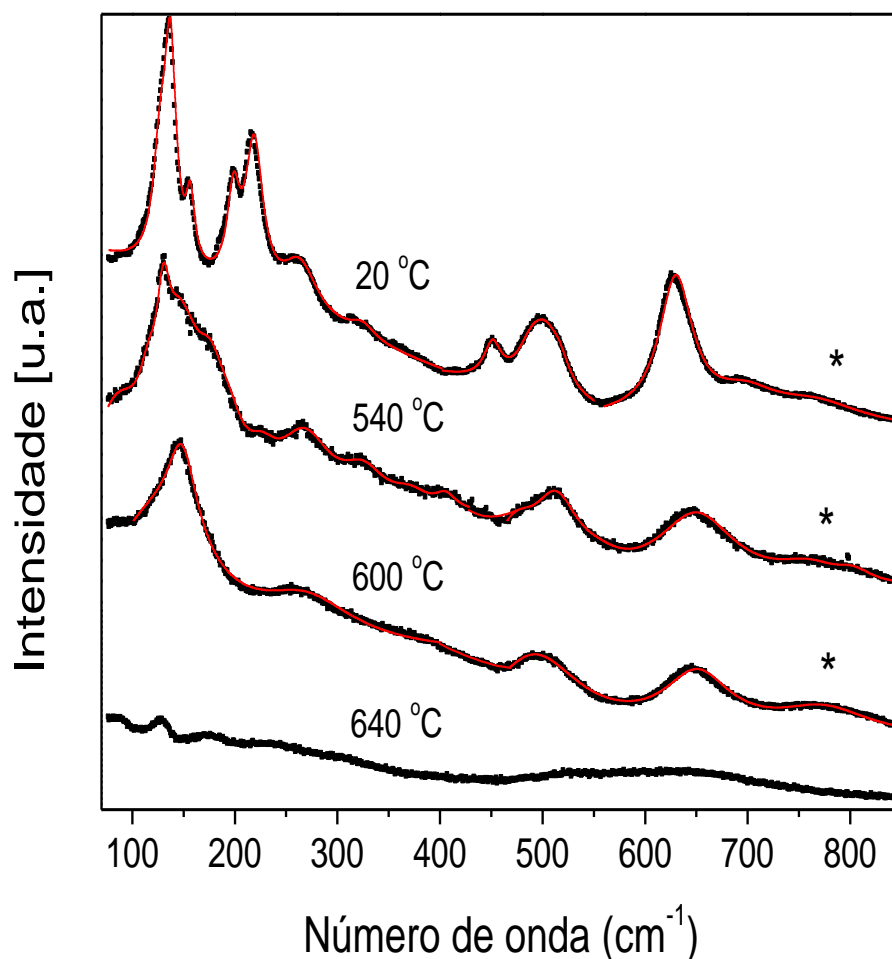


Figura 6.2- Espectro Raman obtido experimentalmente para a amostra de NaTaO_3 , em que é possível observar a redução das bandas em função da temperatura, de 20°C , 540°C , 600°C e 640°C com os ajustes dos picos por Lorentzianas (traço em vermelho). O asterisco indica um modo que é provavelmente de segunda ordem.

As medidas de refletividade infravermelho das amostras de NaTaO_3 foram realizadas à temperatura ambiente, no intervalo de 20 a 4000 cm^{-1} . Como a superfície da amostra era relativamente rugosa, os efeitos de reflexão difusa foram corrigidos utilizando um espelho rugoso, formado evaporando-se ouro na superfície da amostra, e utilizando-se esta superfície para o espectro de referência. O espectro experimental,

mostrado na Figura 6.3 como círculos abertos, foi ajustado pelo modelo semi-quântico de quatro parâmetros (MENESES D. D., 2005). Neste modelo, toma-se a refletividade de Fresnel (baixos ângulos de incidência), que se escreve como:

$$R = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2, \quad (\text{eq. 6.1})$$

onde a função dielétrica é escrita em termos de quatro parâmetros que descrevem as posições (Ω) e amortecimentos (γ) dos ramos transverso (TO) e longitudinal (LO) dos modos ópticos polares, isto é

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty \prod_{j=1}^N \frac{\Omega_{j,LO}^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_{j,LO}}{\Omega_{j,TO}^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_{j,TO}}. \quad (\text{eq. 6.2})$$

Nesta equação, ε_∞ dá a contribuição eletrônica à “constante dielétrica” e o produto é feito sobre todos os N modos polares. A curva sólida na Figura 6.3 representa um ajuste com 9 fônons, cujas características são mostradas na Tabela 6.3. Em primeiro lugar, relembremos que 25 modos eram esperados pela teoria de grupos para esta estrutura, um número bastante superior ao observado (9). No entanto, temos de nos lembrar que, no presente caso, como se trata de um material cerâmico de estrutura ortorrômbica, modos pertencentes a representações irreduzíveis diferentes podem se mascarar, quando suas posições forem relativamente próximas. De fato, para o NaTaO_3 , deveríamos observar 9 modos B_{1u} (polarizados paralelamente a x), 7 B_{2u} ($//y$) e 9 B_{3u} ($//z$). Estes modos derivam todos de “splitting” (levantamento de degenerescência) dos modos triplamente degenerados da fase prototípica de alta temperatura (cúbica), ou de outros modos que vêm de pontos fora do centro da zona Brillouin de qualquer das outras fases de alta temperatura. Assim, não é de se estranhar a proximidade entre as frequências dos diferentes modos B_u (quasi degenerescência), que nos leva a observar apenas 9 modos em espectros despolarizados das cerâmicas. Por outro lado, ao não “resolver” o espectro, isto nos leva também a observarmos larguras muito elevadas, em particular àquelas correspondentes aos modos de frequências mais elevadas (ver Tabela 6.3).

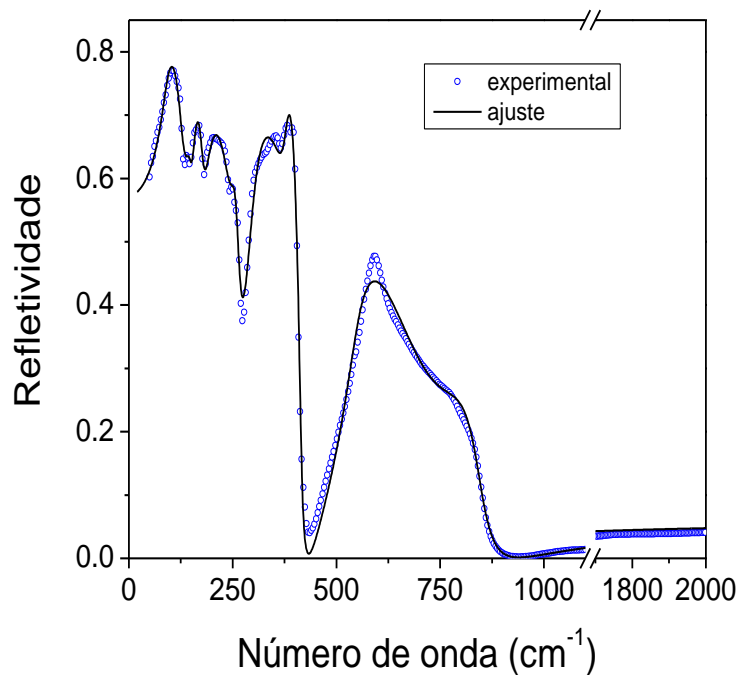


Figura 6.3 - Espectro de refletividade infravermelha de uma amostra cerâmica de NaTaO_3 (círculos abertos em azul) e seu ajuste por um programa baseado no método semi-quântico de quatro parâmetros (curva sólida).

Os espectros de infravermelho e as características dos fônons permitem obter as funções ópticas principais que descrevem o comportamento do material, e adicionalmente, estimar seus parâmetros dielétricos nas regiões vizinhas. A Figura 6.4 mostra as partes real e imaginária da constante dielétrica, além da parte imaginária do recíproco da função dielétrica, obtidas a partir do ajuste do espectro de refletividade do NaTaO_3 . As duas últimas funções se relacionam, respectivamente, aos ramos TO e LO (picos e larguras são aqueles da Tabela 6.3).

Em relação aos parâmetros dielétricos, é importante destacar, primeiramente, que ϵ_∞ dá uma medida do índice de refração do material ($n = \sqrt{\epsilon_\infty} = 1,65$ no presente caso). Por outro lado, as propriedades dielétricas intrínsecas de um material isolante centro-simétrico, na região de microondas, é inteiramente dada pelas características dos fônons (e elétrons). A constante dielétrica estática (microondas, $\Omega_{j,TO} \gg \omega$) é dada por somar a

contribuição eletrônica com as “forças” dielétricas (‘dielectric strengths’, $\Delta\epsilon_j$) individuais, $\epsilon_r = \epsilon_\infty + \sum_j \Delta\epsilon_j$, onde os $\Delta\epsilon_j$ são dados por

$$\Delta\epsilon_j = \frac{\epsilon_\infty}{\Omega_{j,TO}^2} \times \frac{\prod_k (\Omega_{k,LO}^2 - \Omega_{j,TO}^2)}{\prod_{k \neq j} (\Omega_{k,TO}^2 - \Omega_{j,TO}^2)}. \quad (\text{eq. 6.3})$$

Além disto, as perdas dielétricas (tangente de perdas, $\text{tg}\delta$) são encontradas adicionando as perdas individuais, *i.e.*,

$$\text{tg}\delta = \sum_j \text{tg}\delta_j = \sum_j \omega \frac{\Delta\epsilon_j \gamma_{j,TO}}{\epsilon_r \Omega_{j,TO}^2}. \quad (\text{eq. 6.4})$$

Tabela 6.3 - Características dos fônons ópticos polares do NaTaO₃, obtidas pelo ajuste do espectro de refletividade experimental pelo modelo semi-quântico de quatro parâmetros. As unidades de $\Omega_{j,TO}$, $\gamma_{j,TO}$, $\Omega_{j,LO}$ e $\gamma_{j,LO}$ estão cm⁻¹.

Modo	$\Omega_{j,TO}$	$\gamma_{j,TO}$	$\Omega_{j,LO}$	$\gamma_{j,LO}$	$\Delta\epsilon_j$	$10^5 \tan \delta_j/\omega$
1	93.3	30.4	132.7	38.7	37.141	248.851
2	148.4	20.0	149.4	15.0	0.654	1.137
3	157.4	33.8	177.8	25.6	6.132	16.012
4	186.5	42.6	252.8	49.2	2.844	6.673
5	254.2	27.5	264.2	28.8	0.037	0.030
6	293.5	49.2	379.0	47.3	1.513	1.655
7	379.3	35.7	414.2	14.2	0.003	0.002
8	549.2	67.9	716.1	291.3	1.117	0.481
9	808.3	203.1	848.0	61.0	0.085	0.051

(25 IR) $\epsilon_\infty = 2.71$; $\epsilon_r = 52.2$; $Q_u \times f = 10.9$ THz

$$\Sigma \tan \delta_j/\omega = 275 \times 10^{-5}$$

Seja observando a Tabela 6.3, seja a Figura 6.4, notamos que os modos 1, 2, 3, 4, 6 e 8 contribuem com a quase totalidade da resposta dielétrica (cte. dielétrica e perdas). Isto significa que, para cálculos de resposta dielétrica intrínseca, a contribuição dos modos ausentes é desprezível. Utilizando as equações eq. 6.3 e eq. 6.4, obtivemos, para o NaTaO_3 , $\epsilon_r = 52.2$ e para o fator de qualidade ($Q_u = \cotg \delta$) um valor razoavelmente elevado, $Q_u \times f = 10.9$ THz. Estes valores mostram que o tantalato de sódio pode ser um material adequado para aplicações em comunicações na região de microondas (valores adequados são ϵ_r entre 20 e 100, $Q_u \times f$ acima de 10 THz).

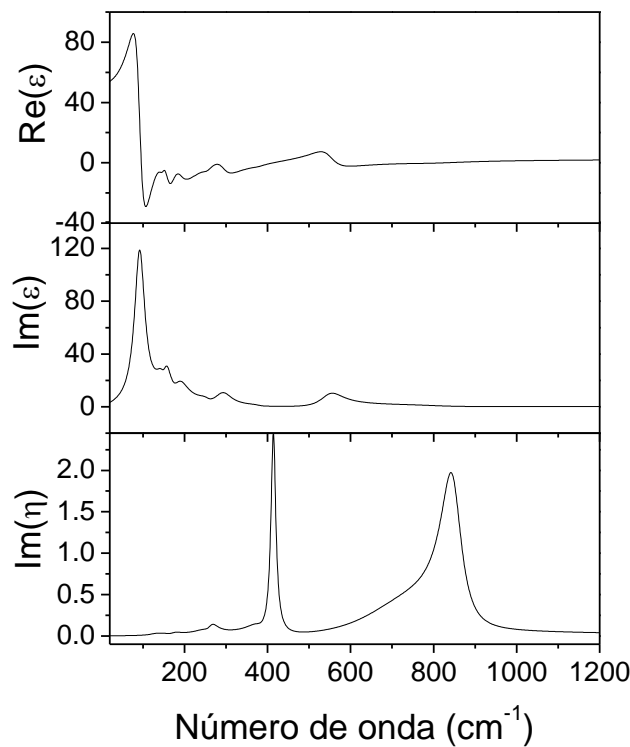


Figura 6.4 - Principais funções ópticas do NaTaO_3 , na região do infravermelho, ou seja, partes real e imaginária da “constante” dielétrica e parte imaginária da função dielétrica recíproca, obtidas a partir do ajuste do espectro de refletividade experimental, pelo modelo semi-quântico de quatro parâmetros.

6.2- Espectroscopias Raman e infravermelho aplicadas ao niobato de cálcio

Antes de descrevermos as medidas espectroscópicas, apresentaremos a caracterização estrutural e morfológica das amostras investigadas. As medidas realizadas no niobato de cálcio foram feitas em fibras cristalinas, cujo diâmetro médio era em torno de 0,4 mm por 0,5 mm de comprimento, cortadas a partir das fibras obtidas (20 mm de comprimento). As fibras de CaNb_2O_6 cresceram numa estrutura ortorrômbica do tipo columbita, cujo grupo espacial é $Pbcn (D_{2h}^{14})$. Os dados foram analisados pelo software CRYVALIS, disponível no laboratório de cristalografia da UFMG, possibilitando a identificação deste grupo espacial, a orientação cristalográfica e a determinação dos parâmetros de rede.

Utilizando difratometria de raios X e microscopia óptica observamos que estas fibras não apresentavam fase secundária, nem impurezas e eram livres de rachaduras e fraturas. Foi possível identificar uma forma elíptica na seção transversal, onde c e b correspondiam aos eixos cristalográficos desta elipse, sendo c o eixo maior da elipse e b o eixo menor (ver Figura 6.5). O eixo longitudinal, que corresponde à direção de crescimento, é o eixo cristalográfico a (na verdade, existe um pequeno ângulo, menor que 5° , com este eixo a). Além disso, as medidas obtidas para os parâmetros de rede encontrados por nós são coerentes com aqueles descritos na literatura para esta fase. Os valores medidos foram $a = 14,926 \text{ \AA}$, $b = 5,204 \text{ \AA}$ e $c = 5,752 \text{ \AA}$.

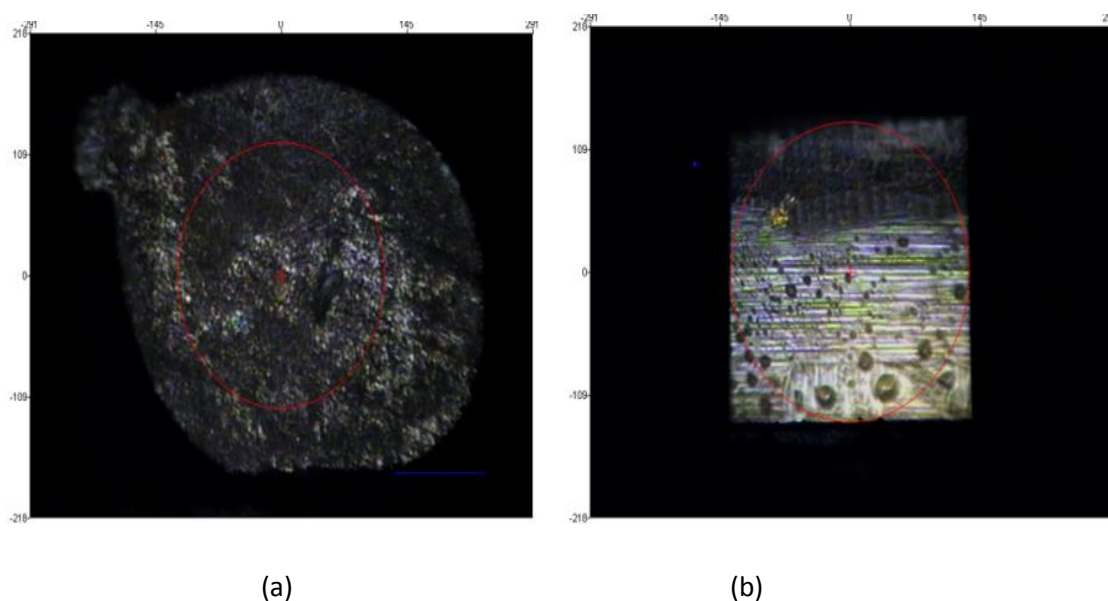


Figura 6.5- Imagem realizada na seção transversal (a) para a fibra CaNb_2O_6 , em que é possível observar o formato elíptico da fibra. E também na seção longitudinal (b) para esta mesma fibra.

No Capítulo 3, levantamos a possibilidade destes materiais serem utilizados em aplicações óticas (micro lasers) e na região de microondas (ressonadores dielétricos). Para que isto seja realmente verificado é necessário que tenhamos conhecimento dos fônons óticos característicos destes materiais. Em particular relembramos que a resposta dielétrica intrínseca de qualquer material é determinada por seus modos de vibração (fônons) polares e que uma matriz laser deve possuir fônons com energia relativamente baixa.

Como já foi especificado anteriormente, existem na literatura alguns artigos nos quais se obteve espectros Raman para o CNO. Entretanto, as medidas reportadas foram obtidas por espalhamento a 90° e nem todas as geometrias foram exploradas. Por outro lado, os espectros no infravermelho reportados não foram conclusivos para determinação dos fônons polares do material, pois foram obtidos em pastilhas de KBr e PE. É importante salientar que o niobato de cálcio apresenta estrutura columbita pertencente ao sistema ortorrômbico, necessitando de geometrias específicas para medidas de fônons com diferentes simetrias, o que não foi realizado em trabalhos já reportados na literatura.

As medidas Raman realizadas na fibra de CaNb_2O_6 foram feitas em diferentes direções de polarização da luz incidente e do feixe de luz espalhado. Como mostrado a

seguir, foi possível observar que as regras de seleção para os modos ativos em Raman foram obedecidas, demonstrando a alta qualidade destas fibras.

Conforme descrevemos no Capítulo 2, são esperados 54 modos ativos em Raman, sendo $13A_g$, $14B_{1g}$, $13B_{2g}$ e $14B_{3g}$. Os modos A_g foram obtidos em configurações paralelas, onde a direção de polarização da luz incidente e a do feixe de luz espalhado são ambas paralelas aos eixos cristalográficos da fibra (XX, YY ou ZZ). Os resultados são apresentados na figura 6.6, onde as linhas verticais tracejadas indicam as posições encontradas por Husson *et al.* em um monocristal massivo, por espalhamento a 90° . Pode-se observar que ocorre uma variação da intensidade de alguns picos de acordo com a direção do polarizador e do analisador, o que denota uma estrutura interna anisotrópica do material. Na Tabela 6.4 são apresentados os resultados obtidos experimentalmente neste trabalho que se encontram coerentes com a literatura para os modos A_g . As posições dos picos foram determinadas por um ajuste com lorentzianas.

De um modo geral, observamos 12 modos A_g (de 13 previstos), bem comportados, em bom acordo com os resultados de cristais ‘bulk’ reportados nos artigos anteriores. Os espectros apresentaram, também, pequenas anomalias, que veremos mais tarde, tratam-se de vazamentos de modos Raman do tipo B_g , que são ativos nas polarizações cruzadas. Antecipando os resultados que estão compilados na tabela 6.5, veremos que na configuração ZZ são observados dois picos extras a 214 cm^{-1} , de simetria B_{3g} , e 263 cm^{-1} , de simetria B_{2g} . Na configuração YY, além dos dois picos anteriores, observou-se um terceiro a 166 cm^{-1} , de simetria B_{3g} . E finalmente, na configuração XX observaram-se setes picos extras, a 165 cm^{-1} de simetria B_{3g} , a 432 cm^{-1} de simetria B_{1g} e cinco modos B_{2g} a 111 , 130 , 266 , 315 e 496 cm^{-1} (este último pode ser do tipo B_{1g} devido a uma degenerescência acidental).

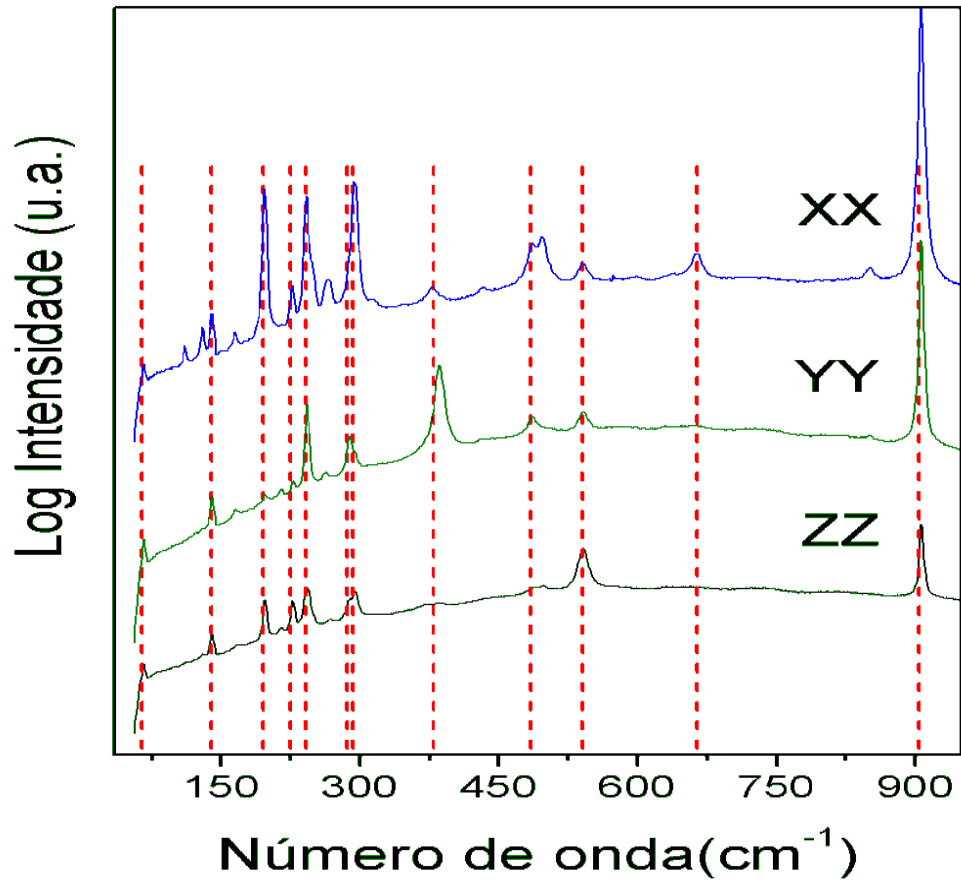


Figura 6.6- Espectros Raman polarizados para a fibra CaNb₂O₆, em que é possível observar os modos A_g para configurações paralelas. As linhas em vermelho correspondem aos modos ativos em Raman observados nos cristais por HUSSON *et al.*

Tabela 6.4- Comparação entre as posições dos modos Raman A_g das fibras de CaNb_2O_6 , obtidas através do ajuste de lorentzianas com os valores obtidos por HUSSON *et al.* por espalhamento a 90° .

CaNb_2O_6	Modos A_g					
	xx	xx (Husson)	yy	yy (Husson)	zz	zz (Husson)
64	64	64	66	64	66	64
140	139	139	140	139	140	139
197	195	195	196	-	196	195
227	227	227	227	-	227	225
242	241	241	242	241	242	241
289	286	286	289	286	289	-
294	292	292	294	-	294	292
379	379	379	385	379	385	
486	484	484	486	484	486	484
541	540	540	541	540	541	540
664	664	664	-	-	-	-
906	904	904	906	904	906	904

De acordo com os cálculos realizados por Husson *et al.* as vibrações associadas à A_g e B_{1u} , que dizem respeito aos modos de alongação simétrico de duas cadeias consecutivas, se situam em frequências de 904 e 895 cm^{-1} , enquanto que os modos anti-simétricos apresentam frequências mais baixas, em torno de 850 cm^{-1} . Além disso, os modos de alongação do tipo Nb-O se encontram no intervalo de 400 a 900 cm^{-1} , demonstrando a existência de diferentes tipos de ligação Nb-O.

De acordo com a descrição bibliográfica que realizamos no capítulo 3, o artigo de Husson *et al.* descreve a existência de três diferentes átomos de oxigênio de acordo com a ligação existente entre eles e seus vizinhos. Um deles (O) é ligado a três átomos de nióbio; o segundo chamaremos de O' ligado a dois átomos de nióbio e um de cálcio e o

terceiro, O''', está ligado a um átomo de nióbio e dois átomos de cálcio. Por outro lado, três diferentes nomenclaturas de acordo com as diferentes ligações entre os átomos de nióbio e o oxigênio foram estabelecidas: o tipo Nb-O_c ligando as cadeias de duplos octaedros entre si, as ligações Nb-O_b (de ponte) ligando os octaedros entre as cadeias, e as ligações livres ou terminais, Nb-O_t, na direção dos átomos de Ca. As ligações de ponte terminais Nb-O_t, de frente dos átomos de cálcio, aparecem em torno de 900 cm⁻¹. As vibrações das ligações de ponte Nb-O_b são fortemente acopladas entre si, podendo também ser associadas aos modos de elongação do tipo Ca-O, estando compreendidas no intervalo de 500 a 700 cm⁻¹.

Abaixo de 500 cm⁻¹ teremos dois modos descritos por vibrações de elongações associadas à Nb-O_c. Abaixo de 400 cm⁻¹, temos a frequência associadas aos modos de elongação entre Ca-O acoplados mais ou menos com as vibrações das ligações O-Nb-O (isto ocorre em torno de 220 cm⁻¹). E no intervalo de 100 a 450 cm⁻¹ temos as vibrações associadas aos modos de torção de O-Nb-O, que contribuem para deformação no octaedro, das cadeias e entre estas cadeias. No intervalo entre 100 e 200 cm⁻¹, as deformações da rede são predominantes; temos uma vibração correspondendo ao modo A_g em 192 cm⁻¹, outra correspondendo ao modo B_{2g} em 128 cm⁻¹ e uma vibração correspondendo ao modo B_{3u} em 102 cm⁻¹. Finalmente, para frequências menores que 100 cm⁻¹ as vibrações dizem respeito ao movimento da rede dos íons de cálcio e de cadeias duplas, descritas pelas ligações O-Ca-O e Nb-O-Ca.

Os modos ativos em Raman nas configurações cruzadas são do tipo B_g: para direção XY temos os modos B_{1g}, para a direção ZX os modos B_{2g} e para a direção YZ os modos B_{3g}. Em geral, os espectros Raman obtidos nas polarizações cruzadas respeitaram bem as regras de seleção, embora tenhamos observado alguns vazamentos de outras simetrias. Nosso resultado mostrou 12 modos pertencentes a cada uma destas representações irredutíveis. Na Figura 6.7 apresentamos o espectro Raman da fibra CaNb₂O₆ obtido na configuração XY (modos B_{1g}). Nesta figura, colocamos linhas tracejadas em vermelho que mostram onde se encontram os modos previstos por Husson *et al.* Assinalamos as fugas de modos A_g, marcados por asteriscos nas posições 64, 139, 198, 241, 484, 540, 664 e 906 cm⁻¹. Uma banda, que associamos a vazamento do modo vibracional B_{3g}, está marcada por um x na posição 215 cm⁻¹ e outra a 385 cm⁻¹ marcada por um +, seria associada à A_g ou B_{2g}. As posições dos modos pertencentes às representações irredutíveis cruzadas estão resumidas na Tabela 6.5, que apresenta

também uma comparação com os dados obtidos por Husson *et al.*, para o monocristal de CaNb_2O_6 . Relembramos que 12 modos foram observados para esta representação (B_{1g}), dos 14 previstos.

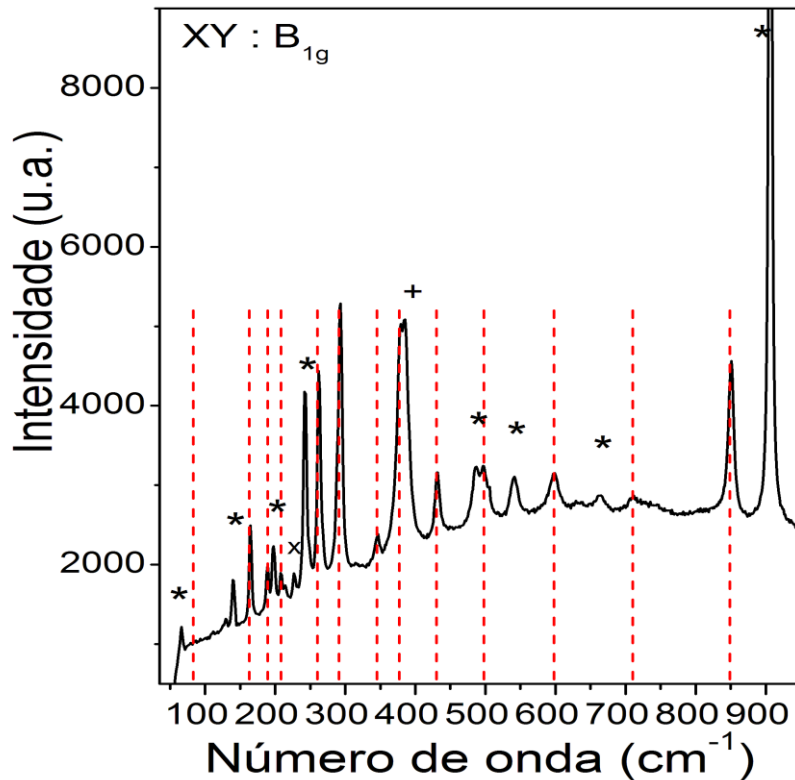


Figura 6.7- Espectro Raman obtido experimentalmente para a fibra CaNb_2O_6 , com o polarizador na direção X e o analisador na direção Y. Neste espectro é possível observar os modos B_{1g} . As linhas tracejadas em marrom correspondem aos modos ativos em Raman observados nos cristais por HUSSON *et al.* Existem alguns vazamentos: os asteriscos assinalam os modos A_g , vazamento do modo vibracional B_{3g} está marcado por um x e aquele marcado por um + seria vazamento associado a A_g ou B_{2g} .

Na Figura 6.8 mostramos o espectro obtido para direção ZX, onde deveríamos observar apenas 13 modos de simetria B_{2g} . Entretanto, aparecem alguns modos A_g , provenientes de vazamentos marcados por asteriscos, nas posições 64, 140, 288, 540, 665 e 906 cm^{-1} . Uma banda extra que associamos a vazamento de um modo vibracional B_{1g} , está marcado por um # na posição 165 cm^{-1} e uma última, a 217 cm^{-1} marcada por um x, seria associada a B_{3g} . Assim sendo, 12 modos pertencentes à simetria B_{2g} foram discriminados.

Finalmente, para a direção ZY, deveríamos observar apenas os 14 modos de simetria B_{3g} , mas aparecem também modos A_g provenientes de vazamentos marcados por asteriscos nas posições 197, 225, 240, 292, 380, 499, 540 e 906 cm^{-1} . Apesar destas fugas, novamente 12 modos pertencentes à representação B_{3g} foram determinados para nossa fibra de CaNb_2O_6 , em posições compatíveis com aquelas de um monocristal. Apresentaremos a seguir a tabela 6.5 que corresponde aos modos de simetria B_{1g} , B_{2g} e B_{3g} obtidos experimentalmente neste trabalho e aqueles descritos na literatura por Husson *et al.*

Tabela 6.5- Nesta tabela estão expressas as posições obtidas experimentalmente por Raman para as simetrias B_{1g} , B_{2g} e B_{3g} neste trabalho e aqueles descritos na literatura por Husson *et al.* Os asteriscos assinalam os vazamentos devido a presença dos modos A_g . O símbolo + a vazamentos de B_{2g} e # a vazamentos devido a B_{1g} . Os picos de simetria B_{1g} estão assinalados na cor vermelha, os B_{2g} na cor verde e os B_{3g} na cor azul.

CaNb_2O_6	Modos de simetria B_{1g} , B_{2g} e B_{3g}				
B_{1g}	B_{1g} (Husson)	B_{2g}	B_{2g} (Husson)	B_{3g}	B_{3g} (Husson)
				-	40
67*		67*		65	62
-	83			-	83
		111	109		
		130	128		
140*		140*	140	139	137
164	163	164#		167	165
189	189	198	197	197*	
208	208				
215x		217x		215	213
228		227	225	227*	
243*		249	246	240*	
262	260				

		267	265	270	269
293	291	290*		292*	
		315	314		
346	345			340	340
379	377			365	367
385 +ou*		380	381	380*	
431	430			433	432
		457	457	462	461
498	498	498	495	499*	
539*		539*		540*	
598	598				
		637	638	629	627
664		664*			
708	710	736		736	736
850	849	852	853	857	859
903*		904*		906*	

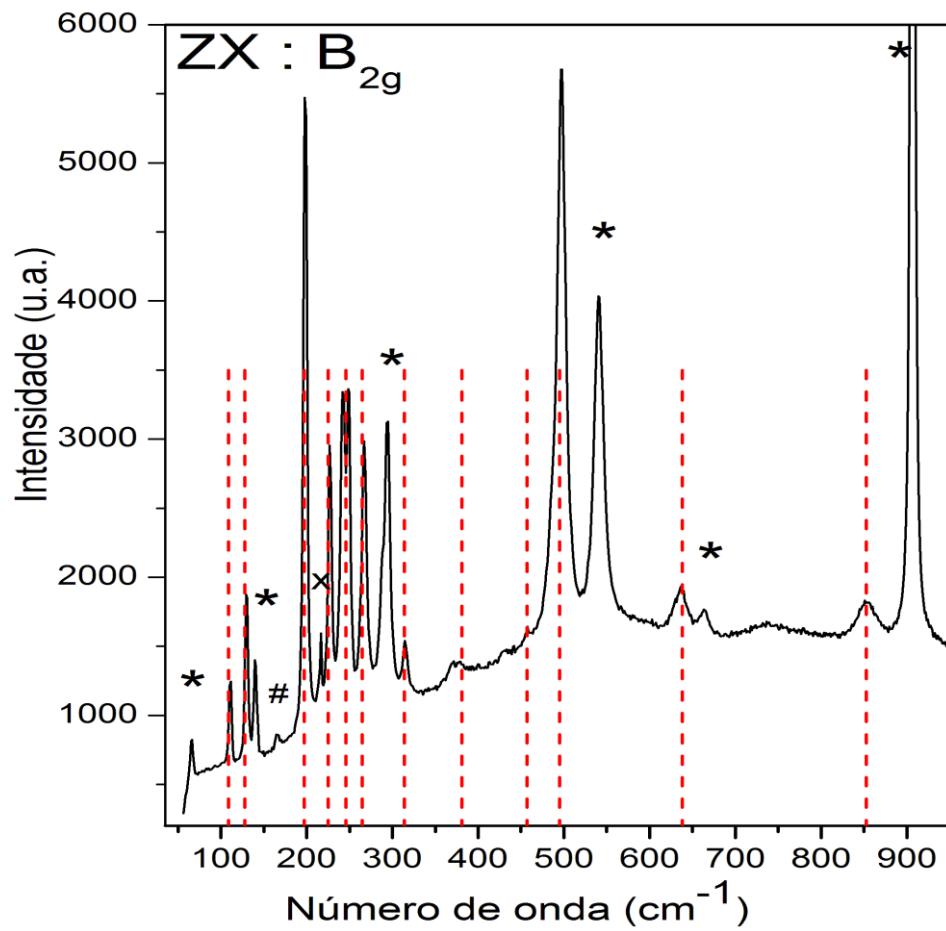


Figura 6.8- Espectro Raman para a fibra CaNb_2O_6 , com o polarizador na direção Z e o analisador na direção X. Neste espectro é possível observar os modos B_{2g} , as linhas tracejadas em vermelho correspondem aos modos ativos em Raman observados nos cristais por HUSSON *et al.*

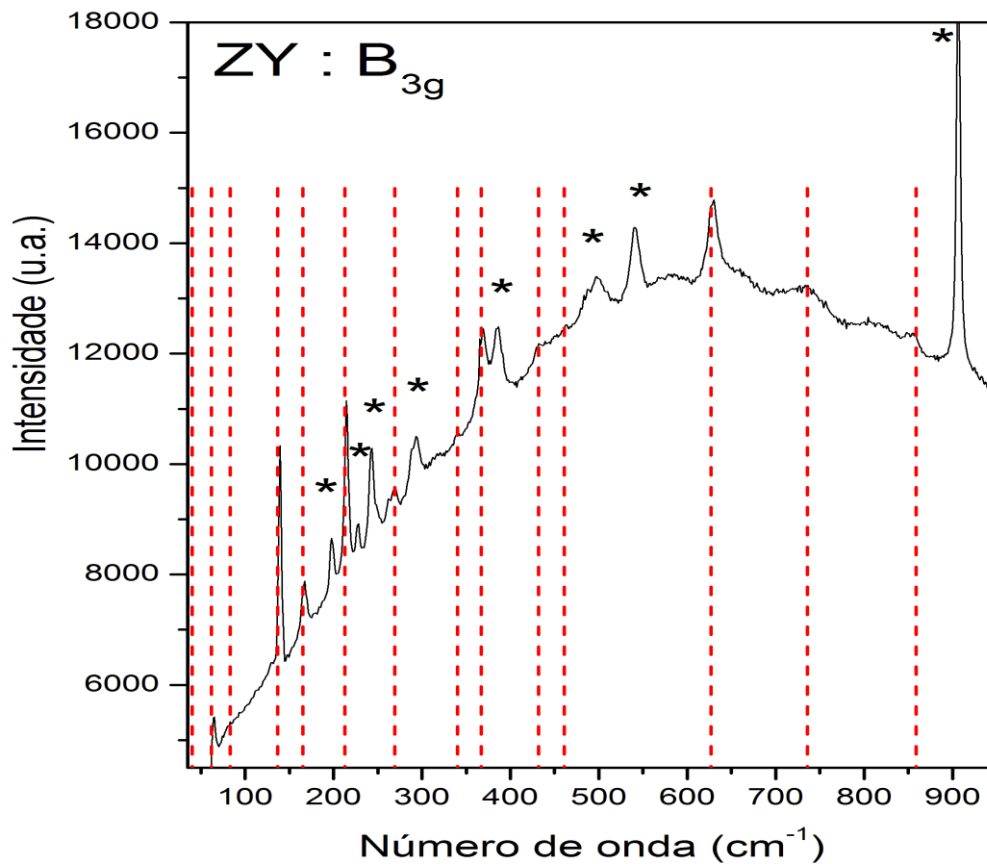


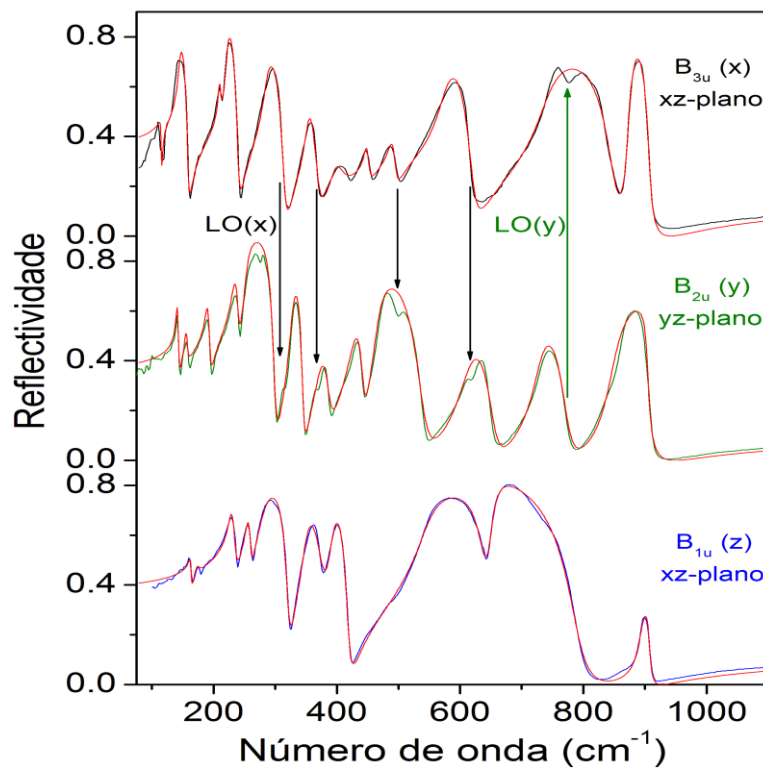
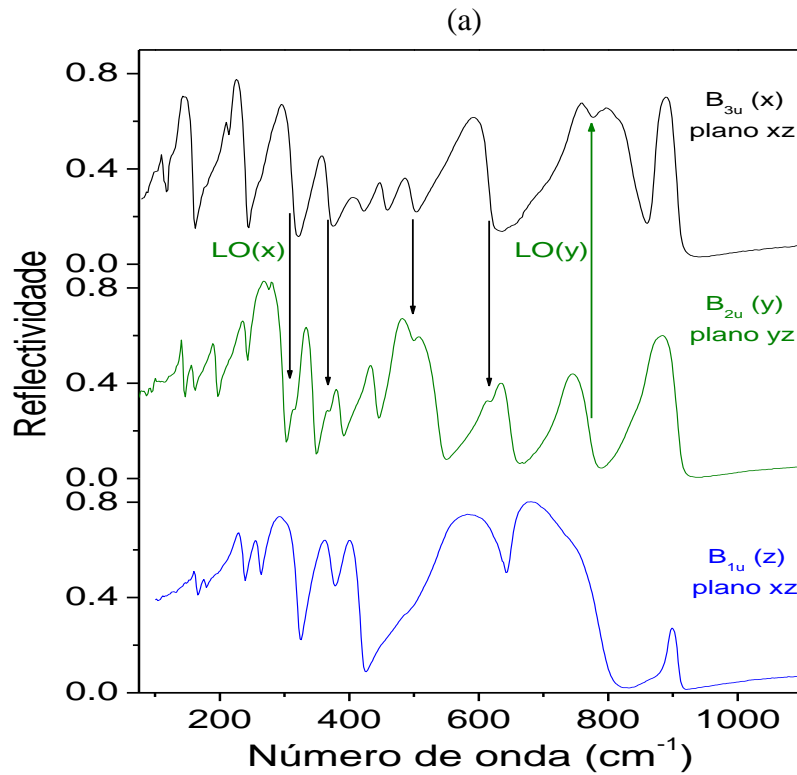
Figura 6.9- Espectro Raman obtido para a fibra CaNb_2O_6 , com o polarizador na direção Z e o analisador na direção Y. Neste espectro é possível observar os modos B_{3g} , as linhas tracejadas em vermelho correspondem aos modos ativos em Raman observados nos cristais por HUSSON *et al.*

Em conjunto, fomos capazes de determinar 48 modos nos espectros Raman, sendo 12 para cada representação irreduzível correspondente. Embora tenha havido vazamentos expressivos de modos A_g nas medidas de polarização cruzadas, todas as fugas observadas nos espectros Raman foram de modos ‘gerade’, isto é, nenhum modo silencioso ou ativo em infravermelho (estes serão descritos a seguir) foi ativado nos espectros Raman. Assim, podemos atribuir as fugas seja às dificuldades de alinhamento, seja a efeitos de lente, uma vez que as fibras utilizadas apresentam formato cilíndrico. O resultado mais importante, entretanto, é a demonstração das elevadas qualidades óptica e cristalina das fibras de CaNb_2O_6 .

Os estudos por espectroscopia infravermelho das fibras de CaNb_2O_6 nos trouxeram um grande desafio, dados o pequeno diâmetro das mesmas ($\sim 300 \mu\text{m}$) e a inexistência de sistemas comerciais para trabalhar com amostras microscópicas em infravermelho distante ($< 500 \text{ cm}^{-1}$). Desta forma, desenvolvemos um sistema apropriado, modificando nosso espectrômetro de modo e adaptando um detector bolométrico ao microscópio acoplado ao equipamento. Neste sistema, foi possível realizar medidas no infravermelho médio e distante ($50\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$), e regiões de observação de até $150 \mu\text{m}$ de dimensão, por reflexão ou transmissão de luz polarizada. Cabe ressaltar que a importância deste trabalho está associada tanto no desenvolvimento da instrumentação necessária para obter espectros no infravermelho de fibras tão pequenas, quanto na determinação dos seus fônons óticos. No caso do CaNb_2O_6 , foi possível identificar 34 dos 38 fônons polares previstos para este material, resultado inédito para esta columbita.

As medidas no infravermelho médio e distante realizadas na fibra CaNb_2O_6 foram feitas com o campo elétrico de luz (\vec{E}) paralelo aos três eixos cristalográficos da estrutura ortorrômbica. Foi possível observar que as regras de seleção para os modos ativos em infravermelho foram bem obedecidas. Na figura 6.10 (a) mostramos os resultados experimentais obtidos na espectroscopia no infravermelho para os três eixos cristalográficos. A curva em preto corresponde aos dados experimentais obtidos quando E se encontra paralelo a x , a curva em azul corresponde aos dados experimentais obtidos quando E se encontra paralelo a z e a curva em verde corresponde aos dados experimentais obtidos quando E se encontra paralelo a y .

Nestes espectros de refletividade é possível verificar a presença de pequenas depressões que correspondem a ‘dips’. Estes ‘dips’ não são modos normais de cada espectro; correspondem a uma forte assinatura do ramo longitudinal ótico na simetria ortogonal (na direção normal a superfície refletora), devido ao fato de que a luz incidente não é exatamente normal à superfície da amostra. Em outras palavras, a luz incidente carrega uma componente p (perpendicular) do campo elétrico, que possibilita uma excitação do modo normal LO, que vaza no espectro de refletividade, quando este tem um valor elevado, gerando um ‘dip’. Nós optamos por indicar estes ‘dips’ por setas, nos espectros da figura 6.10. Quando E é paralelo ao eixo x , no espectro de simetria B_{3u} temos apenas um ‘dip’ em 777 cm^{-1} , oriundo de um modo de simetria B_{2u} .



(b)

Figura 6.10- Espectros no infravermelho obtidos para a fibra CaNb_2O_6 . Na figura (a) é possível observar os espectros com suas respectivas simetrias. A curva em preto corresponde aos dados

experimentais obtidos quando $E // x$ (simetria B_{3u}), a curva em azul corresponde aos dados experimentais obtidos quando $E // z$ (simetria B_{1u}) e a curva em verde corresponde aos dados experimentais obtidos quando $E // y$ (simetria B_{2u}). Na figura (b) é possível visualizar os ajustes pelo modelo semi-quântico de quatro parâmetros (curvas em vermelho). As setas verticais mostram vazamentos de modos LO em situações particulares.

Para o espectro de simetria B_{2u} ($E // y$) encontramos quatro ‘dips’ diferentes nas posições 317, 370, 499 e 620 cm^{-1} , gerados por modos B_{3u} , como indicado. E finalmente, no espectro de simetria B_{1u} ($E // z$) não apareceu nenhum ‘dip’ nesta medida, mas no espectro realizado para as medidas de reflectividade no plano yx apareceram dois ‘dips’ diferentes em 235 e 498 cm^{-1} .

Os espectros obtidos por espectroscopia no infravermelho foram ajustados pelo modelo semi-quântico de quatro parâmetros e se encontram traçados na cor vermelha na Figura 6.10 (b). Estas curvas foram obtidas por ajuste de dados experimentais do nosso cristal pelas equações 6.1 e 6.2, para cada direção de polarização.

As funções óticas obtidas a partir destes ajustes são mostradas a seguir, nas Figuras 6.11, 6.12 e 6.13, para as direções de polarização x , y e z , respectivamente. Em cada uma destas figuras é possível visualizar três gráficos que correspondem à parte real e imaginária da função dielétrica (ϵ) e à parte imaginária da constante dielétrica recíproca ($\eta = \epsilon^{-1}$), em função do número de onda.

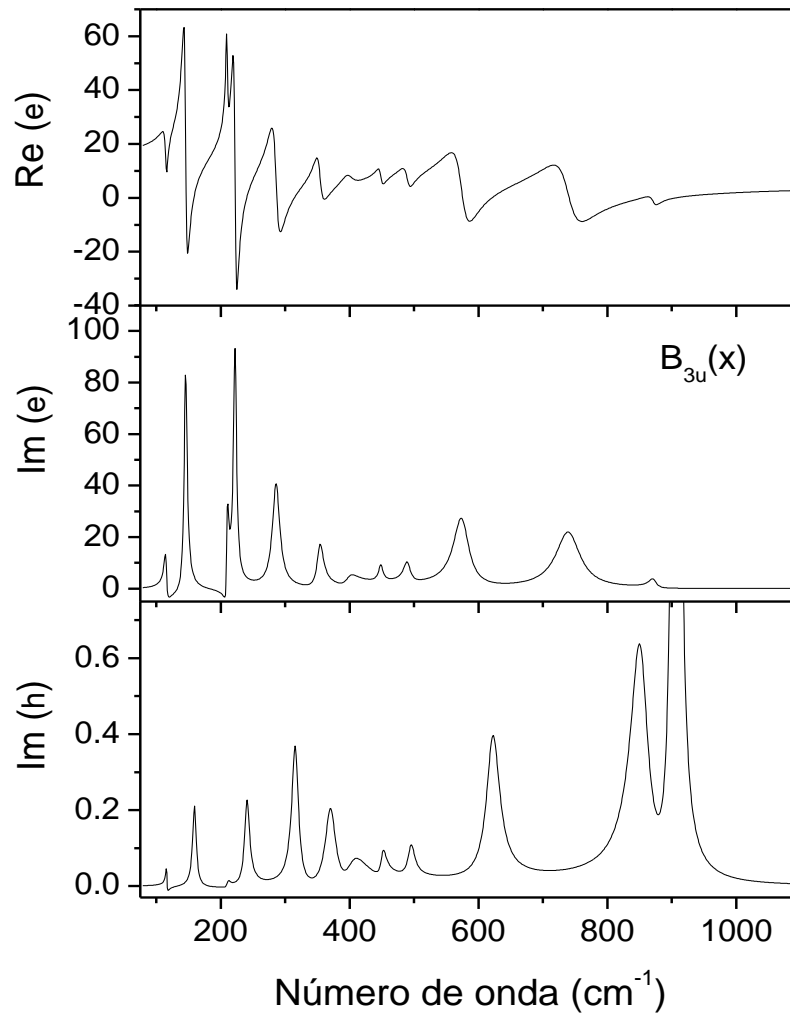


Figura 6.11- Espectros infravermelho (funções ópticas) na orientação de campo elétrico // ao eixo x da fibra CaNb₂O₆. Nestes espectros é possível identificar 12 modos vibração.

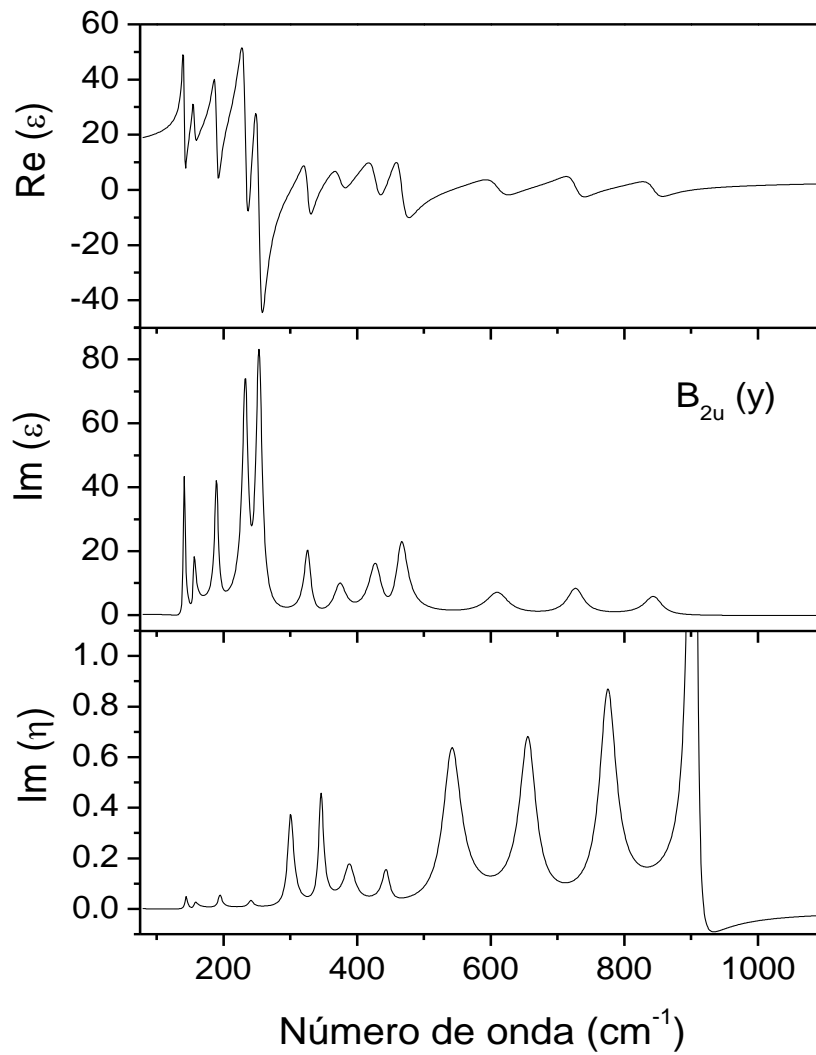


Figura 6.12- Espectros infravermelho (funções ópticas) na orientação de campo elétrico // ao eixo y da fibra $CaNb_2O_6$. Nestes espectros é possível identificar 12 modos vibração.

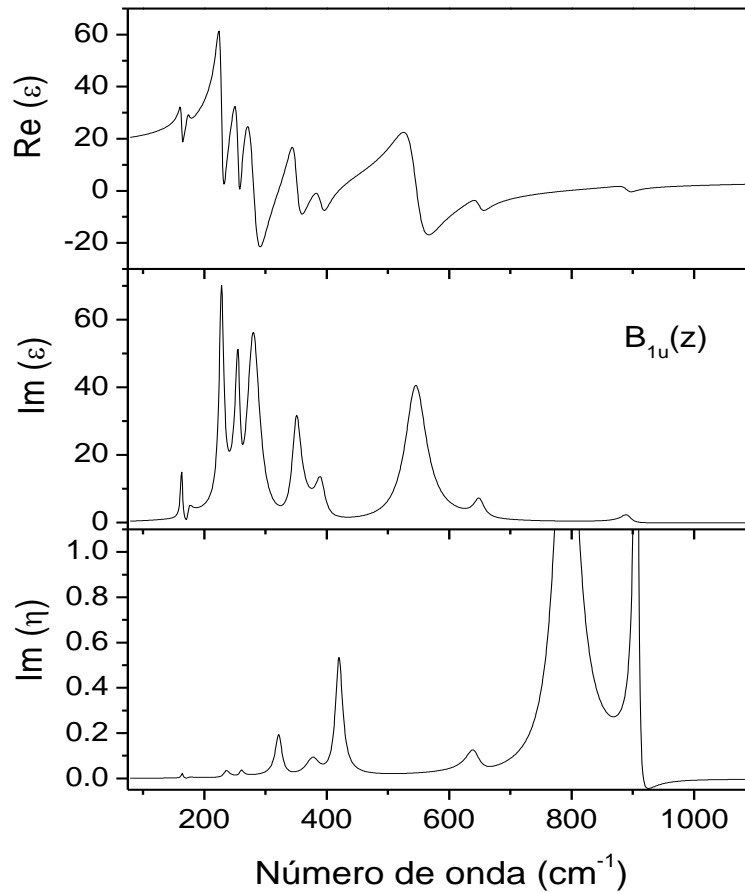


Figura 6.13- Espectros infravermelho (funções ópticas) na orientação de campo elétrico // ao eixo z da fibra CaNb_2O_6 . Nestes espectros é possível identificar 10 modos vibração.

A seguir, apresentamos na Tabela 6.6, os parâmetros de dispersão determinados a partir dos ajustes nos espectros de infravermelho para o CaNb_2O_6 , nas três configurações medidas. Estes parâmetros correspondem às posições e larguras dos picos nos espectros de $\text{Im}(\epsilon)$ e $\text{Im}(\eta)$. Os números de onda $\Omega_{j,Lo}$ e $\Omega_{j,To}$, associados às frequências dos modos polares óticos longitudinal e transverso, e o amortecimento destes modos, $\gamma_{j,Lo}$ e $\gamma_{j,To}$, são expressos em cm^{-1} .

Tabela 6.6- Nesta tabela estão expressas as posições e suas respectivas larguras obtidas através do ajuste do método semi-quântico de quatro parâmetros, para os espectros no infravermelho da fibra de niobato de cálcio, nas direções E//x, E//y e E//z. Todos os parâmetros, posição e largura, em cm^{-1} .

Modo	$\Omega_{j, \text{TO}}$	$\gamma_{j, \text{TO}}$	$\Omega_{j, \text{LO}}$	$\gamma_{j, \text{LO}}$	$\Delta\epsilon_j$	$10^8 \tan \delta_j/\omega$
1	115.0	4.7	116.0	2.2	0.423	883
2	145.2	5.8	159.2	6.8	3.417	5528
3	209.7	3.3	210.8	6.1	0.341	152
4	222.1	5.7	240.5	9.3	2.281	1554
5	285.8	13.7	315.8	12.5	1.925	1901
6	353.4	12.3	370.3	20.0	0.561	325
7	398.8	21.9	403.0	36.7	0.112	91
8	448.3	8.3	451.1	10.3	0.104	25
9	489.9	13.1	495.2	12.9	0.205	66
10	574.5	29.2	622.3	24.9	1.342	698
11	739.8	45.8	852.0	33.5	1.344	661
12	872.0	14.4	906.6	8.8	0.051	6
13 B _{3u} (Eixo x): $\epsilon_\infty = 4.93$, $\epsilon_r = 17.0$,						$\Sigma \tan \delta_j/\omega = 11890 \times 10^{-8}$
$Q_u \times f = 252 \text{THz}$						
1	140.9	3.3	143.7	4.6	0.981	938
2	155.6	4.6	157.0	7.0	0.358	392
3	189.6	6.6	194.4	7.0	1.335	1435
4	233.1	10.3	240.8	8.6	3.009	3310
5	253.2	11.1	300.2	11.0	3.549	3564
6	326.3	12.0	345.8	8.6	0.725	474

7	374.4	21.7	388.8	19.5	0.522	470
8	428.3	22.9	443.8	13.4	0.814	591
9	465.9	20.7	541.8	32.6	1.005	557
10	611.1	40.4	656.3	29.4	0.441	277
11	727.2	29.9	775.2	29.6	0.332	110
12	844.9	32.0	904.1	6.2	0.215	56

12 B_{2u} (Eixo y): $\epsilon_{\infty} = 3.89$, $\epsilon_r = 17.2$,

$\Sigma \tan \delta_j/\omega = 12174 \times 10^{-8}$

$Q_u \times f = 246 \text{ THz}$

1	163.0	4.5	164.2	4.1	0.393	340
2	173.5	7.6	173.5	9.0	0.023	30
3	228.1	9.1	235.4	11.3	2.491	2256
4	255.7	9.1	260.3	7.8	1.480	1065
5	280.4	25.4	321.9	13.0	5.011	8371
6	350.0	18.0	377.8	26.8	1.510	1145
7	391.2	18.9	419.9	14.2	0.482	308
8	545.3	42.3	641.4	26.3	3.133	2304
9	649.7	20.5	791.3	40.0	0.159	40
10	891.8	20.9	906.8	6.3	0.049	7

13 B_{1u} (eixo z): $\epsilon_{\infty} = 4.59$, $\epsilon_r = 19.3$,

$\Sigma \tan \delta_j/\omega = 15866 \times 10^{-8}$

$Q_u \times f = 189 \text{ THz}$

Os ramos LO e TO para cada modo polar correspondem também aos pólos e zeros da parte real da constante dielétrica $\text{Re}(\epsilon)$. Foi possível determinar, tanto visualmente quanto nos fits, a existência de 12 picos para os espectros $E//x$ e $E//y$ e apenas 10 para

E//z. Nós obtivemos um total de 34 modos na espectroscopia no infravermelho dos 38 previstos pela teoria de grupo para esta estrutura ortorrômbica *Pbcn*. Deste modo, podemos concluir que foi possível identificar todos os modos previstos para simetria B_{2u} , faltou encontrar um único modo para simetria B_{3u} e faltaram três para a simetria B_{1u} . Além disso, nós não identificamos qualquer efeito de vazamento de polarização cruzada nos espectros de infravermelho, excetuando-se a presença de ‘dips’ mencionada anteriormente. E finalmente, as regras de seleção foram obedecidas, uma vez que não houve modo ‘gerade’ nos espectros no infravermelho, assim como também não houve também nenhum modo ‘ungerade’ nos espectros Raman. Estes dados confirmam a boa qualidade da fibra.

Os ajustes de nossos espectros nos permitiram obter os valores de ϵ_r ($\epsilon_r = \epsilon_\infty + \sum_{j=1}^N \Delta\epsilon_j$) e ϵ_∞ , que estão expressos na Tabela 6.6, para cada direção de polarização. Do valor encontrado para o ϵ_∞ pode ser estimado o índice de refração do material, uma vez que $\epsilon_\infty = n^2$. Para a simetria B_{3u} , temos $n = 2,22$, para a simetria B_{2u} , temos $n = 1,97$ e, finalmente, para simetria B_{1u} , temos $n = 2,14$. Os valores para as direções x e z estão coerentes com os encontrados na literatura para os cristais de CNO que variam de 2,07 a 2,20. Entretanto para a direção y este valor está um pouco menor. Acreditamos que este fato está associado à reflexão parcialmente difusa, devido à rugosidade da superfície. De fato, para este plano transversal tivemos dificuldade no polimento da fibra. A partir dos valores encontrados para as três diferentes direções de ϵ_r foi possível encontrar um valor médio correspondente a 17,8. Este valor é menor que aquele medido na literatura para cerâmica (19,5) e também menor do que aquele calculado por Clausius-Mosotti para nossa fibra (20,8). Acreditamos que esta diferença possa estar associada à ausência dos quatro modos não encontrados nos espectros de infravermelho.

É possível estimar o fator de qualidade intrínseco Q_u para região de microondas ($\Omega_{j,to} \gg \omega$) através dos parâmetros de dispersão de fônons polares. Este consiste no inverso da tangente da perda dielétrica, expresso pela equação 6.4.

Os valores das perdas individuais e globais também são apresentados na tabela 6.6, para cada direção de polarização. Fazendo-se a média para estes valores temos que o fator de qualidade $\langle Q_u \times f \rangle$ para nossa fibra de niobato de cálcio é de 230THz. Este valor se encontra bem elevado se comparado àqueles descritos na literatura, por medida direta em cerâmicas de CaNb_2O_6 , que mostraram $Q_u \times f = 65$ THz (PULLAR, 2009). O

fator de qualidade $\langle Q_u \times f \rangle$ da cerâmica na região de microondas é dominado por perdas extrínsecas e é bem menor que o fator de qualidade $\langle Q_u \times f \rangle$ intrínseco. Perdas extrínsecas se originam em impurezas, defeitos microestruturais, etc. Em cristais dielétricos centro-simétricos, a contribuição de fônons é responsável pela resposta dielétrica. Assim sendo, acreditamos que os valores de 65 THz e 230 THz correspondem, em primeira aproximação, aos valores mínimos e máximos para o fator de qualidade em função da frequência $\langle Q_u \times f \rangle$ para o cristal de CaNb_2O_6 , em acordo com as referências bibliográficas desta cerâmica (Lee *et al.*, 1997; Pullar *et al.*, 2004, 2005 e 2009). Estes valores encontrados podem ser refinados, já que não encontramos alguns dos fônons previstos, como discutido abaixo.

Anteriormente, no Capítulo 3, citamos o trabalho de Husson (Husson *et al.*, 1977) no qual utiliza-se o método FG de coordenadas internas para obter os valores teóricos dos fônons de modos transversais óticos para o niobato de cálcio. Na figura 6.14 apresentamos um gráfico mostrando a coerência entre modos transversais óticos determinados neste trabalho a partir dos espectros no infravermelho e aqueles obtidos teoricamente por Husson *et al.* para as três simetrias. De acordo com as previsões teóricas os modos não encontrados estariam localizados em 52 cm^{-1} , de simetria B_{3u} e outros três correspondendo à simetria B_{1u} nas posições 34, 113 e 487 cm^{-1} . Os valores 34 e 52 não puderam ser detectados pelas nossas medidas por causa de ‘difração’, já os outros dois são muito fracos para serem detectados.

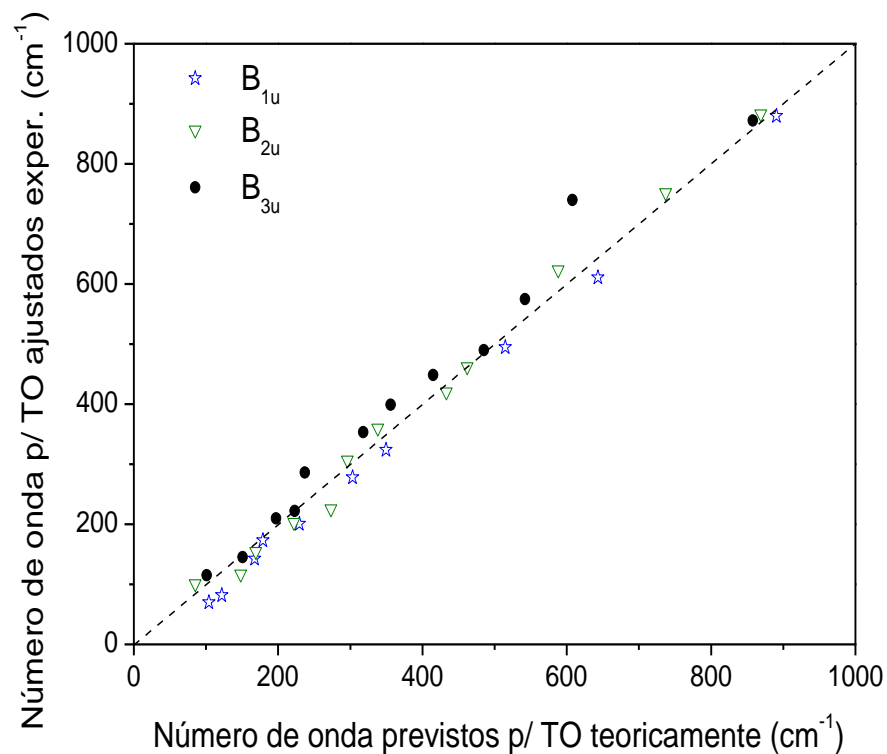


Figura 6.14- Gráfico comparativo entre as medidas experimentais dos modos transversais óticos TO, obtidas através do espectro no infravermelho realizado para as três orientações de campo elétrico com os eixos da fibra CaNb₂O₆, e os valores previstos pelo trabalho teórico de Husson (Husson *et al.*, 1977).

A ausência dos modos 34 e 52 cm⁻¹ pode ser a causa de termos encontrado um valor baixo para ϵ_r e um valor alto para o fator de qualidade ($Q_u \times f$). Assumindo que estes dois modos possuam valores típicos para a força do oscilador ($\Delta\epsilon = 0,5$) e amortecimento (4,0 cm⁻¹), podemos recalcular $\langle\epsilon_r\rangle$ como 18,2 e $\langle Q_u \times f \rangle = 185$ THz. Estes altos parâmetros, mais realísticos, asseguram a potencial aplicação do CaNb₂O₆ em circuitos de microondas. Por outro lado, o niobato de cálcio possui todos os fônons com frequência abaixo de 906 cm⁻¹, o que possibilita uma frequência de corte similar àquela de lasers clássicos que vêm sendo utilizado atualmente como YAG (840 cm⁻¹) e YVO₄ (890 cm⁻¹).

6.3- Espectroscopia Raman e no infravermelho para o tantalato de cálcio

Assim como relatamos tanto para o tantalato de sódio (NaTaO_3) quanto para o niobato de cálcio (CaNb_2O_6), o fator motivacional do nosso estudo no tantalato de cálcio (CaTa_2O_6) se deve ao fato dele ser provavelmente um bom candidato a aplicações em dispositivos ópticos e em transmissão de informações na região de microondas. No que se refere às aplicações óticas, este material pode ser utilizado como hospedeiro de íons terras raras que permitiria fortes emissões na região de infravermelho quando bombardeado com a luz visível, podendo também ser utilizado como micro-lasers e outros dispositivos óticos compactos.

O aspecto físico e morfológico da amostra faz parte da nossa primeira observação. As fibras monocristalinas de CaTa_2O_6 crescidas por LHPG pelos pesquisadores Andreetta *et al.* eram sem cor, transparentes, visualmente livres de rachaduras e fraturas, com diâmetro médio em torno de 0,40 mm e cerca de 20 mm de comprimento. Foram cortadas e polidas diferentes amostras obtidas a partir das fibras iniciais.

A identificação do grupo espacial com a caracterização estrutural da fibra, a orientação cristalográfica bem como a determinação dos parâmetros de rede foram realizados por difratometria de raios X no laboratório de cristalografia do departamento de física da UFMG, com o auxílio do professor Carlos Basílio Pinheiro, em uma amostra com 0,8 mm de comprimento e 0,40 mm de diâmetro. O equipamento utilizado foi um difratômetro Gemini Oxford, equipado com uma fonte de $\text{Mo-K}\alpha$ (45kV, 40mA), do qual foi possível obter a Figura 6.15. Nesta figura existe um paralelepípedo cuja maior dimensão mostra a direção de crescimento (o eixo de crescimento da fibra foi determinado como sendo [001] que corresponderia ao eixo c). As faces maiores (longitudinais) da figura são normais a d' e d , onde a direção $d' = [1\bar{1}0]$. O plano da figura é chamado de dz e contem o eixo z longitudinal e um eixo d transversal, que é paralelo a [110].

Com a difratometria pode-se observar que a fibra analisada realmente apresenta ausência de rachaduras importantes ou estrias e também fases secundárias, mas possui pequenas facetas (paralelas às bordas do cristal), que nos foram bastante úteis na hora de orientar o cristal para as medidas espectroscópicas, conforme pode-se visualizar nas

Figuras 6.16 e 6.17.

Sabe-se da literatura que o CaTa_2O_6 pode apresentar polimorfismo à temperatura ambiente, de acordo com as condições de crescimento. Os resultados obtidos pela difratometria de raios X demonstram que a fibra que estudamos possui simetria cúbica e se enquadra no grupo espacial $Pm\bar{3}$, apresentando parâmetro de rede $a = 7,745 \text{ \AA}$. Estes parâmetros são coerentes com a literatura: $a = 7,78 \text{ \AA}$ e $Z = 4$ (TIEDEMANN; MÜLLER-BUSCHBAUM, 1984).

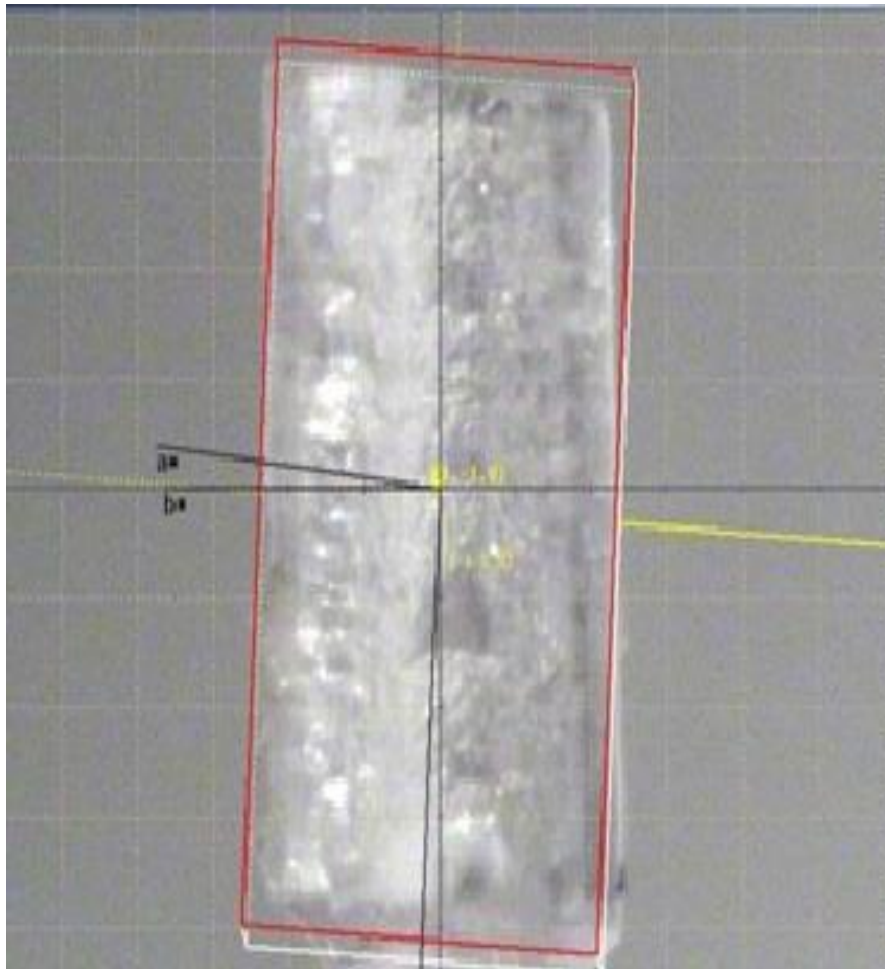


Figura 6.15- Orientação cristalográfica obtida de um pequena parte da fibra cristalina de CaTa_2O_6 polida e lixada com 800 μm de comprimento e 400 μm de diâmetro.

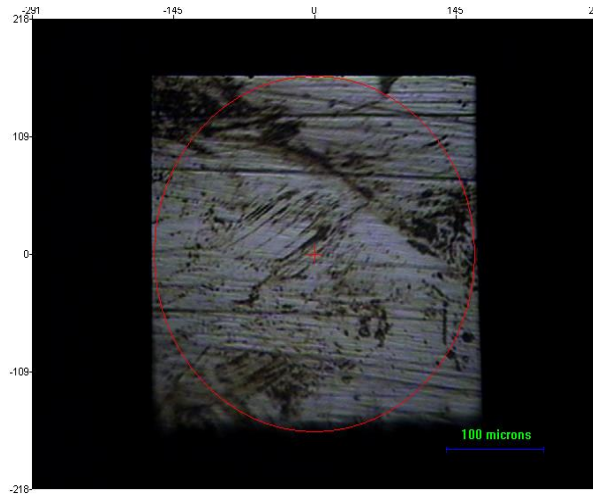


Figura 6.16- Microfotografia da fibra de CaTa_2O_6 cortada e polida no plano dz. O eixo z é o eixo de crescimento que corresponde à direção horizontal. As medidas de infravermelho foram feitas campo elétrico da luz paralelo ao eixo z.

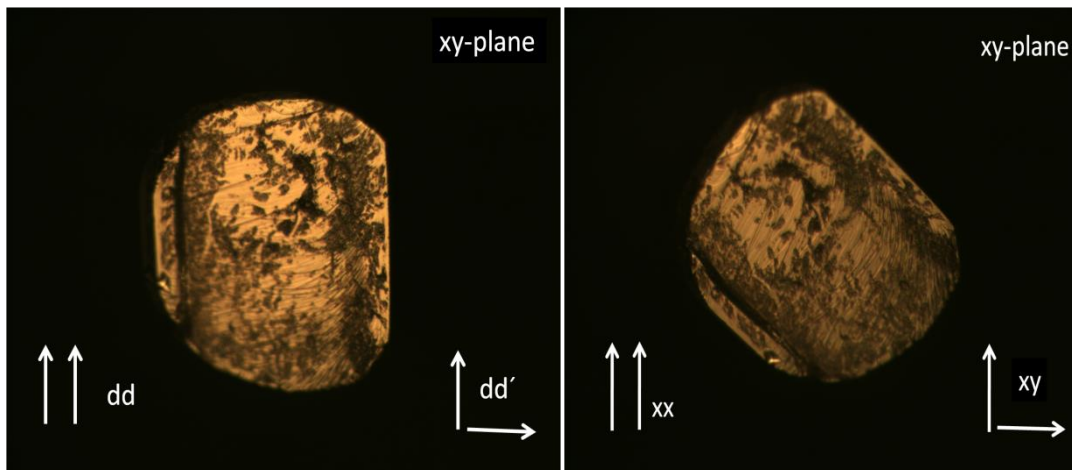


Figura 6.17- Microfotografia da fibra de CaTa_2O_6 cortada e polida, com as respectivas orientações para medidas de Raman polarizado. É possível observar a presença de faces na lateral da fibra.

Embora existam alguns trabalhos realizados no CTO, são poucos os trabalhos descritos na literatura para sua fase cúbica à temperatura ambiente. Entretanto, em um destes trabalhos é possível constatar a descrição de estudos ópticos, nos quais os espectros Raman mostraram bandas muito amplas, sugerindo uma possível desordem catiônica, em contraste com os resultados estruturais (CAMARGO *et al.*, 2004). Na Figura 6.18 é possível visualizar o espectro obtido pelos pesquisadores Ferrari *et al.* para uma amostra de CaTa_2O_6 , com os valores correspondentes ao número de onda em cm^{-1} expressos sobre os picos.

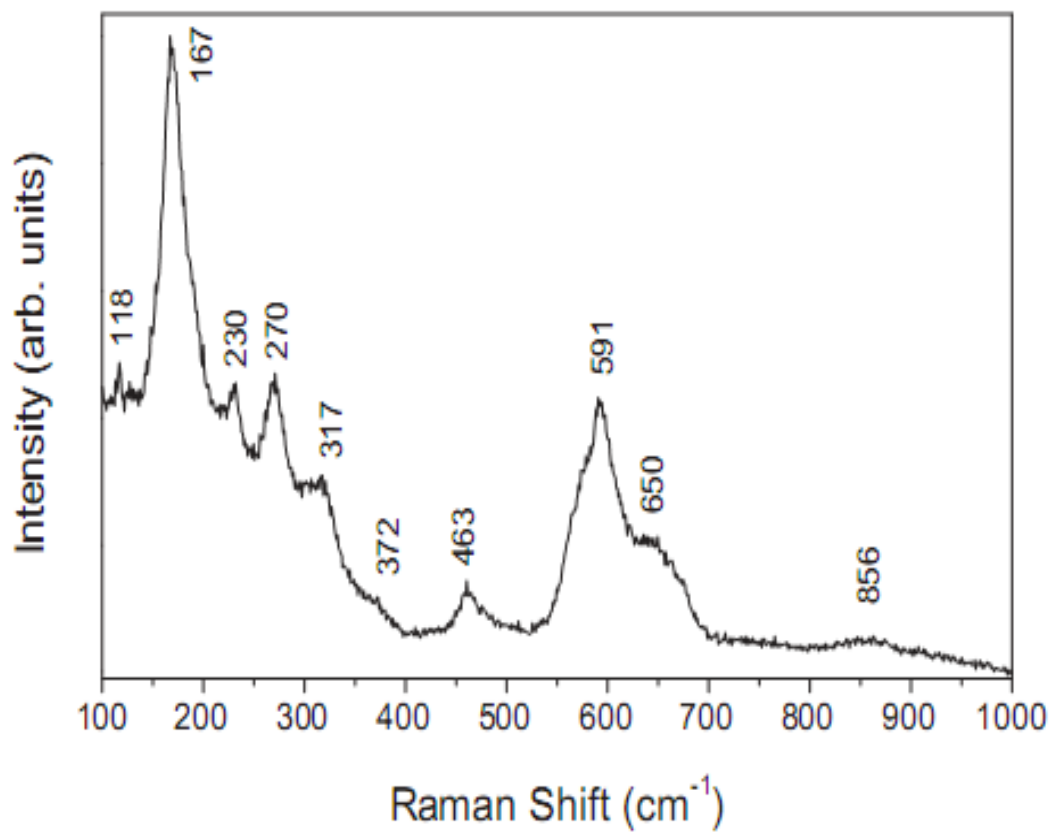


Figura 6.18- Espectro Raman publicado para a amostra de CaTa₂O₆ (FERRARI *et al.*, 2004). Os valores expressos sobre cada um dos picos correspondem ao número de onda em cm⁻¹.

A primeira etapa de nosso trabalho espectroscópico no CaTa₂O₆ consistiu nas medidas de micro Raman polarizado. Utilizou-se para isto um espectrômetro Jobin-Yvon LABRAM-HR equipado com um detector CCD e um microscópio Olympus, com objetiva 50x. A resolução espectral foi de 1 cm⁻¹ e a resolução lateral de 2 microns. As medidas foram realizadas com uma fonte de excitação laser de hélio-neônio, cujo comprimento de onda é de 632,8 nm, além disso utilizou-se filtros e polarizadores para que se pudesse desprezar ou reduzir algumas das linhas indesejáveis.

Para que fosse possível a atribuição dos modos nos espectros Raman foi necessário estabelecer configurações de espalhamento especial, que estivessem de acordo com a simetria cristalina determinada. De acordo com a tabela de caracteres do grupo de pontos de T_h, as representações irredutíveis têm as seguintes funções de base quadráticas: $z^2 + x^2 + y^2$ (para os modos de simetria A_g), $x^2+y^2-2z^2$ e $x^2 - y^2$ (para os E_g), xy , xz e yz (para os F_g).

Em nossos experimentos de Raman polarizado, foram utilizados quatro diferentes geometrias de retro espalhamento, que nos permitiu discriminar completamente os modos ativos da estrutura cúbica de CaTa_2O_6 . Estas quatro configurações diferentes são $z(xx)\bar{z}$, $z(xy)\bar{z}$, $z(dd)\bar{z}$ e $z(dd')\bar{z}$. Esta notação clássica é a estabelecida por Porto para as geometrias de espalhamento em que, por exemplo, $z(xy)\bar{z}$ significa que o feixe de luz incidente se propaga ao longo da direção z e é polarizada ao longo do eixo x do cristal, enquanto a luz coletada está no eixo $-z$, mas foi analisada para a polarização no eixo y.

Uma das etapas deste trabalho consistiu na construção da Tabela 6.7, utilizando para isto, as regras de seleção. Esta tabela nos orientará na determinação de quais modos serão esperados para cada uma das configurações de medida, sendo que a, b e d são elementos do tensor polarizabilidade. De acordo com esta tabela, é possível observar que para a configuração $z(dd')\bar{z}$ são esperados apenas os modos E_g e para a configuração $z(xy)\bar{z}$ são esperados apenas os modos F_{2g} . Entretanto, para as configurações $z(xx)\bar{z}$ são esperados os modos E_g e A_{1g} e, finalmente, para a configuração $z(dd)\bar{z}$ são esperados todos os modos possíveis para este cristal. Além disso, é importante destacar que os modos E_g são mais intensos para a configuração $z(xx)\bar{z}$ do que para $z(dd)\bar{z}$, uma vez que temos $4b^2$ contra $3b^2$ para cada uma das configurações respectivamente.

Tabela 6.7- Nesta tabela estão expressas a intensidades dos modos ativos em Raman nas diferentes configurações de retro espalhamento para a fibra de tantalato de cálcio. As direções indicadas são $z // [001]$; $x // [100]$; $y // [010]$; $d // [110]$ and $d' // [\bar{1}\bar{1}0]$. a, b e d são elementos do tensor de polarizabilidade Raman.

Configuração	Representações Irredutíveis		
	A_{1g}	E_g	F_{2g}
$z(xx)\bar{z}$	a^2	$4b^2$	0
$z(xy)\bar{z}$	0	0	d^2
$z(dd)\bar{z}$	a^2	$3b^2$	d^2
$z(dd')\bar{z}$	0	b^2	0

Os espectros Raman polarizados do cristal CaTa_2O_6 foram coletados nas quatro diferentes configurações de espalhamento escolhidas $z(dd)\bar{z}$, $z(dd')\bar{z}$, $z(xy)\bar{z}$ e $z(xx)\bar{z}$, sendo apresentados nas Figuras 6.19, 6.20, 6.21 e 6.22, respectivamente. Observou-se que os espectros apresentam um grande número de modos Raman de primeira ordem, afastando qualquer possibilidade da estrutura ser classificada como uma perovskita ideal, com deficiência de átomos de Ca (um dos polimorfos cúbicos estáveis deste cristal). Além disso, os efeitos de polarização sobre esses espectros são bastante claros. Estes espectros já foram corrigidos pelo fator de Bose-Einstein e foram ajustados por linhas do tipo Lorentzianas. A fim de facilitar a análise e atribuição dos modos, utilizamos cores diferentes de acordo com as simetrias: o preto para A_{1g} , azul para E_g e vermelha para os modos F_{2g} .

Observando-se os espectros, constatamos a existência de três modos extras que foram vistos nas configurações $z(dd)\bar{z}$ e $z(xx)\bar{z}$ nas posições $194,6 \text{ cm}^{-1}$, $900,9 \text{ cm}^{-1}$ e $948,8 \text{ cm}^{-1}$ e se encontram assinalados na cor marrom (o primeiro desses modos também foi visto em $z(dd')\bar{z}$). Estes são provavelmente modos de infravermelho que foram ativados por alguns defeitos nos espectros Raman.

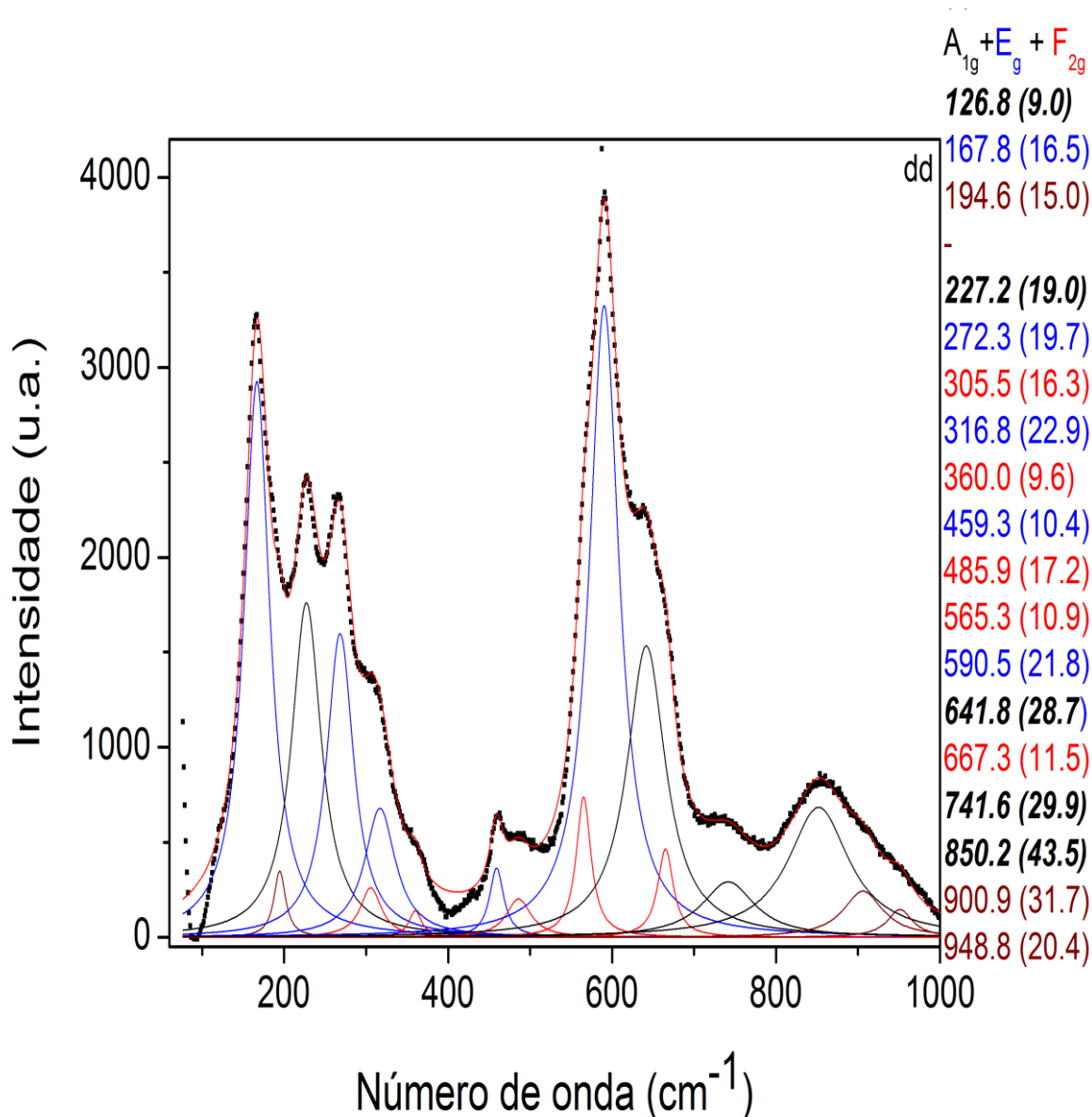


Figura 6.19- Espectro Raman para a fibra de CaTa_2O_6 para a configuração $z(dd)\bar{z}$. De acordo com a teoria de grupos para esta configuração são esperados modos E_g e A_{1g} . As bolinhas correspondem aos dados experimentais e a curva em vermelho corresponde ao ajuste feito pelo Lorentzianas no programa Peak-fit. No lado direito acrescentamos as possíveis atribuições. Para a simetria A_{1g} , utilizamos a cor preta, para simetria E_g a cor azul, para F_{2g} o vermelho, enquanto os picos na cor marrom podem ser atribuídos a defeitos ou vazamentos do infravermelho.

Os modos individuais são apresentados na Tabela 6.8 na qual foi possível estabelecer a atribuição dos modos ativos em Raman descrita para o cristal CaTa_2O_6 . Estes valores foram encontrados a partir de ajustes por meio de Lorentzianas para todas as configurações de dispersão.

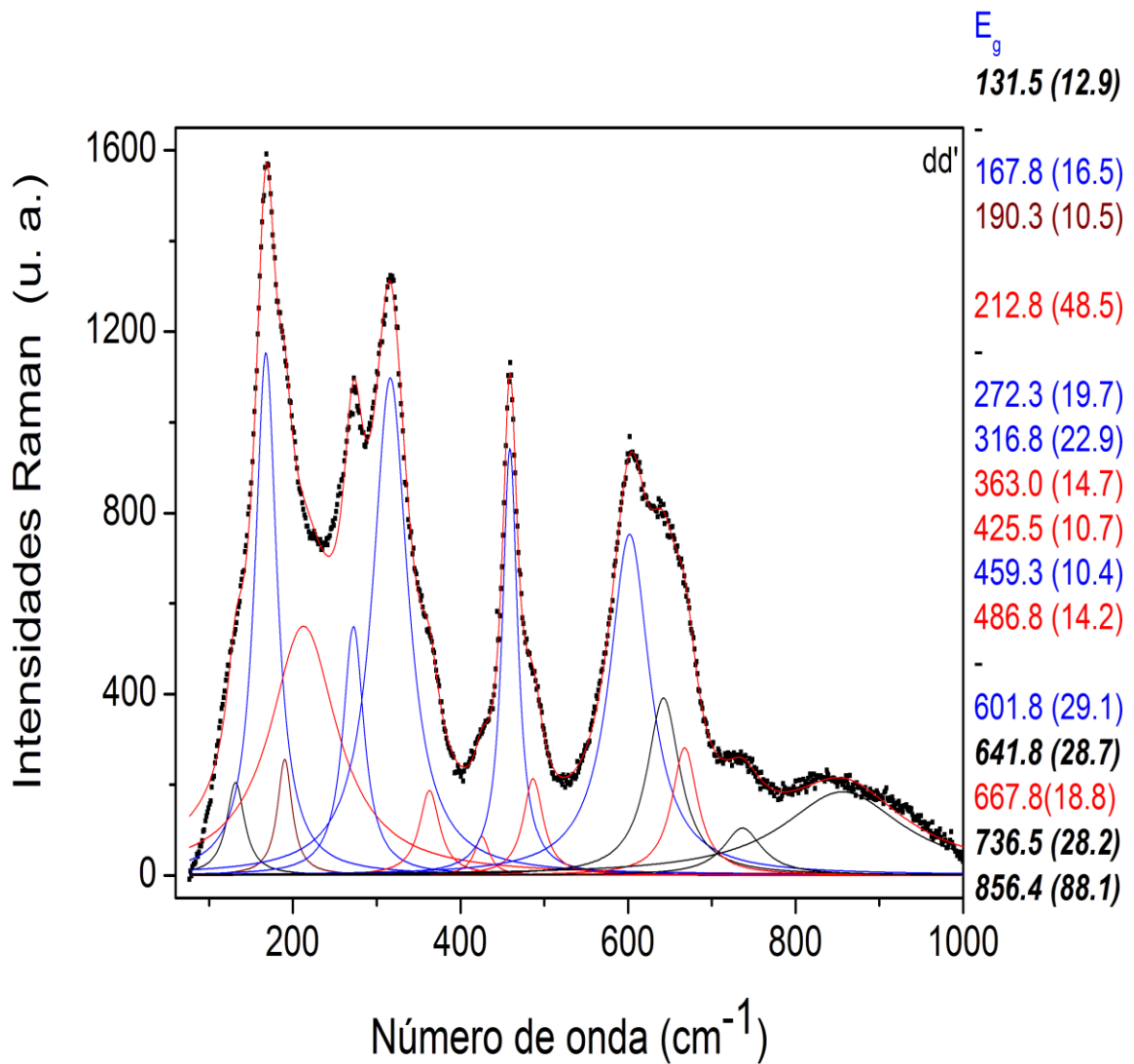


Figura 6.20- Espectro Raman para a fibra de CaTa_2O_6 para a configuração $z(dd')\bar{z}$. As bolinhas correspondem aos dados experimentais e a curva em vermelho corresponde ao ajuste feito pelo Lorentzianas no programa Peak-fit. No lado direito acrescentamos as possíveis atribuições. Para a simetria A_{1g} utilizamos a cor preta, para simetria E_g a cor azul, para F_{2g} o vermelho e os picos na cor marrom podem ser atribuídos a defeitos ou vazamentos do infravermelho.

Os modos Raman apresentados na Tabela 6.8 são relativamente largos conforme podemos observar, fato este atribuído às tensões presentes no cristal durante o rápido processo de cristalização da fibra bem como a defeitos, como, por exemplo, a desordem catiônica.

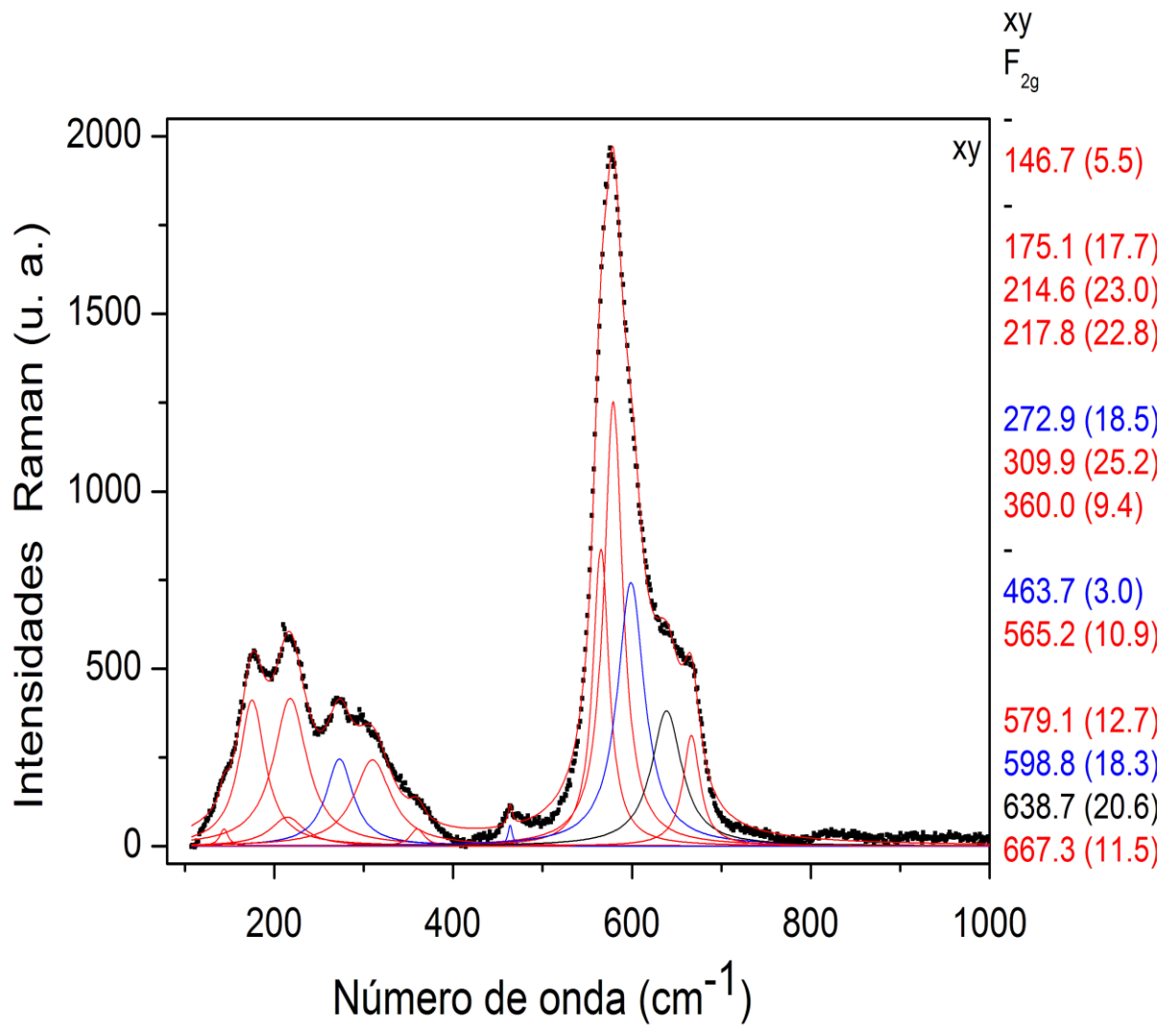


Figura 6.21- Espectro Raman para a fibra de CaTa₂O₆ para a configuração z(xy)z̄. As bolinhas correspondem aos dados experimentais e a curva em vermelho corresponde ao ajuste feito pelo Lorentzianas no programa Peak-fit. No lado direito acrescentamos as possíveis atribuições. Para a simetria A_{1g} utilizamos a cor preta, para simetria E_g a cor azul, para F_{2g} o vermelho e os picos na cor marrom podem ser atribuídos a defeitos ou vazamentos do infravermelho.

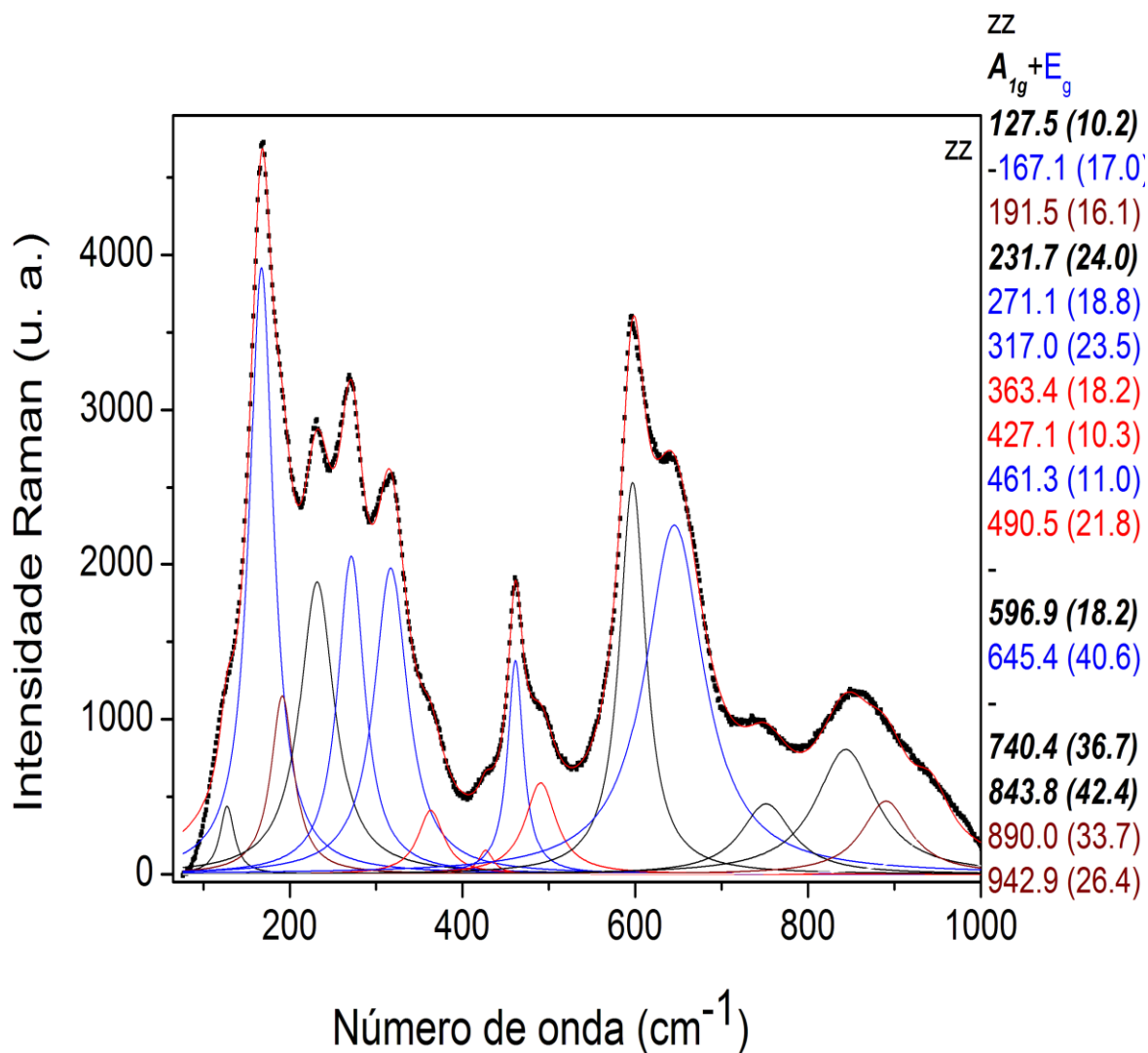


Figura 6.22- Espectro Raman para a fibra de CaTa_2O_6 para a configuração $z(zz)\bar{z}$. As bolinhas correspondem aos dados experimentais e a curva em vermelho corresponde ao ajuste feito pelo Lorentzianas no programa Peak-fit. No lado direito acrescentamos as possíveis atribuições. Para a simetria A_{1g} utilizamos a cor preta, para simetria E_g a cor azul, para F_{2g} o vermelho e os picos na cor marrom podem ser atribuídos a defeitos ou vazamentos do infravermelho.

Tabela 6.8- Nesta tabela estão expressas a posição e a largura (ambas em cm^{-1}) dos modos ativos em Raman para as diferentes atribuições da fibra de tantalato de cálcio.

A_g	E_g	F_{2g}
126.8 (9.0)	167.8 (16.5)	146.7 (5.5)
227.2 (19.0)	272.3 (19.7)	175.1 (17.7)
641.8 (28.7)	316.8 (22.9)	214.6 (23.0)
741.6 (29.9)	459.3 (10.4)	217.8 (22.8)
850.2 (43.5)	601.8 (29.1)	309.9 (25.2)
		360.0 (9.4)
		425.5 (10.7)
		485.9 (17.2)
		565.2 (10.9)
		579.1 (12.7)
		667.3 (11.5)

Finalmente, embora os resultados conclusivos da espectroscopia Raman sejam apresentados nas Tabelas 6.8 e 6.9, é possível fazer uma comparação entre o trabalho realizado por nós com a descrição da literatura para espectros Raman de uma fibra CaTa_2O_6 (FERRARI *et al.*, 2004). Neste trabalho não é descrito qualquer efeito gerado pela polarização, mas foi possível identificar 10 modos de ‘gerade’, sendo cinco E_g , quatro A_{1g} (eles perderam o modo de 741 cm^{-1}) e um F_{2g} (360 cm^{-1}). O fato de que os autores praticamente não encontraram os modos F_{2g} está ligada à geometria arbitrária usada naquele trabalho, o espectro obtido por eles foi apresentado na Figura 6.18.

Assim sendo, podemos argumentar que nosso trabalho foi mais feliz na realização desta tarefa, uma vez que permitiu a identificação de todos os picos observados para os espectros Raman de um cristal cúbico de CaTa_2O_6 . É importante destacar que, apesar das

muitas fugas, todos os 21 modos previstos desta estrutura foram observados e suas simetrias determinadas.

Tabela 6.9- Nesta tabela estão apresentados os resultados comparativos encontrados neste trabalho (fits lorentzianas) e os expressos por Ferrari, para a posição e em parênteses a largura (ambas em cm^{-1}) dos modos ativos em Raman de uma fibra de tantalato de cálcio. Nosso trabalho foi realizado com Raman polarizado e foi permitido estabelecer as atribuições de acordo com as diferentes configurações.

	$z(dd)\bar{z}$	$z(dd')\bar{z}$	$z(xx)\bar{z}$	$z(xy)\bar{z}$	Atribuição	FERRARI*
#	$A_g + E_g + F_g$	E_g	$A_g + E_g$	F_g		
1	126.8 (9.0)	131.5 (12.9)	127.5 (10.2)	-	A_g	118
2	-	-	-	146.7 (5.5)	F_g	-
3	167.8 (16.5)	167.8 (16.5)	167.1 (17.0)	-	E_g	167
4	-	-	-	175.1 (17.7)	F_g	-
-	194.6 (15.0)	190.3 (10.5)	191.5 (16.1)	-	IR(F_u)	
5	-	212.8 (48.5)	-	214.6 (23.0)	F_g	
6	-	-	-	217.8 (22.8)	F_g	-
7	227.2 (19.0)	-	231.7 (24.0)	-	A_g	227
8	272.3 (19.7)	272.3 (19.7)	271.1 (18.8)	272.9 (18.5)	E_g	270
9	305.5 (16.3)	-	-	309.9 (25.2)	F_g	
10	316.8 (22.9)	316.8 (22.9)	317.0 (23.5)	-	E_g	317
11	360.0 (9.6)	363.0 (14.7)	363.4 (18.2)	360.0 (9.4)	F_g	372
12	-	425.5 (10.7)	427.1 (10.3)	-	F_g	-
13	459.3 (10.4)	459.3 (10.4)	461.3 (11.0)	463.7 (3.0)	E_g	463
14	485.9 (17.2)	486.8 (14.2)	490.5 (21.8)	-	F_g	-
15	565.3 (10.9)	-	-	565.2 (10.9)	F_g	-
16	-	-	-	579.1 (12.7)	F_g	
17	590.5 (21.8)	601.8 (29.1)	596.9 (18.2)	598.8 (18.3)	E_g	591
18	641.8 (28.7)	641.8 (28.7)	645.4 (40.6)	638.7 (20.6)	A_g	650
19	667.3 (11.5)	667.8 (18.8)	-	667.3 (11.5)	F_g	-
20	741.6 (29.9)	736.5 (28.2)	740.4 (36.7)	-	A_g	-

21	850.2 (43.5)	856.4 (88.1)	843.8 (42.4)	-	Ag	856
-	900.9 (31.7)	-	890.0 (33.7)	-	IR(F _u)	
-	948.8 (20.4)	-	942.9 (26.4)	-	IR(F _u)	

* FERRARI *et al.*, 2004.

A espectroscopia no infravermelho foi realizada em duas diferentes etapas em uma amostra polida e lixada no plano longitudinal e no transversal dz. As medidas de infravermelho médio (550 a 4000 cm⁻¹) foram realizadas em um espectrômetro com configuração comercial, um espectrômetro por transformada de Fourier (Nicolet Nexus 470), equipado com um microscópio Centaurus (10x) que possuía uma fonte de SiC, um substrato de Ge recoberto por KBr, um detector do tipo HgCdTe refrigerado a nitrogênio líquido e uma grade de polarizadores sobre substrato do tipo ZnSe. Conforme descrevemos anteriormente, para realizarmos as medidas no infravermelho distante (50 a 700 cm⁻¹) foi necessário adaptar o microscópio para receber um detector de infravermelho distante um bolômetro Si refrigerado a He líquido.

Os espectros realizados na região do infravermelho médio foram coletados sob purga de nitrogênio, pela média de 32 varreduras, em regiões de observação de 300 por 300 μm, com uma pré-seleção de resolução espectral igual a 2 cm⁻¹. Na região do infravermelho distante, as medidas foram feitas também sob purga, acumulando 128 varreduras para melhorar a razão sinal/ruído, permitindo-se que houvesse uma boa junção entre as duas regiões espectrais, de tal modo que fosse obtido um único espectro no intervalo de 50 a 4000 cm⁻¹. O feixe de luz incidente utilizado apresentava diâmetro em torno de 350 μm e o polarizador foi uma grade condutora sobre polietileno. Para obter os espectros de referência fez-se uso de um espelho de ouro, em ambos os casos.

Na Figura 6.23 são apresentadas duas medidas realizadas no CaTa₂O₆ obtidas ambas sob purga de nitrogênio, uma medida em que a luz é polarizada na direção z e uma outra medida em que a luz não está polarizada. Pode-se observar que estes espectros são idênticos e confirmam a estrutura cúbica do tantalato de cálcio. Na continuidade deste trabalho optaremos por utilizar o espectro polarizado, uma vez que este espectro apresenta uma melhor relação sinal-ruído.

De acordo a literatura, existem duas fases cúbicas possíveis à temperatura

ambiente para o tantalato de cálcio: uma estrutura cúbica estudada por Tiedemann e Müller-Buschbaum e outra do tipo perovskita ideal, descrita por apresentar vacâncias de átomos de Ca ($\text{Ca}_{0.5}\square_{0.5}\text{TaO}_3$) na qual o grupo espacial é $Pm\bar{3}m$, que de acordo com as regras de seleção possui apenas três modos ativos no infravermelho e nenhum modo de primeira ordem ativo em Raman. Para a primeira estrutura ($Pm\bar{3}$) como mostrado no Capítulo 2, são esperados 16 modos ativos no infravermelho F_u , além das 21 bandas ativas em Raman ($5 A_g$, $5 E_g$ e $11 F_g$).

Assim sendo, do ponto de vista visual, a quantidade de fônons presentes no espectro no infravermelho mostrado na Figura 6.23 (bem maior que três, conforme havíamos descrito anteriormente) é inconsistente com uma estrutura do tipo perovskita ideal, de tal modo que a estrutura para a fase cúbica ordenada pode ser confirmada, e em completo acordo com os resultados obtidos por Raman, mostrados anteriormente.

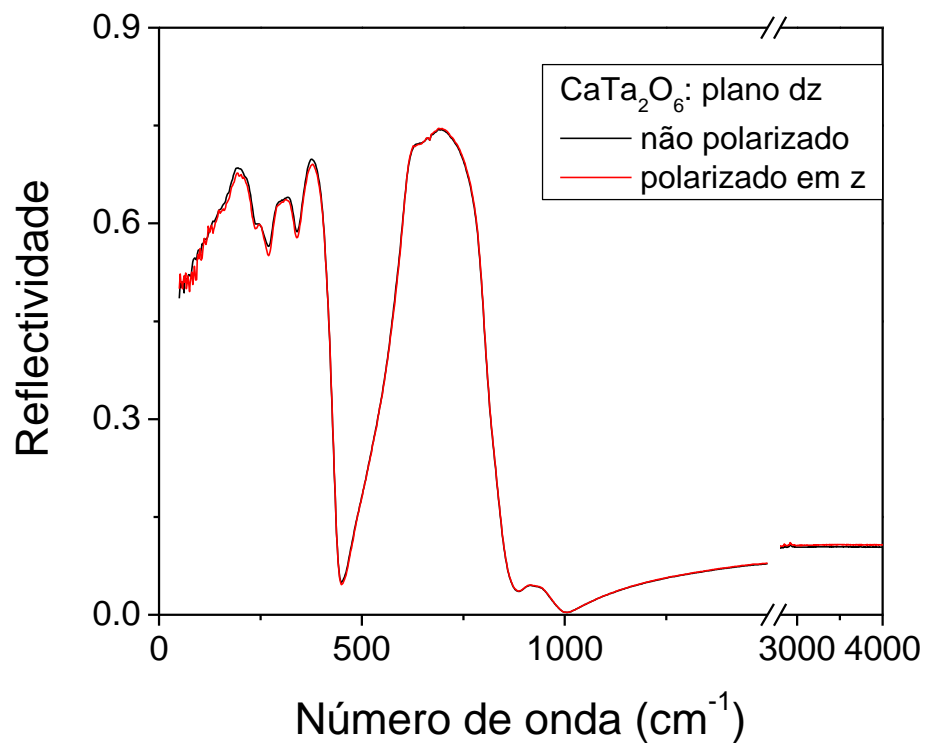


Figura 6.23- Espectro de reflectividade no infravermelho para a fibra de CaTa_2O_6 na superfície dz, sendo que a linha vermelha corresponde ao espectro polarizado na direção z e a linha preta ao espectro não polarizado.

Na Figura 6.24 apresentamos um espectro final de refletividade no infravermelho

para o tantalato de cálcio, obtido pela superposição de espectros despolarizados medidos na região mid e far (na região de 550 até 700 cm^{-1} , na qual fazemos a superposição, temos uma pequena diferença percentual de apenas 2%). O espectro experimental é representado por círculos abertos e a curva contínua representa seu ajuste, feito pelo modelo semi-quântico de quatro parâmetros. Como a incidência da luz nas medidas é quase normal, a refletividade (R) segue a lei de Fresnel, dada pela equação 6.1 e a função dielétrica, como descrevemos anteriormente, pode ser descrita em termos das posições (Ω) e dos amortecimentos (γ) dos modos longitudinais e transversais expresso pela equação 6.2, onde a soma é feita por todos os modos polares N .

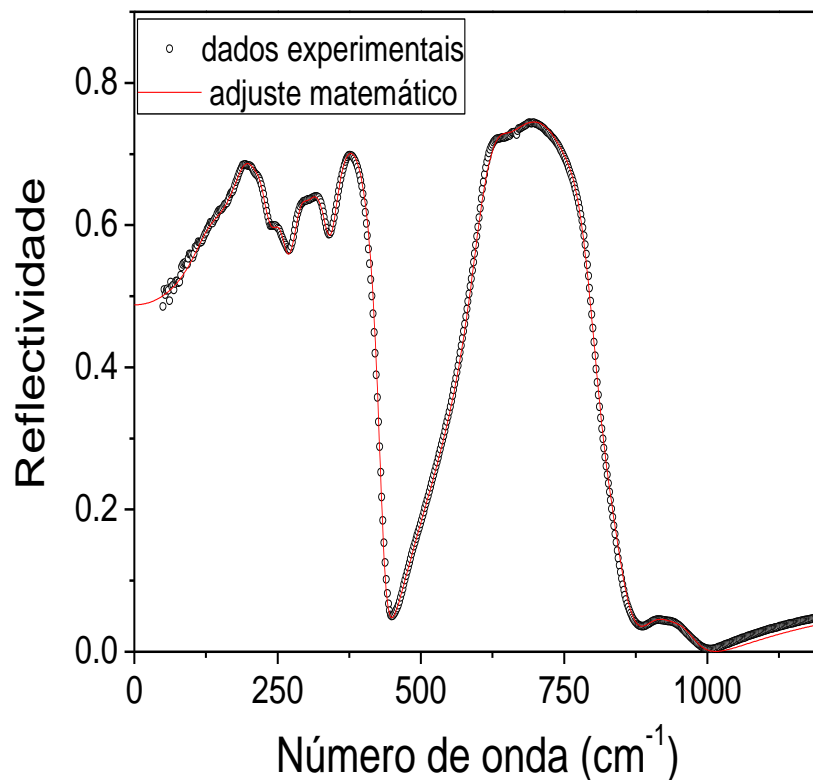


Figura 6.24- Espectro de reflectividade no infravermelho para a fibra de CaTa_2O_6 . As bolinhas correspondem aos dados experimentais e a curva em vermelho corresponde ao ajuste feito pelo modelo semi-quântico de quatro parâmetros.

Tabela 6.10- Nesta tabela estão expressas as posições e suas respectivas larguras obtidas através do ajuste do método semi-quântico de quatro parâmetros para os espectros no infravermelho na fibra de tantalato de cálcio.

Mode	$\Omega_{j, \text{TO}}$	$\gamma_{j, \text{TO}}$	$\Omega_{j, \text{LO}}$	$\gamma_{j, \text{LO}}$	$\Delta\epsilon_j$	$10^6 \tan \delta_j/\omega$
1	135.0	67.0	145.0	93.5	6.70481	776.80
2	190.0	55.9	215.5	39.5	11.35830	554.29
3	217.2	32.5	231.0	48.0	0.31791	6.90
4	252.8	41.0	264.0	35.0	1.59107	32.17
5	288.5	38.0	296.0	35.5	2.62522	37.77
6	301.0	62.0	339.8	36.0	1.78534	38.50
7	349.0	37.5	434.7	25.0	0.73388	7.12
8	600.0	49.0	646.0	59.0	2.41680	10.37
9	647.0	65.0	753.8	69.5	0.04340	0.21
10	755.0	67.5	811.0	67.0	0.00662	0.02
11	831.0	105.0	852.0	58.0	0.02446	0.12
12	902.0	73.5	917.0	80.0	0.03975	0.11
13	955.0	100.0	976.0	70.0	0.04346	0.15
16 F _{1u} : $\epsilon_\infty = 4.04$; $\epsilon_0 = 31.7$; $Q_u \times f = 20.5$ THz					$\Sigma \tan \delta_j/\omega = 1466 \times 10^{-6}$	

Como dissemos anteriormente, 16 modos ativos em infravermelho são esperados pela teoria de grupos para esta estrutura. Foi possível encontrar 13 modos de vibração cujas características estão listadas na Tabela 6.10. Além disso, este ajuste nos permitiu obter as funções óticas relevantes, também conhecidas como funções dielétricas, em todo o intervalo de medidas. Na Tabela 6.10 estão também expressos a contribuição eletrônica (ϵ_∞), a força dielétrica ($\Delta\epsilon_j$) e as perdas ($\tan \delta_j$).

As funções dielétricas extraídas do ajuste do modelo semi-quântico de quatro parâmetros estão expressas na Figura 6.25, onde se pode visualizar as partes real e imaginária da função dielétrica e a parte imaginária da constante dielétrica recíproca. Os ramos LO e TO para cada modo polar correspondem aos pólos e zeros da parte real da

constante dielétrica $\text{Re}(\varepsilon)$. A posição e a largura dos fônons podem ser determinadas com precisão a partir dos picos dos gráficos da parte imaginária da função dielétrica e da parte imaginária da constante dielétrica recíproca.

Através das informações descritas na Tabela 6.10, é possível descrever a resposta dielétrica do sistema na região de microondas extraída da espectroscopia no infravermelho, uma vez que as propriedades dielétricas intrínsecas de um material isolante centro-simétrico na frequência de microondas são inteiramente descritas pelos fônons característicos da estrutura.

É importante salientar que a ausência de três modos que não foram encontrados no espectro de infravermelho pode estar associada à grande largura de alguns picos. Se observarmos os valores descritos na Tabela 6.10 veremos que todos os modos descritos apresentam grandes constantes de amortecimento. Podemos verificar que 95% da medida de ε_r e da perda ($\tan \delta_j$) pode ser obtida pelos picos de número 1,2,4,5,6 e 8. Assim, a ausência dos três modos que não encontramos na contribuição dielétrica é fraca ou pode estar mascarada pela presença dos outros modos mais fortes e sua contribuição pode ser desprezada nos cálculos. O índice de refração do cristal pode ser determinado através do valor de ε_∞ ($\varepsilon_\infty = n^2$) igual a 2,01 que é comparável ao valor que encontramos para o niobato de cálcio (entre 1,97 e 2,22).

A partir da análise dos espectros no infravermelho foi possível obter nossos dados da constante dielétrica intrínseca e do fator de qualidade, $\varepsilon_r = 31,7$ e $Q_u \times f = 20,5$ THz, extrapolados para a região de microondas. Comparando-os aos dados obtidos para uma cerâmica ortorrômbica $\varepsilon_r = 28,3$ e $Q_u \times f = 30,8$ THz (KAN, A. e OGAWA H., 2008), podemos considerar que tanto a constante dielétrica mais elevada quanto o fator de qualidade (mais baixo que o descrito na literatura) são adequados para aplicações de microondas. Se compararmos os valores do fator de qualidade encontrado para o CaTa_2O_6 com a estrutura ortorrômbica do niobato de cálcio (CaNb_2O_6), observaremos que os valores para o tantalato são relativamente baixos.

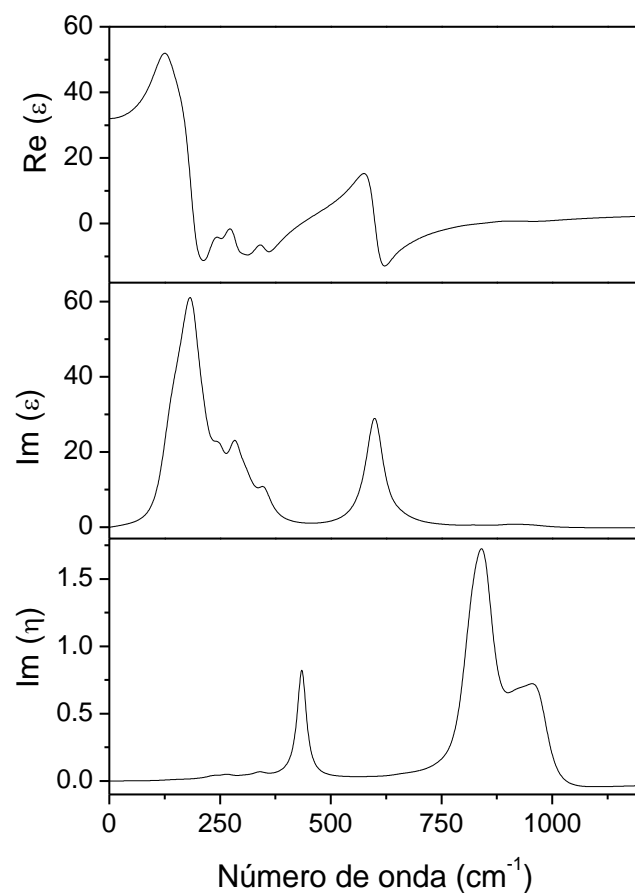


Figura 6.25- Partes real e imaginária da constante dielétrica (ϵ) e imaginária da função dielétrica recíproca (η). Estas funções ópticas foram obtidas através do espectro experimental de refletividade na região de infravermelho da amostra CaTa_2O_6 pelo modelo semi-quântico de quatro parâmetros.

Finalmente, cabe ressaltar que, nosso objetivo no presente trabalho foi alcançado ao apresentar o conjunto fônons que caracterizam os nossos monocristais cúbicos de CaTa_2O_6 e através destes resultados discutir a ordem cristalina do tantalato de cálcio, bem como a contribuição destes fônons às respostas ópticas e dielétricas do sistema. Embora os fônons apresentem grandes constantes de amortecimento, este fato não compromete as possíveis aplicações ópticas destas fibras em lasers compactos. Por outro lado, a resposta dielétrica nos parece ser bastante adequada para aplicações de microondas.

Capítulo 7

Conclusão final e perspectivas

Este trabalho de Doutorado foi de extrema importância tanto do ponto de vista pessoal quanto para minha vivência científica, porque me permitiu retornar à UFMG e concluir minha formação depois de decorridos 10 anos. Também permitiu um grande aprendizado ao manipular um problema de modo analítico com a excelente orientação do professor Roberto Luiz Moreira e com auxílio de co-orientação do professor Anderson Dias da UFOP. Sem eles este trabalho não teria sido concluído.

Além disso, apresentou algumas vezes resultados inéditos tanto para a cerâmica quanto para as fibras, que foram publicados em artigos científicos. Possibilitou conhecer e trabalhar com o conjunto de técnicas fascinantes e versáteis, que são as espectroscopias Raman e de Infravermelho, visando a determinação das características dos fônons ópticos para os tantalatos de sódio e de cálcio e para o niobato de cálcio. Estes estudos vêm nos propiciar um entendimento mais claro para estes sistemas abordados além da descrição das suas potenciais aplicações em sistemas de telecomunicações. Nos parágrafos escritos a seguir, traçamos a descrição resumida das etapas que realizamos.

Inicialmente, realizamos um estudo teórico sobre teoria de grupos e suas aplicações nas espectroscopias Raman e no Infravermelho. Para os materiais estudados conseguimos, utilizando a tabela de Porto, determinar os modos ativos em cada técnica espectroscópica. No caso do Tantalato de sódio, os cálculos foram feitos para diferentes estruturas, porque este material apresentava transições de fase e estruturais com a temperatura, as quais nos propusemos estudar. Para estes estudos, foi necessário construir

um aparato experimental para realização das medidas de Raman (micro-forno com janela ótica que pudesse ser utilizado no microscópio do espectrômetro).

A seguir, realizamos a síntese do Tantalato de sódio, que foi verificada pela difratometria de raios X. A caracterização desta cerâmica foi feita por espectroscopia Raman tanto à temperatura ambiente quanto a diferentes temperaturas. Foi possível observar experimentalmente 21 bandas das 24 bandas previstas para os espectros Raman a temperatura ambiente, sendo que procuramos identificar os grupos vibracionais correspondentes às ligações existentes entre átomos constituintes da estrutura. Estes espectros foram ajustados pelo programa peak-fit, utilizando para isto lorentzianas, que permitiu encontrar a posição do número de onda e a largura correspondente a cada pico. Encontramos seis bandas na região de 60 a 240 cm^{-1} que correspondem a translações dos átomos de sódio; no intervalo de frequência de 240 a 400 cm^{-1} existem três picos, que se referem aos modos de ‘bending’ do TaO_6 . Na região entre 400 a 520 cm^{-1} foram encontrados seis picos que corresponderiam às rotações ou inclinações dos octaedros (‘tilting’) e, finalmente, os seis modos de frequência mais elevada corresponderiam a estiramentos dos octaedros.

O tantalato de sódio, que possui estrutura ortorrômbica $Pbnm$ à temperatura ambiente, apresentou uma nova estrutura também ortorrômbica do tipo $Cmcm$ à temperatura de 540°C, acompanhada de uma redução de 21 para 15 bandas observadas. Esta redução não foi prevista pelos nossos cálculos de teoria grupo para os espectros Raman, que deveria a princípio permanecer em 24. Além disso, algumas bandas ligadas a inclinações e estiramento de octaedros desapareceram, enquanto aquelas ligadas às deformações dos octaedros e translações dos cátions Na^+ permaneceram. Isto ocorre porque as últimas vibrações são mais efetivas para produzir variações na polarizabilidade Raman.

Aumentando-se novamente a temperatura para 600°C, ocorreu novamente uma redução de bandas, para 5 bandas, em bom acordo com as 4 bandas previstas por teoria grupos para esta nova simetria tetragonal ($P4/mbm$) uma vez que a quinta banda deve corresponder a um modo de segunda ordem. Finalmente, à temperatura 620°C, a estrutura passou a ser cúbica e o grupo espacial $Pm\bar{3}m$. Neste caso não observamos a presença de bandas de 1ª ordem, fato este que pode ser previsto pelos nossos cálculos de teoria grupos

e esperado para uma estrutura perovskita cúbica ideal. Todos os espectros foram ajustados por Lorentzianas, o que permitiu determinar a posição e a largura de cada pico.

Utilizando o espelho rugoso (fina camada de ouro depositada em um dos lados da cerâmica) foi possível obter um espectro de refletividade no infravermelho do NaTaO_3 . Ajustá-lo com o método baseado no modelo semi-quântico dos quatro parâmetros, utilizando-se para isto um programa de ajuste desenvolvido na Universidade de Orleans, França. Através do ajuste do espectro experimental, foi possível obter as principais funções ópticas para o NaTaO_3 na região do infravermelho, ou seja, partes real e imaginária da “constante” dielétrica e parte imaginária da função dielétrica recíproca. Neste espectro, obteve-se também um ajuste com 9 fônons, sendo que eram esperados 25 modos ativos no infravermelho pela teoria de grupos.

Acreditamos que os modos encontrados apresentam degenerescência acidental, demonstrada por suas larguras muito elevadas. Foi possível obter as funções dielétricas e o fator de qualidade para esta cerâmica, $\epsilon_r = 52.2$ e $Q_u \times f = 10.9$ THz. De acordo com estes valores, o tantalato de sódio pode ser um material adequado para aplicações em comunicações na região de microondas (valores adequados são ϵ_r entre 20 e 100, $Q_u \times f$ acima de 10 THz).

Na etapa seguinte, foram analisadas e caracterizadas duas diferentes fibras: o Tantalato de cálcio e o niobato de cálcio. Estas fibras foram obtidas por crescimento por fusão a laser. Elas apresentavam dimensões muito pequenas (aproximadamente 0,4 mm de diâmetro médio por 0,5 a 20 mm de comprimento), de modo que as medidas espectroscópicas no infravermelho e Raman foram feitas sob microscópio. Para isto foi necessário desenvolver um aparato que viabilizasse a aquisição dos espectros no infravermelho. Os espectros na região do infravermelho distante ($5-70 \text{ cm}^{-1}$) foram obtidos adaptando-se o microscópio Centaurus para receber o bolômetro e usando um divisor de feixe de Si. A entrada externa traseira do aparelho foi usada para receber o sinal de saída do bolômetro. A importância deste trabalho está associada tanto no desenvolvimento desta instrumentação, necessária para obter os espectros no infravermelho de fibras tão pequenas, quanto na determinação dos fônons óticos que formam um conjunto de resultados inéditos para estes materiais.

O niobato de cálcio apresenta estrutura ortorrômbica cujo grupo espacial é $Pbcn$. Inicialmente, realizamos a orientação da fibra por difratometria de raios X, através da

qual foi possível a verificação do grupo espacial, a orientação cristalográfica e a determinação dos parâmetros de rede. Constatamos que as fibras não apresentavam fase secundária, nem impurezas e estavam livres de rachaduras e fraturas. Verificou-se uma forma elíptica na seção transversal, onde c e b correspondiam aos eixos principais da elipse, sendo c o eixo maior da elipse e b o eixo menor; o eixo longitudinal corresponde à direção de crescimento, é o eixo cristalográfico a (na verdade, existe um pequeno ângulo, menor que 5° , com este eixo a).

Embora na literatura já exista um relato de espectros Raman nesta fibra, as medidas reportadas foram obtidas por espalhamento a 90° e nem todas as geometrias foram exploradas. Nossas medidas Raman no CaNb_2O_6 foram realizadas em diferentes direções de polarização da luz incidente e do feixe de luz espalhado. Os modos A_g foram obtidos numa configuração paralela (XX , YY ou ZZ) e correspondem às vibrações totalmente simétricas da estrutura. Nos espectros, observamos 12 modos A_g de 13 previstos. Algumas bandas extras foram observadas e identificadas como fugas de modos Raman de simetria B_g .

Os modos ativos por configurações cruzadas são do tipo B_g : para direção XY encontramos os modos B_{1g} , para a direção ZX encontramos os modos B_{2g} e para a direção YZ encontramos os modos B_{3g} . Observamos também alguns vazamentos de outras simetrias nestes espectros. Finalmente, fomos capazes de determinar 48 modos ativos nos espectros Raman dos 54 esperados, o que corresponde a 12 modos para cada representação irredutível. Embora tenha havido vazamentos expressivos de modos A_g nas medidas de polarização cruzadas e de modos B_g nas medidas de polarização paralelas, todas as fugas observadas nos espectros Raman foram de modos ‘gerade’.

Na espectroscopia no infravermelho nós obtivemos 34 modos dos 38 previstos pela teoria de grupo para esta estrutura. As medidas no infravermelho médio e distante realizadas na fibra CaNb_2O_6 foram feitas com o campo elétrico de luz (E) paralelo aos três eixos cristalográficos da estrutura ortorrômbica. Foi possível identificar todos os modos previstos para simetria B_{2u} ; faltou encontrar um único modo para simetria B_{3u} e faltaram três para a simetria B_{1u} . Além disso, nós não identificamos qualquer efeito de vazamento de polarização cruzada nos espectros de infravermelho, excetuando-se a presença de ‘dips’. E finalmente, as regras de seleção foram obedecidas, uma vez que não houve modo ‘gerade’ nos espectros no infravermelho, assim como também não houve

também nenhum modo ‘ungerade’ nos espectros Raman. Estes dados confirmaram a boa qualidade da fibra. Obtivemos os valores da constante dielétrica de $\epsilon_r = 18,2$ e o fator de qualidade $\langle Q_u \times f \rangle$ de 185 THz. Este alto fator de qualidade assegura a potencial aplicação do CNO em circuitos de microondas e dispositivos ópticos compactos, como, por exemplo, em lasers.

Finalmente, para o tantalato de cálcio (CaTa_2O_6) foi possível confirmar a estrutura, a orientação cristalográfica, a identificação do grupo espacial e a determinação dos parâmetros de rede por difratometria de raios X. A simetria é cúbica e se enquadra no grupo espacial $Pm\bar{3}$, apresentando parâmetro de rede $a = 7,745 \text{ \AA}$. Calculamos, utilizando o método de Rousseau et al. os modos ativos em Raman e infravermelho, que puderam ser verificados experimentalmente. Realizamos, nas fibras de CaTa_2O_6 , medidas espectroscópicas de micro Raman polarizado e infravermelho, através das quais fomos capazes de determinar um conjunto bastante completo dos fônons ópticos, à temperatura ambiente.

Os espectros Raman foram feitos em quatro diferentes configurações ($z(xx)\bar{z}$, $z(xy)\bar{z}$, $z(dd)\bar{z}$ e $z(dd')\bar{z}$), que permitiram a atribuição dos modos e suas representações irreduzíveis correspondentes. Determinamos todos os 21 modos Raman previstos pela teoria de grupo. Os modos Raman são relativamente largos, devido às tensões residuais no cristal geradas durante o rápido processo de cristalização da fibra e a defeitos, principalmente a desordem catiônica.

Dos espectros no infravermelho obtivemos treze dos dezesseis modos previstos para o CaTa_2O_6 cúbico ordenado. O ajuste foi feito pelo modelo semi-quântico de quatro parâmetros. Em geral, os fônons obtidos apresentaram grandes constantes de amortecimento, que não comprometem as aplicações ópticas em lasers compactos projetados. Obtivemos a constante dielétrica intrínseca e o fator de qualidade, $\epsilon_r = 31,7$ e $Q_u \times f = 20,5 \text{ THz}$, assegurando, deste modo, a adequação deste material para aplicações de microondas.

Finalmente, dentre as perspectivas que se abrem, a partir deste trabalho, seria interessante realizar no tantalato de sódio, tantalato de cálcio ou no niobato de cálcio, estudos com a variação da temperatura no infravermelho, uma vez que foi adquirido um

micro-forno com janela ótica, que atinge 1600°C, procurando investigar novas transições de fase, como aquelas observadas em Raman.

De fato, é possível obter, através da espectroscopia no infravermelho, importantes informações experimentais no estudo de transições de fase estruturais no que diz respeito à simetria, além dos mecanismos de transição de fase, especialmente quando estas transições são ferrodistorivas e, portanto, podem envolver modos polares no centro da zona de Brillouin (modos soft).

Apêndice 1

Cavidades ressonantes, telecomunicações e as fibras ópticas

Historicamente, desde que homem começou a viver em sociedade e sentiu a necessidade de se comunicar a longas distâncias com seus semelhantes desenvolveu alternativas e formulou métodos, maneiras e formas para se expressar. Uma dessas primeiras alternativas foi o sinal de fumaça. Este era um meio de transmissão de informações para longas distâncias, no qual a mensagem enviada variava conforme o padrão emergente do fogo. Neste sistema era necessário que tanto o transmissor quanto o receptor aprendessem e desenvolvessem um método de codificação comum a ambos. Entretanto existiam falhas, a taxa de transferência de informação era baixa, o alcance da transmissão limitado e a probabilidade de erro era grande.

O advento do eletromagnetismo no século XIX possibilitou o progresso das telecomunicações nos séculos subsequentes, constituindo um dos esteios para tal desenvolvimento, podendo ser atribuído a vários pesquisadores, dentre eles: Michael Faraday, André-Marie Ampère, Nikola Tesla, Ernst Werner Von Siemens, Thomas Alva Edison e principalmente a James Clerck Maxwell, que formulou suas leis básicas, como as conhecemos atualmente.

As leis do eletromagnetismo (equações de Maxwell) são expressas por quatro equações diferenciais; sendo que a lei de Ampère- Maxwell traduz que uma variação de intensidade de campo elétrico no espaço livre provoca uma circulação de campo magnético. Já a lei de Faraday estabelece que uma variação do campo magnético no tempo induz um campo elétrico no espaço livre, cujas linhas de campo apresentam comportamento circular e envolvem as linhas de campo magnético. Além disso, as outras duas equações de Maxwell estabelecem a não existência no espaço livre de concentrações

de carga elétrica e magnética a partir das quais o fluxo elétrico ou magnético possam divergir. Esta interação dos campos elétrico e magnético no espaço e no tempo, descrita pelas leis de Maxwell, é que geram as ondas eletromagnéticas.

Em 1880, Alexander Graham Bell inventou um sistema de comunicação óptica, o fotofone. ‘Neste sistema a luz é refletida por um espelho fino, cuja posição é modulada pela voz. Dessa forma a posição do espelho modula a luz em intensidade que incide sobre uma célula de selênio, convertendo a luz em corrente elétrica. Um receptor telefônico completa o sistema’ (AMAZONAS, 2005). Este equipamento não obteve sucesso.

Em 1887, Heinrich Hertz apresentou a comprovação experimental da teoria de Maxwell, produzindo ondas de rádio. A invenção do rádio trouxe inúmeros incentivos para pesquisas e desenvolvimento de tecnologia para comunicações a longas distâncias e em espaços abertos. A histórica experiência de Marconi marca esta descoberta. Este realizou, em 1901, as primeiras transmissões de ondas eletromagnéticas de baixa frequência entre o País de Gales e o Canadá, com um transmissor de 15 kW a 820 kHz (RIBEIRO, J. 2008).

As primeiras transmissões de informações a longas distâncias necessitavam de um meio material, que basicamente era constituído por um transmissor que convertia estas informações em sinais elétricos guiados até a extremidade de um receptor, no qual se fazia a interpretação da mensagem, tanto o transmissor quanto o receptor eram fixos. Mas foi nas duas últimas décadas do século XX, que os estudos relacionados a sistemas móveis de comunicação sofreram grandes investimentos com a implementação de satélites de comunicações, com o avanço na eletrônica, com a criação e o aperfeiçoamento das técnicas de multiplexagem, que possibilitaram a utilização de portadoras com frequências cada vez mais elevadas, garantindo um aumento significativo na quantidade de mensagens simultaneamente enviadas por uma única portadora (RIBEIRO, J. 2008).

As transmissões não guiadas utilizam as ondas eletromagnéticas como meio de transmissão de informações. Podendo ser utilizadas tanto ondas de transmissão de baixa frequência e elevados comprimentos de ondas, como, por exemplo, aquelas aplicadas em sistemas de comunicação marítima, quanto ondas de comprimento de onda da ordem microns utilizadas em sistemas de telefonia móvel. Em 1960, a invenção do laser foi um fato marcante, uma vez que este pode ser usado como uma fonte eficiente portadora de informação. Entretanto, ainda não existiam fibras ópticas, embora existissem algumas

pesquisas em fibras de vidro, mas estas fibras apresentavam atenuação muito elevada (da ordem de 10^4 dB/Km). Mas foi apenas em 1970 que a Corning Glass apresentou uma fibra com perdas aceitáveis (da ordem de 17 dB/Km) (AMAZONAS, 2005).

Atualmente, o sistema de comunicação tem evoluído significativamente e projetar um conjunto de informações com alcance de 200 Km a uma taxa de 2,5 Gbps é um fato corriqueiro. Dois fatores são de extrema importância quando estamos descrevendo as redes de comunicação: um deles está relacionado à quantidade de informações que se deseja enviar e o outro à frequência de operação. A faixa de comprimentos de ondas de maior interesse para as comunicações ópticas varia de 0,2 a 2,0 μm , que abrange da região do espectro eletromagnético do UV, o visível e o infravermelho. É importante lembrar que os aparelhos de telecomunicação utilizados nos dias de hoje, tais como rádios, televisores e aparelhos celulares utilizam sinais eletromagnéticos que oscilam numa frequência bem definida.

E finalmente, a busca crescente de desenvolvimento que visa à modernização da rede de telecomunicações tem sido o objetivo de muitos estudos, que envolvem redes de fibra óptica de elevada capacidade e com pequenas atenuações, aplicações de novos componentes e conhecimento científico que possibilite a expressiva expansão da rede óptica, o crescimento da telefonia móvel com sua popularização, sistemas terrestres de comunicações por microondas, sistemas de radiodifusão de frequência modulada, sistemas de televisão de alta qualidade, aperfeiçoamento de radares de navios e aeronaves, etc.

Princípio básico das telecomunicações

Um exemplo simples de circuito para oscilações elétricas é composto por um capacitor conectado a um indutor, denominado circuito LC. Consideramos que uma quantidade de carga seja fornecida ao sistema, como, por exemplo, para carregar o capacitor (C), e em seguida, o sistema (circuito LC) volte a ser isolado. A energia que foi

utilizada pode ser armazenada na forma de energia elétrica no capacitor $U = \frac{CV^2}{2}$, onde V é a tensão instantânea no mesmo, ou a magnética na indutância (L) $U = \frac{Li^2}{2}$, i é a corrente instantânea no circuito.

Assim sendo o indutor fornece um caminho condutor para a descarga do capacitor. Entretanto, todo indutor resiste à variação de sua corrente. Esta corrente não cessa quando a carga do capacitor passa a ser zero. Deste modo, a corrente flui até que seja possível carregar o capacitor com uma polarização oposta. Conseqüentemente, o fato de que o capacitor possa ser carregado de uma maneira e depois de outra, faz com que as cargas e as correntes oscilem. Deste modo, podemos escrever a equação: $L \frac{di}{dt} + \frac{1}{C} \int I dt = 0$, ou

$$L \frac{d^2 I}{dt^2} + \frac{1}{C} I = 0 . \quad (\text{eq. A1})$$

Esta equação é similar à do movimento de uma massa (m) presa a uma mola de constante elástica (K)

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + \frac{K}{m} x = 0 . \quad (\text{eq. A2})$$

Esta é a equação do movimento harmônico simples, onde a frequência angular pode ser expressa por $\omega = \sqrt{\frac{K}{m}} = \sqrt{\frac{1}{LC}}$ e cujas soluções são:

$I(t) = I_0 \cos \omega t$ ou $x(t) = x_0 \cos \omega t$ para as duas equações de segunda ordem descritas acima.

Assim sendo, todo circuito LC é um oscilador elétrico, que tende a responder apenas à sua frequência de oscilação natural $\omega = \sqrt{\frac{1}{LC}}$. Deste modo, surge o conceito de ressonância que é o pilar das telecomunicações. Sabe-se que um oscilador se encontra em ressonância quando a frequência com que ele é obrigado a oscilar coincide com a frequência natural do sistema.

Basicamente, o circuito de entrada de rádios, televisores e telefones celulares é um circuito LC acionado pelo sinal captado por uma antena. Esse sinal consiste da superposição de inúmeras ondas senoidais de diferentes frequências, que são transmitidas por diferentes transmissores. Entretanto, o circuito responde a apenas um sinal de

frequência igual à frequência natural do circuito. Esse sinal gera uma corrente que é amplificada e decodificada tornando-se a saída de áudio ou imagem dos receptores.

Deste modo, quando giramos o seletor de canais de um rádio ou tv estamos variando a capacitância de um capacitor variável, e variando-se, assim, a frequência de ressonância até que seja possível captar e sintonizar uma estação ou canal diferente. De modo análogo, este também é o funcionamento do telefone celular.

Um circuito RLC, ou seja, um circuito que possui um resistor, um indutor e um capacitor todos conectados em série constitui também um circuito ressonante. A inserção do resistor assegura apenas um amortecimento ao sistema, e representa os sistemas (receptores) reais. E deste modo, podemos analisar o movimento de um circuito RLC como um movimento de um oscilador harmônico forçado e com amortecimento, conforme analisamos no capítulo 4.

Cavidades ressonantes

Circuitos ressonantes são muito utilizados em equipamentos eletrônicos, como por exemplo, elementos de sintonia, filtros, osciladores, etc. Para frequências baixas (rádio-frequências) pode-se utilizar uma associação de capacitores e indutores, conforme descrevemos anteriormente. Entretanto, para altas frequências (micro-ondas) começam a aparecer problemas relativos ao crescimento das perdas, efeitos de elementos parasitas associados às conexões, à irradiação de parte da energia em certas linhas, etc.

Deste modo, o que se deseja é uma forma de armazenar, na ressonância, a energia eletromagnética em sua maior parte, condição esta que é obtida a partir da formação de uma onda estacionária em um trecho de um guia de ondas, geralmente curto-circuitado nas extremidades (seria possível deixar o guia em aberto, mas isto levaria à perda de potência por irradiação). Este tipo de estrutura é denominada cavidade ressonante, ou ressonadores de microondas.

A comunicação por microondas tornou-se relevante a partir da década de 1950, com início da eletrônica baseada em dispositivos do estado sólido (WALKER A., 1983). Além disso, a utilização de frequência de microondas nas aplicações de telecomunicações permitiu o desafogamento da parte inferior do espectro eletromagnético, o aumento na quantidade de informações simultâneas por uma mesma portadora, e comunicações ponto a ponto mais eficientes com a utilização de antenas de microondas. Outras vantagens foram a capacidade de transmissão de sinais que ocupam grandes larguras de faixa, a elevada confiabilidade e rapidez do sistema, a possibilidade de integração de sistemas de conexão entre computadores distantes, a facilidade de instalação e custos compensadores (RIBEIRO, J. 2008).

Quando estamos na região do espectro eletromagnético correspondente às microondas, ou seja, para comprimentos de ondas abaixo de 1 metro, os elementos de um circuito dificilmente são adequados para as aplicações práticas e os circuitos RLC são substituídos por cavidades ressonantes, conforme descrevemos anteriormente. Assim sendo é necessário que a região do circuito seja completamente blindada e que o caminho da corrente elétrica seja feito em áreas tão grandes quanto possível.

Em circuitos LC quando usados em baixa frequência, os comprimentos de onda são muito maiores que as dimensões físicas do circuito. Neste tipo de circuito as grandezas importantes são a corrente e a tensão nos elementos deste circuito. Já para as cavidades ressonantes, que são usadas em altas frequências, os comprimentos de onda envolvidos são da mesma ordem de grandeza das dimensões físicas do dispositivo. Neste caso, as grandezas importantes são o campo elétrico, o campo magnético e as densidades de energia.

Estas cavidades podem ser dispositivos metálicos cilíndricos com seção transversal retangulares, circulares ou elípticas, utilizados para o transporte de energia e informação, preenchidos ou não por um dielétrico. Uma das vantagens delas está associada ao fato destes materiais possuírem perdas ao longo do seu comprimento menor que as oferecidas pelas linhas de transmissão, entretanto eles só podem ser utilizados para altas frequências. Toda análise da propagação de ondas eletromagnéticas nestes materiais é feita partindo-se das equações de Maxwell, considerando as condições de contorno (RAMO *et al.*, 1981).

Uma cavidade possui várias frequências de ressonância, cada uma correspondendo a um modo de vibração diferente. Assim, como as cavidades ressonantes, os guias de onda são constituídos por materiais metálicos fechados que blindam completamente a radiação, ou seja, eles também confinam energia eletromagnética e possuem grandes áreas para circulação de corrente elétrica.

Em uma cavidade, podemos descrever os campos elétrico e magnético em função de duas variáveis, o tempo e o espaço. Deste modo, quando o campo elétrico é máximo, o campo magnético é mínimo e vice-versa, de modo que a energia oscila entre elétrica e magnética, duas vezes em cada ciclo. Este fato é semelhante ao que acontece no circuito LC, como descrevemos anteriormente. Quando a energia é puramente elétrica, o campo magnético e as correntes nas paredes da cavidade são nulos; por outro lado, quando o campo elétrico é máximo existe um acúmulo de cargas positivas e negativas nas paredes opostas. Neste último caso, as correntes (e o campo magnético) serão nulos e o campo elétrico, máximo. Decorrido um quarto de ciclo, o campo magnético e as correntes passam a ser máximos e as cargas e o campo elétrico serão nulos.

Se idealizarmos uma oscilação em que não haja perda na energia, o sistema irá oscilar indefinidamente entre estas energias elétrica e magnética. Entretanto, o que realmente existe é uma perda devido ao efeito Joule nas paredes condutoras das cavidades, além de eventuais perdas no dielétrico ou, até mesmo, devido ao acoplamento externo. Assim sendo, a energia total do sistema real decresce exponencialmente com o tempo.

Com isto podemos descrever o armazenamento de energia e a perda de energia no ressonador como quesitos fundamentais de uma cavidade ressonante, destacando como suas principais sua frequência de ressonância e seu fator de qualidade. O fator de qualidade é uma medida das perdas de energia em um ressonador e pode ser expresso como a energia total armazenada multiplicada pela frequência angular de ressonância dividida pela potência perdida por ciclo. Esta energia total armazenada pode ser obtida através da integração da densidade de energia elétrica no volume interno na cavidade no instante em que o campo elétrico é máximo. Já a potência dissipada total pode ser obtida através da integração da densidade de potência média através de todas as paredes, também conhecida como vetor de Poynting, multiplicado pelo período.

$$Q = \frac{w_r \cdot \varepsilon_{max}}{P_{diss}} . \quad (\text{eq. A3})$$

Os valores obtidos para o fator de qualidade de uma cavidade ressonante variam, geralmente, de 2000 a 10000, o que é cerca de 20 vezes maior que o fator de qualidade de circuitos LC. Existem fatores redutores deste fator de qualidade em uma cavidade, entre eles, as imperfeições na construção desta cavidade, os sistemas de acoplamento (que envolve a excitação e carregamento) e a corrosão das paredes condutoras. O fator de qualidade pode também ser relacionado com a largura da faixa de passagem ou rejeição através dele expressa pela equação abaixo:

$$Q = \frac{f_r}{\Delta f} , \text{ onde } f_r \text{ é a frequência de ressonância e } \Delta f \text{ é a faixa de frequência}$$

Deste modo, o fator de qualidade é uma medida da seletividade da frequência, porque quanto maior for o fator de qualidade, menor será a largura da banda passante correspondente.

Cerâmicas dielétricas e suas aplicações

A literatura atribui a Richtmyer o termo ressonador dielétrico. Em 1939, ele escreveu: ‘se um longo cilindro dielétrico em formato de anel pode guiar ondas ao redor dele indefinidamente, nós concluímos que cada objeto pode atuar como ressonador elétrico, podendo ser utilizado em comunicação elétrica, devido à frequência ressonante irradiada pelo ressonador através do espaço e podendo ser detectada por um outro equipamento, chamado receptor’ (RICHTMYER, 1939). O tamanho do ressonador é inversamente proporcional a constante dielétrica K do meio interno. As primeiras versões utilizavam o ar como meio interno ($K \approx 1$) e eram muito grandes para aplicações práticas, mas com a utilização das cerâmicas de TiO_2 , a constante dielétrica K passou a ser 100, o que reduziu significativamente o tamanho do ressonador por um fator de 10. No entanto, estes materiais não se tornaram práticos devido à frequência de ressonância e sua grande dependência com a temperatura (VANDERAH, 2002).

Inicialmente, o estudo de cerâmicas com alta permissividade, baixa perdas dielétricas e uma baixa dependência da permissividade com a temperatura (assegurando

a estabilidade), que possam ser utilizadas em equipamentos de microondas de pequenas dimensões, como osciladores, antenas e filtros passa-banda, foi um grande desafio. Entretanto, a princípio, o fator de qualidade destes ressonadores estudados era tão pequeno que estes não poderiam substituir cabos coaxiais, cavidades ressonadoras usadas em filtros de alta qualidade ou até mesmo osciladores altamente estáveis.

Esta barreira tecnológica foi superada em 1970 com o desenvolvimento de cerâmicas baseadas em $Ba_2Ti_9O_{20}$, que apresentavam alta constante dielétrica, baixa perda dielétrica e frequência de ressonância estável com a temperatura. O $BaTi_4O_9$ foi um dos primeiros materiais cerâmicos, que apresentavam $\epsilon_r = 38$, $TCF \approx 15 \text{ ppm/K}$ e $Q \approx 5000$ a 2 GHz (MASSE, *et al.*, 1971). Estudos posteriores permitiram encontrar valores melhores para o $Ba_2Ti_9O_{20}$ $\epsilon_r = 40$, $TCF \approx 2 \text{ ppm/K}$, $Q \approx 15000$ a 2 GHz, $Q \approx 2000$ a 20 GHz. Sistemas de titanato de zircônio e estanho (ZTS) apresentavam valores similares de ϵ_r e Q , mas com TCF variando de zero ($Zr_{0,8}TiSn_{0,2}O_4$) a valores negativos (obtidos para o material $BaTi_u[(Ni_xZn_{1-x})_{1/3}Ta_{2/3}]_{1-u}O_3$). Atualmente estas cerâmicas são chamadas cerâmicas de microondas padrão.

Nas décadas de 80 e 90, os estudos relacionados às tecnologias de celulares tiveram um crescimento acentuado e atualmente as cerâmicas dielétricas são comercialmente importantes para ressonadores, filtros e outros componentes de sistemas de comunicação de microondas, sendo que seus estudos e suas respectivas aplicações representam um mercado anual da ordem de mais de um bilhão de dólares (SEBASTIAN, 2008).

Para frequências na faixa de 900 MHz somente dois materiais são utilizados: o $ZrTiO_4$ e o $CaTiO_3-NdAlO_3$, que apresentam constante dielétrica igual a 45. Para intervalos de frequências maiores que 2GHz, utiliza-se $Ba_3ZnTa_2O_9$ que apresenta constante dielétrica igual a 30 e perda dielétrica muito baixa atribuída a presença do Ta^{5+} (VANDERAH, 2002). A necessidade de se reduzir as perdas dielétricas e a redução do custo dos ressonadores cerâmicos e dos filtros intensificaram os estudos em estruturas do tipo perovskitas do tipo ABO_3 , nas quais os átomos do tipo A se encontram circundados por 12 átomos de oxigênio e os átomos do tipo B se encontram circundados por 6 átomos de oxigênio localizados no vértice de um octaedro, conforme descrevemos no capítulo 3.

Alguns pesquisadores (REANEY *et al.*, 2001) tem focalizado suas pesquisas em estabelecer uma relação em como a perda dielétrica depende da distribuição da distância de ligação entre os átomos A e O e B e O (A-O e B-O) dentro da estrutura, que reflete a

força química. Por outro lado, outros pesquisadores têm mostrado como efeitos sutis de padrão de ordenamento de cátions podem influenciar nas propriedades de perdas dielétricas de cerâmicas de microondas (DAVIES, 1994, 1995 e 1997), etc. Cockayne e Burton tem construído com sucesso um espectro de fônons e a constante dielétrica para o CaTiO_3 utilizando o método de primeiros parâmetros, que se encontrava coerente com os dados experimentais obtidos por Kamba *et al.* Kamba *et al.*, por sua vez, tem elucidado as relações entre os espectros de fônons e a estrutura cristalina das cerâmicas do tipo $\text{A}_5\text{B}_4\text{O}_{15}$, que apresenta uma estrutura semelhante as das perovsquitas. Zurmuehlen *et al.* tem sistematicamente caracterizado as perdas dielétricas intrínsecas nas perovsquitas por técnicas espectroscópicas.

Enfim, muitas pesquisas têm sido realizadas procurando-se estabelecer uma relação entre as propriedades dielétricas, a química e a estrutura cristalina dos materiais cerâmicos utilizados em aplicações nas telecomunicações. Dentre estes pesquisadores destacam-se Peter Davies que procurou descrever a síntese de novas perovsquitas de titanatos, tantalatos e niobatos com uma mistura de diferentes tipos de cátions (B) que visavam alcançar um conjunto de propriedades dielétricas adequadas às estas aplicações, além de Taki Negas (TCI Ceramics Inc.) e Hannes Medelius (Ericsson AB), cujo objetivo é de obter materiais mais baratos, David Cruickshank (Trans-Tech Inc.) e David Rhodes (Filtronic plc) que procuraram estudar filtros com banda passante selecionada por campo elétrico. Para construção destes filtros temos o desenvolvimento de novos materiais com perdas dielétricas baixas e com uma constante dielétrica que varia com a tensão aplicada. Este comportamento tem sido observado em cerâmicas ferroelétricas.

Nas últimas décadas os progressos na produção tecnológica de componentes semicondutores tem possibilitado a enorme miniaturização de componentes de microondas, que variam desde o Arseneto de gálio (GaAs) até os circuitos integrados monolíticos de microondas (MMICs), tornando possível a obtenção de cerâmicas que apresentassem as qualidades enumeradas anteriormente: alta permissividade, alto fator de qualidade, baixa dependência da permissividade com a temperatura e redução do tamanho do ressonador (por um fator de 4).

Quanto ao tamanho destes componentes ou dispositivos de microondas, esta miniaturização tem sido possível com a integração de dispositivos passivos como capacitores, resistores, indutores, gerando o termo módulos cerâmicos de multicomponentes (CMMs). Esta integração passiva é possível através da tecnologia cerâmica de multicamadas, em que múltiplos materiais com diferentes funções são

colocados em contacto e fundidos a baixas temperaturas, gerando linhas de atraso, filtros de passa banda, duplexadores, módulos de correspondência e osciladores controlados por tensão (VCOs). O grau de complexidade vem aumentando dependendo da função que se deseja e da inserção de chips e conexões elétricas.

A princípio, supercondutores de alta temperatura (HTSCs) em combinação com a alta permissividade dielétrica também oferecem um potencial de alta miniaturização, principalmente se houver a necessidade de um alto fator de qualidade. Um exemplo importante é a combinação de filtros para estação de rádio móvel que devem ter larguras de bandas estreitas e baixa perda de inserção ($< 0,3$ dB). Entretanto a necessidade de refrigeração em alguns casos comerciais torna a utilização destes supercondutores inapropriada. Finalmente, a integração direta de filmes finos de alta constante dielétrica de titanato de bário e estrôncio (BST) em circuitos integrados monolíticos de microondas (MMICs) pode assegurar uma melhoria no desempenho do dispositivo, uma redução no tamanho do chip e dos custos de fabricação. Além disso, é possível ajustar a capacitância do BST de acordo a tensão aplicada. Dentre as aplicações do BST em combinação com supercondutores de alta temperatura (HTSCs) temos: filtros sintonizáveis, linhas de atraso, transformadores de fase, etc (WERSING, 1991).

Nos últimos dez anos foram feitas inúmeras pesquisas procurando-se estudar as propriedades físicas de ressonadores dielétricos, ocasionando o desenvolvimento de novos materiais e a especificação de suas aplicações. Atualmente, dois tipos principais de ressonadores são utilizados para funcionar no intervalo de frequência de 500 MHz até 30 GHz, construídos com materiais que apresentem permissividade (ϵ_r) entre o intervalo de 10 até 120. Ressonadores de um quarto do comprimento de onda ($\frac{\lambda}{4}$) são usados para frequências acima de 3 GHz na forma de ressonadores coaxiais preenchidos por um dielétrico ou ‘microstrip’ e ressonadores ‘triplate’. O comprimento l destes ressonadores é determinado pela equação A4

$$l = \frac{\lambda_0}{4} \cdot \frac{1}{\sqrt{\epsilon_r}} \quad . \quad (\text{eq. A4})$$

Para frequências maiores, os ressonadores dielétricos podem ser feitos a partir de um pedaço de arame de material dielétrico, cujo diâmetro (D) é descrito pela equação A5

$$D = \lambda_0 \cdot \frac{1}{\sqrt{\epsilon_r}} \quad . \quad (\text{eq. A5})$$

Tanto para as equações A4 quanto para A5, o λ_0 corresponde ao comprimento de onda no vácuo na frequência de ressonância e ϵ_r é a permissividade.

Para se obter osciladores de temperatura estável e filtros de frequência é necessário que a frequência de ressonância (f_r) não varie com o aumento da temperatura (de -20°C até 80°C). A equação que permite que se determine o coeficiente de temperatura da frequência de ressonância (TCF) é dada por A6 e deve dar um valor próximo de zero (T é a temperatura absoluta).

$$TCF = \frac{1}{f_r} \cdot \frac{\partial f_r}{\partial T} \approx \frac{1}{f_r} \cdot \frac{\Delta f_r}{\Delta T} \quad . \quad (\text{eq. A6})$$

A frequência de ressonância de um ressonador depende tanto do tamanho do ressonador quanto da permissividade (ϵ_r). Por outro lado, TCF pode ser descrito pela equação $TCF = -TC\epsilon \frac{\epsilon}{2} - \alpha_l$, sendo α_l o coeficiente linear de expansão térmica e $TC\epsilon$ o coeficiente de temperatura de permissividade. Além disso, o ajuste do valor do TCF deve ser realizado com alta precisão (0,5 - 1ppm/K) e ser de fácil reprodução durante o processo de produção.

Cabe destacar que, quando se procura estudar a física referente ao comportamento de cerâmicas dielétricas que possam ser utilizadas em aplicações de microondas, as análises dos coeficientes de temperatura e das perdas dielétricas são muito importantes. Para isto, expressamos $TC\epsilon$ a partir da equação de Clausius-Mossotti:

$$TC\epsilon = \frac{(\epsilon_r - 1)(\epsilon_r + 2)}{\epsilon_r} \left[\frac{v}{\alpha} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial v} \right)_T \cdot \alpha_l + \frac{1}{3\alpha} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_v - \alpha_l \right] \quad . \quad (\text{eq. A7})$$

A polarizabilidade α é a soma de todas as polarizabilidades de todos os átomos na célula unitária desde que a estrutura do composto seja cúbica. No caso das perovsquitas, a polarizabilidade efetiva é obtida pela adição de uma polarizabilidade iônica $\Delta\alpha^i$ causada pela contribuição estrutural destas perovsquitas, ocasionando uma alteração na equação A7 $-\alpha_l \Delta\alpha^i$ (WERSING W., 1991). O segundo termo na equação A7 é negativo devido à parte não harmônica do potencial da rede ser muito pequeno. Com o decréscimo da ionicidade tanto $\frac{\partial \alpha}{\partial v}$ quanto α_l diminuem acarretando também uma diminuição no $TC\epsilon$ para inorgânicos iônicos.

Visando a produção de osciladores de baixo ruído e filtros de microondas de banda estreita com baixa perda de inserção é necessário que os ressonadores possuam alto fator

de qualidade. Entretanto, o fator de qualidade de ressonadores de linha é limitado a valores menores que 1000, devido à condutividade finita dos eletrodos. Esta situação é bem diferente quando consideramos ressonadores dielétricos, já que estes não necessitam de eletrodos, e o fator de qualidade está apenas condicionado ao fator de qualidade do material. Um requisito adicional de um material cerâmico para utilização como ressonador dielétrico é que o fator de qualidade (isto é, o fator de perda recíproca, $1/\tan \delta$) seja muito maior que 1000. Assim sendo, é o fator de qualidade que determina se certos materiais podem ser usados como filtros e osciladores. O fator de qualidade diminui tanto com o aumento da temperatura quanto com o aumento da frequência. Deste modo, torna-se necessário o uso de um material com baixas perdas dielétricas. Entretanto, devido ao fator de qualidade limitado de alguns ressonadores coaxiais, torna-se indispensável o emprego de ressonadores dielétricos para algumas aplicações no intervalo de 1 GHz. Materiais com alta permissividade ($\epsilon_r \geq 30$), alto fator de qualidade ($1/\tan \delta \gg 1500$) e também baixo coeficiente de temperatura da frequência de ressonância ($< 10\text{ppm}/^\circ\text{C}$) são desejáveis, porém de difícil obtenção, o que explica o grande esforço de vários pesquisadores para obtê-los.

Existem três diferentes mecanismos que podem ser distinguidos por perdas dielétricas nas frequências de microondas. O primeiro corresponde às perdas em cristais perfeitos devido às forças não harmônicas que medem a interação entre os fônons dos cristais. Isto leva ao amortecimento dos fônons óticos e, portanto, à perdas em microondas. Estas perdas são denominadas perdas intrínsecas. Em segundo, têm-se as perdas em cristais reais homogêneos ou cristalitos causados por desvios da periodicidade da rede, tais como defeitos pontuais, átomos dopantes, presença de vacâncias ou defeitos de pares que levam a estados quase ligados. Estes defeitos levam a dispersão de fônons e, portanto, ao amortecimento. E por fim, as perdas reais em cerâmicas não homogêneas causadas por deslocamentos ao longo da extensão, pelos contornos de grãos, inclusões e presença de fases secundárias. Estas perdas são chamadas extrínsecas e são causadas por uma relaxação da polarização do dipolo das impurezas concentradas nas interfaces ou pela relaxação de cargas polarizadas presentes nestas interfaces. Perdas dielétricas relacionadas com o amortecimento de fônons são normalmente descritas a partir da função dielétrica clássica, conforme a equação A8.

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_j \frac{f_j}{\omega_{jT0}^2 - \omega^2 + i\gamma_j \cdot \omega} \quad \text{(eq. A8)}$$

onde ε_∞ corresponde à permissividade a frequências óticas, ω_{jTO} são as frequências dos modos óticos transversos, f_j e γ_j são as forças do oscilador e a constante de amortecimento respectivamente (WERSING W., 1991). Assim sendo, as perdas dielétricas a frequências de microondas ($\omega \ll \omega_{jTO}$ isto é $\omega \approx 0$) podem ser calculadas da equação A8 como:

$$\tan\delta = \omega \cdot \sum_j \frac{f_j}{\varepsilon(\phi)} \cdot \frac{\gamma_j}{\omega_{jTO}^4} \quad . \quad (\text{eq. A9})$$

Para o caso praticamente importante de KT ser maior que a frequência dos fônons, as interações não harmônicas entre os fônons causadas pelos termos de terceira e quarta ordem do potencial da rede lideram para $\gamma_j \alpha T$ e $\gamma_j \alpha T^2$, respectivamente. As perdas são atribuídas aos fônons com termos de terceira ordem. O processo de amortecimento dominante entre eles é o decaimento de um fônon TO em dois fônons acústicos (térmicos). A equação A9 mostra que em casos de perdas intrínsecas dominantes, o produto do fator de qualidade Q pela frequência f deverá ser uma constante para muitas cerâmicas em microondas.

As perdas intrínsecas podem ser determinadas por espectroscopia no infravermelho, podendo ser utilizadas para caracterizar as cerâmicas e relacionar suas propriedades com sua composição (KUDESIA *et al.*, 1993 e FUKUDA K., KITO R., 1994). A espectroscopia no infravermelho simplifica bastante a busca de novas cerâmicas com baixas perdas, já que os dados obtidos pela espectroscopia no infravermelho são menos sensíveis ao processamento do que as medidas na frequência de microondas.

As cerâmicas que apresentam maior fator de qualidade estão baseadas nos sistemas BZT ($\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$) e BMT ($\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$). Já as baseadas em óxidos Nd_2O_3 ou La_2O_3 , BaO e TiO_2 são bastante usadas em capacitores com capacitância quase independente da temperatura e denominadas cerâmicas de microondas de ε_r elevado. E finalmente, a maior miniaturização e mais baixo custo é obtido pela integração passiva de múltiplas camadas (CMM- ceramic multicomponent module) que permite a sinterização de cerâmicas a baixas temperaturas ($< 900^\circ\text{C}$) e em atmosferas reduzidas para habilitar a presença de condutores de cobre interno. Dentre este grupo temos como exemplo o BiNbO_4 .

Atualmente, cerâmicas dielétricas têm sido bastante usadas em ressonadores na frequência de microondas (alguns Gigahertz). Isto se deve ao grande crescimento da comunicação móvel como, por exemplo, em telefones celulares e sistemas de posicionamento global. Desde 1990, as pesquisas têm sido focadas no desenvolvimento de materiais dielétricos com alta constante dielétrica, visando ressonadores cada vez menores. Exemplos típicos descritos na literatura são: BaO-Re₂O₃-TiO₂ e (Pb_{1-x}Ca_x)ZrO₃ (Lee *et al.*, 1997).

Por outro lado, o rápido crescimento do mercado de telefonia móvel resultou em um aumento da frequência de interesse de 800 MHz para 2 a 3 GHz, além da necessidade de acomodação numa região maior do espectro eletromagnético. Este deslocamento de frequência provocou alguns efeitos: primeiro, a constante dielétrica não necessitaria ser tão alta, uma vez que a dimensão do ressonador dielétrico deveria ser proporcional ao produto do comprimento de onda vezes a raiz quadrada da constante dielétrica. Segundo o alto fator de qualidade $Q \cong \tan \delta^{-1}$ configura como uma variável muito importante, sendo que o produto do fator de qualidade com a frequência, Qxf é uma constante na região da frequência de microondas.

Telecomunicações e as fibras ópticas

Na década de 50, foram desenvolvidos os primeiros cabos de fibras ópticas. Inicialmente, eles apresentavam um excesso de atenuação, ou seja, parte da luz passava da fibra para o meio externo. Isso foi resolvido com a implantação de uma cobertura externa com um material de índice de refração menor, que desviaria a luz incidente nas paredes para o interior, evitando deste modo, as fugas indesejadas. Estes primeiros cabos foram usados para inspeções em reatores, em aplicações na medicina e outras atividades não ligadas às telecomunicações. Nas décadas de 60 e 70, com a invenção do laser e dos LEDs, especialmente aqueles de semicondutores, é que as comunicações ópticas se tornaram viáveis (AMAZONAS, 2005).

Basicamente, um sistema de transmissão por fibra óptica é obtido por um transmissor óptico, um cabo de fibras ópticas e um receptor. O transmissor óptico gera um feixe de luz modulado com a informação que se deseja transmitir, que pode ser feita por diodos LED (Light Emitting Diode) ou LD (Laser Diode). A luz emitida é acoplada à fibra óptica e na saída da fibra óptica o pulso luminoso incide sobre o receptor, que consiste em um fotodetector capaz de recuperar a informação enviada.

Uma das vantagens mais significativas das fibras ópticas está relacionada com quantidade de informação que pode ser transmitida por unidade de tempo. Além disso, podemos destacar outras vantagens na utilização destas fibras são elas: a baixa atenuação do sinal, a baixa interferência, o sigilo das informações durante o processo de transferência de dados e a proteção de pessoas e equipamentos contra eventos inesperados, como por exemplo, raios que possam induzir picos de tensão na rede telefônica (como as fibras não são condutoras de eletricidade, isso não pode ocorrer). Por outro lado, uma das desvantagens significativa é o custo da implantação e substituição deste novo sistema.

Embora os preços dos cabos tenham se reduzido nos últimos anos, o custo de novos equipamentos, de interfaces e de pessoal especializado podem inviabilizar uma troca ou até mesmo uma nova instalação. Por enquanto cabos óticos não são economicamente viáveis em pequenas instalações. É por esta razão que se tem investido, recentemente, nos estudos de novos materiais que possam ser utilizados como fibras óticas barateando estes custos.

Recentemente, com o desenvolvimento crescente da óptica integrada, do aparecimento de amplificadores óticos para diferentes janelas de transmissão e do rápido avanço das pesquisas em elementos de processamento totalmente óticos, a existência de novos dispositivos possibilita redes totalmente óticas. Estas redes oferecem uma enorme capacidade de transmissão simultâneas de dados bem como a possibilidade de acesso as redes de telecomunicações das mais variadas tecnologias. Os pesquisadores acreditam que em um futuro próximo um único meio de transmissão atenderá todas as necessidades (TV, rádio, telefone, Internet, etc), com qualidade e velocidade superior aos dos sistemas atuais.

Apêndice 2

Utilização das tabelas de Porto

Para que possamos entender como foi obtido a determinação dos modos vibracionais para cada estrutura tentaremos descrever, de modo didático a teoria de grupos aplicadas aos sólidos e enumeradas nas tabelas de Porto, procurando explicar sua utilização. Todas as informações obtidas a partir da tabela de Porto são determinadas pelas simetrias dos sítios nucleares e pelo grupo de pontos da célula unitária.

Na primeira etapa da utilização da tabela de Porto identificamos o grupo espacial da estrutura estudada, e para que não haja nenhum equívoco, verificamos os dados descritos na literatura para este material (ICSD- banco de dados). Nesta etapa procuramos ficar atentos a alguns questionamentos: Será que existem dois diferentes tipos de um mesmo átomo dentro desta estrutura? etc.

Em seguida, procuramos na tabela A identificar a simetria e a posição de Wyckoff de cada um dos átomos que constitui a estrutura. A seguir descrevemos as representações irreduzíveis de cada um destes átomos de acordo com sua localização (sítio), ou seja, a contribuição de cada um destes átomos para formação da estrutura (através das tabelas B e/ou C). Somamos todas as representações irreduzíveis e teremos as representações irreduzíveis totais para esta estrutura, que correspondem a todos os modos de vibração da rede. Utilizando-se a tabela E, podemos distinguir os modos acústicos, os modos ativos em Raman, e ou em infravermelho, e os modos silenciosos quando houver, definindo suas simetrias e as necessárias configurações (geometrias) que serão verificadas posteriormente via obtenção experimental.

No cabeçalho de qualquer tabela aparece a notação de Schoenflies do grupo de pontos. Uma vez que conhecemos o grupo de pontos e o grupo espacial de um cristal (ou

molécula) identificamos o número correspondente ao grupo de pontos nas tabelas a serem utilizadas, e seguiremos este número para as tabelas A, B, C, D e E. A descrição das etapas para utilização da tabela de Porto são enumeradas a seguir:

- 1- Tabela A: apresenta o grupo espacial finito por números (1A, 2A, 3A, ... até 32A) com as notações de Schoenflies e a notação Herman-Mauguin, seguidos pelo número total dos possíveis sítios de simetria para o grupo espacial. O número do sítio de uma dada simetria é expresso por parênteses imediatamente após o símbolo do grupo de pontos para o sítio de simetria e as letras representam a notação de Wyckoff, identificando o conjunto ou conjuntos dos sítios com a mesma simetria precedidos pelo símbolo do grupo de pontos.

Por exemplo, na tabela 14A:

$$\overbrace{\infty[iC_1(8)]}^{1^\circ \text{ termo}} + \underbrace{\infty[(h+g)C_2(4)]}_{2^\circ \text{ termo}} + \underbrace{\infty[(f+e)C_2^z(4)]}_{3^\circ \text{ termo}} + (d+c)D_2(2) + (b+a)S_4(2)$$

notação de Schoenflies Herman-Mauguin
 \overbrace{D}_{2d}^7 $\overbrace{(P4b2)}$ →

No terceiro termo, por exemplo, temos a indicação de 4 núcleos equivalentes ocupando os sítios de Wyckoff designados por *f* no eixo C_2 paralelo ao eixo z e também a indicação de 4 núcleos ocupando os sítios designados por *e* no eixo C_2 paralelo ao eixo z.

- 2- Tabela B: para cada grupo de pontos lista-se cada possível sítio de simetria para grupos espaciais finitos, correspondendo àqueles grupos de pontos e dando o número de modos da rede para cada simetria, produzido por um conjunto de núcleos em cada sítio.

Por exemplo, na Tabela 14 A enumeramos os sítios possíveis de simetria, já na Tabela 14B, temos para D_{2d} os sítios e as representações a seguir:

Sítio	Representação
C_1	$3A_1 + 3A_2 + 3B_1 + 3B_2 + 6E$
$C_2^z(C_2^z)$	$A_1 + A_2 + B_1 + B_2 + 4E$
$C_2(C_2)$	$A_1 + 2A_2 + B_1 + 2B_2 + 3E$
C_s	$2A_1 + A_2 + B_1 + 2B_2 + 3E$
D_2	$A_2 + B_2 + 2E$
C_{2v}	$A_2 + B_2 + 2E$
S_4	$B_1 + B_2 + 2E$
D_{2d}	$B_2 + E$

Se o sítio de simetria C_1 (posição de Wyckoff i) estiver ocupado, teremos uma contribuição à representação do grupo de $3A_1 + 3A_2 + 3B_1 + 3B_2 + 6E$, e assim por diante.

- 3- Tabela C: Faz-se um mapeamento para o grupo de pontos da célula unitária das representações irreduzíveis dos grupos de sítios simétricos que correspondem à rotações puras de um grupo molecular. Assim na Tabela 14C, por exemplo, temos os sítios e as representações irreduzíveis que correspondem aos modos libracionais, quando uma entidade molecular é colocada em um dos sítios possíveis na célula unitária.

Sítio	Representação
C_1	$3A_1 + 3A_2 + 3B_1 + 3B_2 + 6E$
$C_2^z(C_2^z)$	$A_1 + A_2 + B_1 + B_2 + 4E$
$C_2(C_2)$	$A_1 + 2A_2 + B_1 + 2B_2 + 3E$
C_s	$A_1 + 2A_2 + 2B_1 + B_2 + 3E$
D_2	$A_2 + B_2 + 2E$
C_{2v}	$A_2 + B_1 + 2E$
S_4	$A_1 + A_2 + 2E$
D_{2d}	$A_2 + E$

- 4- Tabela D: apresenta um conjunto de tabelas de correlação que permitem o mapeamento da correlação para todos os subgrupos de cada grupo de pontos. Na Tabela 14D observamos a correlação de cada grupo de pontos com seu respectivo subgrupo:

14D	D _{2d}						
D _{2d}	C ₁	C ₂ ^z (C ₂ ^z)	C ₂ (C ₂)	C _s	D ₂	C _{2v}	S ₄
A ₁	A	A	A	A'	A	A ₁	A
A ₂	A	A	B	A''	B ₁	A ₂	A
B ₁	A	A	A	A''	A	A ₂	B
B ₂	A	A	B	A'	B ₁	A ₁	B
E	2A	2B	A+B	A'+A''	B ₂ +B ₃	B ₁ +B ₂	E
1	8	4	4	4	2	2	2

- 5- Tabela E: consiste de um conjunto de tabelas de caracteres do grupo de pontos, que contém inúmeras informações importantes como, por exemplo, o caracter de um vetor geral χ_t definido em coordenadas cartesianas, as propriedades de simetria do vetor translacional e, portanto, as regras de seleção para absorção, as propriedades de simetria da rotação, as informações sobre os modos acústicos e por fim, as propriedades de simetria do tensor polarizabilidade, que permitem obter as regras de seleção para o espalhamento Raman.

Em resumo, na Tabela 14E, temos a descrição das regras de seleção, com a especificação dos modos acústicos e aqueles ativos em Raman e em infravermelho. Os três modos acústicos são aqueles que possuem T_x, T_y e T_z, os modos ativos em Infravermelho são aqueles que restaram dos T_x, T_y e T_z; os modos ativos em Raman são aqueles que contém o tensor polarizabilidade e as suas combinações ($\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}$, etc).

14E							
D _{2d}	E	2 S ₄ ^z	C ₂ ^z	2 C ₂	2σ _d	Regras de seleção	
A ₁	1	1	1	1	1		$\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}$
A ₂	1	1	1	-1	-1	R _z	
B ₁	1	-1	1	1	-1		$\alpha_{xx} - \alpha_{yy}$
B ₂	1	-1	1	-1	1	T _z	α_{xy}^z
E	2	0	-2	0	0	(T _x , T _y); (R _x , R _y)	$(\alpha_{xz}^y + \alpha_{yz}^x)$
X _t	3	-1	-1	-1	1		

Finalmente, podemos recapitular a utilização da tabela de Porto, enumerando-as em cinco etapas, descritas a seguir:

- 1- Identificamos o grupo espacial da estrutura estudada, verificamos os dados descritos na literatura para este material (ICSD- banco de dados).
- 2- Em seguida, procuramos na tabela A identificar a simetria e a posição de Wyckoff de cada um dos átomos que constitui a estrutura.
- 3- A seguir, descrevemos as representações irredutíveis de cada um destes átomos de acordo com sua localização (sítio), ou seja, a contribuição de cada um destes átomos para formação da estrutura (através das tabelas B e/ou C).
- 4- Somamos todas as representações irredutíveis e teremos as representações irredutíveis totais para esta estrutura, que correspondem a todos os modos de vibração da rede.
- 5- Utilizando-se a tabela E, podemos distinguir os modos acústicos, os modos ativos em Raman, e ou em infravermelho, e os modos silenciosos quando houver, definindo suas simetrias e as necessárias configurações (geometrias) que serão verificadas via obtenção experimental.

Referências Bibliográficas:

- AHTEE, M.; UNONIUS, L. The structure of NaTaO₃ by X-ray powder diffraction. *Acta Cryst. A* **33**, 150 (1977).
- AMAZONAS, J. R.- Projeto de sistemas de comunicações ópticas. Editora Manole, São Paulo, SP (2005). verificar
- ANDREETA, J.P. – *Crescimento de cristais* – uma abordagem fenomenologica- Tese de Livre Docência. DFCM/IFSC-USP (1997).
- BALKANSKI, M. *Handbook of Semiconductors* (North- Holland: Publishing Company), chapter 8 ,p.p. 498-543 (1980).
- CALLISTER, JR. *Ciência e Engenharia de Materiais, Uma Introdução*. LTC, Rio de Janeiro, RJ (2008)
- CAMARGO, A.S.S.; SILVA, R.A.; ANDREETA J.P.; NUNES, L.A.O. Stimulated emission and excited state absorption in neodymium-doped CaNb₂O₆ single crystal fibers grown by the LHPG technique. *Appl. Phys. B* **80**,497 (2005).
- COLTHUP, N. B. In: *Encyclopedia of Physical Science and Technology, Infrared Spectroscopy*. Academic Press, San Diego, California (2000).
- COUPRY, C.; REVAULT, M. *La revue du Louvre* **5/6**, 49 (1991).
- COUPRY, C.; LÊ MAREC, J., CORSET, J., PAPILLON, M.C., *et al.* ICOM Committee for Conservation, 8th Triennial Meeting, Sydney, p.25 (1987).
- CUMMINGS J.P.; SIMONSEN S.H., *Am. Mineral.* **55**, 90 (1970).
- DARLINGTON, C.N.W.; KNIGHT, K.S. High-temperature phases of NaNbO₃ and NaTaO₃. *Acta Cryst.*, **B 55**, 24 (1999).
- DE CAMARGO, A. S. S.; FERRARI, C. R.; SILVA, R. A. *J. Lumin.* **128**, 233 (2008).
- DRESSELHAUS, M.S.; DRESSELHAUS, G.; JORIO, A. In: *Group Theory: Application to the physics of condensed matter*. Springer-Verlag, Berlin, Germany (2007).
- EICKHOFF, K.; GÜRS, K. *J. Crystal Growth* **6**, 21 (1969).

- FAZZIO, A.; WATARI, K. In: *Introdução à teoria de grupos*. Editora UFSM, Santa Maria, RS (1997)
- FEIGELSON R. S. Pulling Optical Fibers. *Journal of Crystal Growth* **79**, 669 (1986).
- FERRARI, C.R.; CAMARGO A.S.S.; NUNES, L.A.O.; HERNANDES, A.C. Laser heated pedestal growth and optical characterization of CaTa₂O₆ single crystal fiber. *Journal of Crystal Growth* **266**, 475, (2004).
- FERRARO, J.R. In: *Raman Spectroscopy, Theory and Practice*. H.A. Szymanski, ed., 44, Plenum Press, New York (1967).
- FERRARO, J.R.; NAKAMOTO, K.; BROWN C.W. In: *Introductory Raman Spectroscopy*. Academic Press, San Diego, California (2003).
- FOWLES, G.R. In: *Introduction to Modern Optics*, DOVER PUBLICATIONS, INC., New York (1975).
- GASSON D. B.; COCKAYNE B. *Journal Mater. Science* **5**,100 (1970).
- GERVAIS F.; ECHEGUT P., In: *Incommensurate Phases in Dielectrics*. Edited by R. Blinc and A.P. Levanyuk, North Holland, Amsterdam (1996).
- GLAZER A. M. *Acta Cryst. B* **28**, 3384 (1972)
- GOODMAN C.H.L. *Solid State Electron Devices* **2**, 129 (1978).
- HAYASHI, H.; HAKUTA, Y. *Materials* **3**, 3794-3817 (2010).
- HE Y.; ZHU Y.; WU N. *Journal of Solid State Chemistry* **177**, 3868 (2004).
- HODGES, C. M.; AKHAVAN, J. *Spectrochim. Acta* **46A**, 303(1990).
- HOLLAS, J.M. In: *Modern Spectroscopy*. John Wiley & Sons, West Sussex, England (1987).
- HU, C.; TENG, H. *Applied Catalysis A*: 331, 44-50, (2007).
- HUSIN, H.; CHEN, H.; SU, W.; PAN, C.; CHUANG, W.; SHEU, H.; HWANG, B. *Applied Catalysis B*: 102, 343-351, (2011).
- HUSSON, E.; DAO, N.Q. *C. R. Acad. Sc. Paris*, **t 279**, 141-143 (1974).
- HUSSON, E.; REPELIN, Y.; DAO, N.Q; BRUSSET, H. *The Journal of Chemical Physics* **66**, 11, 5173 (1977).
- HUSSON, E.; REPELIN, Y.; DAO, N.Q; BRUSSET, H. *Spectrochimica Acta* **33A**, 995-1001 (1977).
- JAHNBERG L.; ANDERSSON S.; MAGNELI A. Polymorphism in Calcium Tantalum(V) oxide CaTa₂O₆. *Acta Chem. Scand.* **13**, 6 (1959).

- JAHNBERG L. Crystal Structure of Orthorhombic CaTa_2O_6 . *Acta Chem. Scand.* **71**, 236 (1936).
- JUNIOR, M.M.L. Estudos de Monocristais de Trifluoretos de Ítrio e de Lantanídeos e tetrafluoretos de sódio e lantanídeos por espectroscopias Raman e Infravermelho. Tese de doutorado, UFMG, Belo Horizonte, Minas Gerais, (2004).
- KATO, H.; KUDO, A., New tantalate photocatalysts for water decomposition into H_2 and O_2 . *Chem. Phys. Lett.* **295**, 487 (1998).
- KAY, H. F.; MILES, J.L.. *Acta Cryst.* **10**, 213 (1957).
- KAN, A.; OGAWA H, H. *Jpn. J. Appl. Phys.* **47**, 7716 (2008).
- KENNEDY, B.J.; PRODJOSANTOSO, A.K.; HOWARD, C.J. *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 6319 (1999).
- LEE, Y.; WATANABE, T.; TAKATA, T.; KONDO, J.N.; HARA, M.; YOSHIMURA, M.; DOMEN, K. Preparation and Characterization of Sodium Tantalate Thin films by Hydrothermal-Electrochemical synthesis. *Chem. Mater* **17**, 2422, (2005).
- LI, Z.H.; CHEN, G.; LIU, J.W. Electron structure and optical absorption properties of cubic and orthorhombic NaTaO_3 by density functional theory. *Solid State Communication* **143**, 295, (2007).
- LYDDANE, R.H.; SACHS, R.G.; TELLER E. *Physical Review* **59**, 673(1941)
- MCCREERY, R.L. In: Raman Spectroscopy for Chemical Analysis. Wiley Interscience Publ., Canada (2000).
- MACEDO, Z. S.; HERNANDES, A. C. *J. Am. Ceram. Soc.* **85**, 7, 1870 (2002).
- MACEDO, Z. S.; HERNANDES, A. C. *Mater. Lett.* **55**, 217 (2002).
- MACEDO, Z. S. Sinterização a laser e caracterização física dos compostos $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. Tese de doutorado, IFSC-USP, São Carlos, SP (2003).
- MARCOTT, C. In: American Society of Metals, ASM Handbook; Materials Characterization v.10. Infrared Spectroscopy. ASM International, Metals Park, Ohio (2000).
- MATTHIAS, B. T. New ferroelectric crystals. *Phys. Rev.* **75**, 1771 (1949).
- MENESES D. D.; GRUENER, G.; MALKI, M.; ECHEGUT, P. J. *J. Non. Cryst. Solids*, 351,124 (2005).

- MOFFATT, W.G.; PEARSALL, G.W.; WULFF, J. In: *The Structure and Properties of Materials*, vol.1. John Wiley e Sons, New York, (1964).
- NAIDU, S.A; BOUDIN, S.; VARADARAJU U.V.; *Journal of Materials Chemistry*, (2012).
- NAKAMOTO, K. In: *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. John Wiley & Sons, New York (1986).
- PASCHOAL, C. W.; MOREIRA, R. L.; FANTINI, C.; PIMENTA, M. A.; SURENDRAN, K. P.; SEBASTIAN, M. T. Raman scattering study of RETiTaO₆ dielectric ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* **23**, 2661 (2003).
- PAVIA, D.L.; LAMPMAN, G.M.; KRIZ, G.S. In: *Introduction to spectroscopy*. Harcourt Brace College Publishers, Orlando, Florida (2001).
- PEMBERTON, J.E.; GUY, A.L. In: *American Society of Metals. ASM Handbook; materials characterization, v.10. Raman spectroscopy*. ASM International, Metals Park, Ohio (2000).
- PIVOVAROVA A.P.; STAKHOV V.I.; SMIRNOV Y. N. Phase Relationships in the CaTa₂O₆-NdTa₃O₉ System. *Russian Journal of Applied Chemistry* **71**(9),1497 (1998).
- PULLAR, R. C.; BREEZE, J.D.; ALFORD, N.M. Characterization and Microwave Dielectric Properties of M₂Nb₂O₆ Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* **88**, 246 (2004).
- PULLAR, R. C., Farrah S., Alford N. McN. *J. of the European Ceramic Society* **27**, 2-4, 1059-1063 (2005)
- PULLAR, R. C., Brezze J. D., Alford N. McN. PULLAR, R. C.; *Eng. Mater.*, 224-226, 1-4 (2002).
- RAMO, S.; WHINNERY, J. R.; DUZER, T. V. *Campos e ondas em eletrônica das comunicações*. Editora Guanabara Dois, Rio de Janeiro (1981).
- RIBEIRO, J. A. J. *Engenharia de Microondas. Fundamentos e aplicações*. Editora Ética Ltda. São Paulo (2008).
- ROUSSEAU, D.L.; BAUMAN, R.P.; PORTO, S.P.S. *J. Raman Spectrosc.* **10**, 253 (1981).
- SALA, O. *Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho*. Editora da Universidade Estadual Paulista, São Paulo (1996).

- SALVETTI, A.R. In: A história da luz. Editora Livraria da Física, São Paulo (2008).
- SCHLECK, R., Étude du rôle joué par le réseau cristallin dans le couplage magneto-électrique des matériaux multiferroïques. Thèse de doctorat de L'Université Pierre et Marie Curie, Paris (2010).
- SILVA, R.A.; CAMARGO A.S.S.; CUSATIS C.; NUNES L.A.O. E ANDREETA J.P. Growth and characterization of columbite CaNb_2O_6 high quality single crystal fiber. *Journal of Crystal Growth* **262**, 246 (2004).
- SILVA, R.S. Síntese e propriedades dielétricas de cerâmicas nanoestruturadas de $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ($0 \leq x \leq 0,30$) sinterizadas a laser. Tese de doutorado, IFSC-USP, São Carlos, SP (2006).
- SILVA, W. J.; MELO, D. M. A.; SOARES, S. F. C.; PIMENTEL, P. M.; NASCIMENTO, R. M.; MARTINELLI, A. E.; RABELO, A. A síntese de manganita de lantânio com substituição parcial do La por Sr pelo método citrato. *Revista Matéria*, **12**(1), 65-71 (2007).
- SEBASTIAN, M.T., *Dielectric Materials for Wireless Communications*, Elsevier, Oxford UK, (2008).
- SOLOMON, S.; KUMAR, M.; SURENDRAN, K. P.; SEBASTIAN, M. T.; MOHANAN, P. Synthesis, characterization and properties of $[\text{Re}_{1-x}\text{Re}_x]\text{TiNbO}_6$ dielectric ceramics. *Mat. Chem. Phys.* **67**, 291 (2001).
- SOMIYA, S.; ROY, R., *Bull. Mater. Sci.* **23**(6), 453-460 (2000).
- TIEDEMANN, P.; MÜLLER-BUSCHBAUM, HK. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **516**, 20(1984).
- TURRELL, G.; CORSET, J. In: Raman Microscopy developments and applications. Academic Press, London (1996).
- XU, J.; XUE, D.; YAN, C. Chemical synthesis of NaTaO_3 powder at low-temperature. *Materials Letters* **59**, 2920 (2005).
- YU, H.; YONGFA, Z.; NIANZU, W. *Journal of Solid State Chemistry* **177**, 3868 (2004).

Artigos Publicados

- MOREIRA, R. L.; TEIXEIRA, N. G.; ANDREETA, M. R. B.; HERNANDES, A. C.; DIAS, A. Polarized Micro-Raman Scattering of CaNb_2O_6 Single Crystal Fibers Growth by the Laser-Heated Pedestal Growth. *Crystal Growth & Design*, 10, 1569-1573, (2010).
- TEIXEIRA, N. G.; DIAS, A.; MOREIRA, R. L. Raman scattering study of the high temperature phase transitions of NaTaO_3 . *J. of the European Ceramic Society* 27, 3683-3686, (2007).
- TEIXEIRA, N. G.; MOREIRA, R. L.; LOBO, R.P.S.M.; ANDREETA, M. R. B.; HERNANDES, A. C.; DIAS, A. Raman and Infrared Phonon Features in a Designed Cubic Polymorph of CaTa_2O_6 . *Crystal Growth & Design*, 11, 12, 5567-5573, (2011).
- TEIXEIRA, N. G.; DIAS, A.; MOREIRA, R. L.; LOBO, R.P.S.M.; ANDREETA, M. R. B.; HERNANDES, A. C.; DIAS, A. Micro Far-Infrared Reflectivity of CaNb_2O_6 Single Crystal Fibers Growth by the Laser-Heated Pedestal Growth Technique. *Crystal Growth & Design*, 11, 8, 3472-3478, (2011).