

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE FÍSICA

**ESTUDO EXPERIMENTAL SOBRE O EFEITO DE ALTAS  
PRESSÕES NO ÍNDICE DE REFRAÇÃO DE MATERIAIS  
CERÂMICOS <sup>1</sup>**

Naira Maria Balzaretto

Tese realizada sob a orientação do Dr. João Alziro Herz da Jornada, apresentada ao Instituto de Física da UFRGS em preenchimento final dos requisitos para a obtenção do grau de Doutor em Ciências.

Porto Alegre, novembro de 1995.

---

<sup>1</sup> Trabalho parcialmente financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP), pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS).

Ao Felipe, Nathalie e Nicole,  
e a meus pais.

## AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, João Alziro Herz da Jornada, meus sinceros agradecimentos por todos os ensinamentos recebidos e pelo contínuo estímulo e confiança depositados neste trabalho. Seu ânimo impressionante e contagiante contribuiu de forma significativa para o término da etapa mais importante de minha vida acadêmica.

Agradeço também :

a Ruth, pelas críticas, comentários e sugestões feitas durante a elaboração da redação final deste trabalho;

a todos os membros do Grupo de Altas Pressões pelas diversas formas de apoio que me foram prestadas;

ao Grupo de Laser pelas inúmeras vezes em que me auxiliaram em diferentes situações;

ao Altair e Casanova, pelas dicas, sugestões e comentários feitos no desenvolvimento deste trabalho;

ao Prof. Joacir T.N. Medeiros, pelas discussões proveitosas sobre os aspectos teóricos deste trabalho;

ao Prof. Telmo Stroecker, pelo auxílio durante o processo de metalização das amostras;

ao pessoal de apoio técnico, pelos serviços prestados;

ao pessoal do Laboratoire de Physico-Chimie des Materiaux, em Meudon, França, pela acolhida durante o estágio de Sanduiche-Doutorado no período de setembro de 1990 a fevereiro de 1991, em especial a Jean Pierre Denis, pela importantíssima colaboração durante este estágio;

e ao Felipe, por tudo.

Finalmente agradeço a todos os amigos e familiares que sempre depositaram confiança e orgulho no meu trabalho.

Porto Alegre, 1995.

Naira Maria Balzaretta

## RESUMO

Neste trabalho são apresentados resultados experimentais sobre a variação do índice de refração em altas pressões para três grupos de materiais cerâmicos: fluoretos (LiF, CaF<sub>2</sub>, MgF<sub>2</sub>), óxidos (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, c-ZrO<sub>2</sub>, m-ZrO<sub>2</sub>) e materiais superduros (c-BN, 3C-SiC e diamante). Estes resultados foram obtidos através de um método interferométrico, em conjunto com a câmara de pressão do tipo bigornas de diamante, que permitiu atingir pressões da ordem de 10 GPa. Resultados anteriores, quando encontrados, limitam-se à região de baixa pressão, até cerca de 0,7 GPa. Para todos os compostos estudados, a variação do índice de refração observada foi praticamente linear com a pressão. Para os fluoretos, o índice de refração aumenta com a pressão, enquanto que, para os demais compostos, o índice de refração diminui com a pressão, com exceção de uma das componentes no caso da zircônia monoclinica birrefringente.

A análise dos resultados, segundo a abordagem clássica de Lorentz-Lorenz, em termos de entidades individuais polarizáveis, permitiu determinar o comportamento da polarizabilidade dos átomos,  $\alpha$ , durante a variação do volume para todos os compostos. Obteve-se uma dependência praticamente linear, a qual pôde ser representada por um parâmetro constante para cada material. No caso dos fluoretos, altamente iônicos, a variação relativa da polarizabilidade foi pequena comparada aos demais casos, consistente com a imagem dos íons como esferas pouco deformáveis. No caso dos óxidos, que apresentam certo grau de covalência, o oxigênio mostrou-se bastante deformável e sensível à estrutura cristalina. Para a zircônia monoclinica, inclusive, a anisotropia das interações interatômicas provocou uma deformação do tipo elipsoidal no oxigênio durante a aplicação de pressão, responsável por comportamentos distintos das duas componentes medidas do índice de refração: uma aumentou e a outra diminuiu com

a pressão. Para os materiais superduros, apesar de ser discutível a validade do conceito de polarizabilidade nestes casos, obteve-se um comportamento também linear, sem discrepâncias significativas devidas ao caráter fortemente covalente destes materiais.

Os resultados para  $\alpha(V)$  foram usados para testar modelos semi-empíricos sobre a dependência da polarizabilidade dos ânions com a distância interatômica. A análise feita permitiu concluir que os modelos testados são satisfatórios apenas para os fluoretos, provavelmente devido ao caráter iônico e à pequena deformabilidade do flúor. Os modelos que consideram que os elétrons responsáveis pela polarização estejam distribuídos numa casca esférica, conduzem a melhores resultados do que os que consideram estes elétrons distribuídos numa cavidade esférica.

Para os materiais superduros, foi possível determinar uma correlação entre os comportamentos da carga transversal efetiva e da polarizabilidade eletrônica durante a variação da pressão: o aumento da carga transversal efetiva contribui para a redução da polarizabilidade devido à concentração da nuvem eletrônica, tendo como consequência, um decréscimo relativamente acentuado no índice de refração, como ocorre para o 3C-SiC. Por outro lado, a diminuição da carga transversal efetiva tem um efeito contrário sobre a redução da polarizabilidade, atenuando o decréscimo no índice de refração com a pressão, como acontece para o c-BN. O diamante, por ser um cristal homopolar, tem carga transversal efetiva nula e representa uma situação intermediária entre o c-BN e o 3C-SiC.

De acordo com uma visão delocalizada do cristal, os resultados obtidos para os materiais superduros foram utilizados para testar modelos propostos na literatura, relacionando o índice de refração à banda de energia proibida do material. Nenhum dos modelos descreve, simultaneamente, a relação entre os comportamentos destes dois parâmetros durante a variação de pressão, para os três casos estudados. Entretanto, a

análise feita permitiu concluir que, em princípio, estes modelos são aplicáveis a materiais sob pressão apenas quando a energia da radiação incidente é pequena comparada à banda de energia proibida.

O método interferométrico utilizado pode ser usado para medir a pressão em câmaras com janelas óticas, apresentando uma sensibilidade significativamente maior do que a da técnica de fluorescência do rubi.

## ABSTRACT

In this work we present experimental results for the variation of the refractive index in high pressures for three groups of ceramic materials: fluorides ( $\text{LiF}$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{MgF}_2$ ), oxides ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{c-ZrO}_2$ ,  $\text{m-ZrO}_2$ ) and superhard materials ( $\text{c-BN}$ ,  $3\text{C-SiC}$  and diamond). These results were obtained using an interferometric method in the diamond anvil cell, that enables pressures up to 10 GPa. Previous results present in the literature, exist only for few cases and for the low pressure range, up to 0,7 GPa. For all the compounds, the observed variation of the refractive index was almost linear: for the fluorides, it increases with pressure and, for the other compounds, it decreases with pressure, except for one of the components in the case of the monoclinic zirconia.

The analysis of the results following the classical Lorentz-Lorenz approach in terms of individual and polarizable entities, allows the determination of the volume dependence of the electronic polarizability,  $\alpha$ , for all the compounds. An almost linear relationship was obtained, well represented by a constant parameter for each material. In the case of the highly ionic fluorides, the relative variation of the polarizability is smaller than for the other cases, consistent with the ionic picture of nearly "hard spheres". In the case of oxides, the oxygen ion was deformable and sensitive to the crystalline structure. For the monoclinic zirconia, the anisotropic interatomic interactions induce an elipsoidal deformation in the oxygen ion during the pressure variation, that is responsible for the distinct behaviors of both components of the refractive index: one increases and the other decreases with pressure. For the superhard materials, despite the conception of electronic polarizability in covalent material is a subject of discussion, a linear behavior was obtained for the volume dependence of the polarizability, without any discrepancy due to the strong covalent character of these materials.

The obtained results for  $\alpha(V)$  were used to test semi-empirical models relating the anion electronic polarizability and the interatomic distance. The models were satisfactory only for the fluorides, probably due to the ionic character and to the small deformability of the fluorine ion. The models considering that the electrons responsible for the polarization are in a spherical shell, give better results than the models considering the electrons confined to a spherical cavity.

For the superhard materials, it was possible to find a correlation between the variations of the transverse effective charge and the electronic polarizability with pressure: the increase of the transverse effective charge contributes to the reduction of the polarizability due to the concentration of the electronic cloud, resulting in a strong decrease of the refractive index, as is the case for 3C-SiC. On the other hand, the decrease of the transverse effective charge has an opposite effect over the reduction of the polarizability, and the decrease of the refractive index is less pronounced, as is the case for c-BN. Since diamond is a homopolar crystal, there is no transverse effective charge, representing an intermediate situation.

Following a delocalized picture of the crystal, the obtained results for the superhard materials were used to test proposed models found in the literature, relating the refractive index and the energy band gap of the material. It was found that none of them simultaneously describes the behavior of these parameters during the pressure variation for the three studied materials. The analysis of the results allows the conclusion that these models could be valid for a given material under pressure only when the value of the incident energy is not close to the band gap energy of the material.

The interferometric method can be used for pressure calibration in high pressure cells with an optical window, showing higher sensitivity than the technique of the ruby fluorescence.

<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>11</b>
<b>I. O ÍNDICE DE REFRAÇÃO</b>	<b>17</b>
I.1 Polarização em Materiais Dielétricos	17
I.1-1 Relação de Drude	21
I.1-2 Relação de Lorentz-Lorenz	22
I.2 Polarizabilidade Eletrônica	25
I.2-1 Modelos para a Polarizabilidade Eletrônica	27
I.2-1.1 Modelo de Casca e Carço	27
I.2-1.2 Polarizabilidade e Raios Atômicos	29
I.2-1.3 Polarizabilidade e Distância Interatômica	31
I.2-1.4 Polarizabilidade e Frequência do Campo Incidente	34
I.2-2 Polarizabilidade e Mecânica Quântica	37
I.3 Índice de Refração e Banda de energia proibidas	40
<b>II. PROPRIEDADES FÍSICAS DOS MATERIAIS ESTUDADOS</b>	<b>45</b>
II.1 Fluoretos	46
II.1-1 LiF	46
II.1-2 CaF <sub>2</sub>	47
II.1-3 MgF <sub>2</sub>	48
II.2 Óxidos	50
II.2-1 MgO	50
II.2-2 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	51
II.2-3 ZrO <sub>2</sub>	52
II.3 Materiais Superduros	55
II.3-1 Diamante	56
II.3-2 c-BN	58
II.3-3 3C-SiC	59
<b>III. TÉCNICA EXPERIMENTAL</b>	<b>62</b>
III.1 Câmara de Bigornas de Diamante	63

	10
III.2 A Técnica de Fluorescência do Rubi _____	65
III.3 Método Interferométrico _____	66
III.3-1 Preparação das Amostras _____	73
III.3-2 Sistema Ótico para Monitoramento das Experiências _____	76
<b>IV. RESULTADOS EXPERIMENTAIS _____</b>	<b>82</b>
<b>V. ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS _____</b>	<b>98</b>
V.1 Variação da Polarizabilidade Eletrônica com o Volume _____	98
V.2 Teste dos Modelos Empíricos para $\alpha(r)$ _____	112
V.3 Teste dos Modelos Empíricos Relacionando o Índice de Refração à Banda de Energia Proibida	115
<b>VI- VIABILIDADE DO USO DO MÉTODO INTERFEROMÉTRICO PARA MEDIDA DE ALTAS PRESSÕES _____</b>	<b>121</b>
<b>CONCLUSÕES _____</b>	<b>125</b>
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS _____	131

## INTRODUÇÃO

Ao incidir uma onda eletromagnética num material dielétrico, o campo elétrico associado à onda interage com as partículas carregadas do meio. Devido a esta interação, as entidades microscópicas do material tornam-se polarizadas, e a velocidade de propagação da onda é alterada. O índice de refração é o parâmetro físico macroscópico que determina o valor da velocidade da onda no material em relação à sua velocidade no vácuo ( $v=c/n$ ). Trata-se, portanto, de uma característica sumamente importante de um material, fundamental para entender a resposta da estrutura microscópica do sistema à presença de um campo elétrico.

Para relacionar o índice de refração às propriedades atômicas do material, é preciso considerar o problema de muitos corpos interagindo entre si e com o campo incidente. O estudo deste problema, partindo-se de primeiros princípios, é bastante complexo e conduz a resultados aplicáveis a poucos casos particulares. Portanto, é fundamental a existência de modelos ou teorias que possibilitem uma visualização dos mecanismos físicos envolvidos no processo de determinação do índice de refração de um material.

Os modelos existentes estão baseados em dois tipos de abordagens. O primeiro tipo considera o sistema segundo uma visão localizada, identificando entidades individuais polarizáveis na presença de um campo elétrico. Neste caso, o índice de refração está relacionado à polarizabilidade das entidades microscópicas, ou seja, à sua capacidade de polarização. O segundo tipo de abordagem, considera o caráter coletivo do sistema e procura relacionar o índice de refração a parâmetros como a banda de energia proibida, ou as frequências características de vibração da rede.

A existência de estudos experimentais sistemáticos sobre o índice de refração é importante para testar os modelos existentes, bem como para servir de base para o desenvolvimento de novos modelos.

Do ponto de vista experimental, a pressão é uma alternativa muito importante para estudar o problema, pois permite variar o volume do material de forma pura e controlada. Como a distância interatômica é um parâmetro físico diretamente relacionado às propriedades microscópicas do sistema, o estudo do comportamento do índice de refração durante a variação desta distância, pode conduzir a informações relevantes sobre a física envolvida na determinação do índice de refração.

Entretanto, devido às dificuldades técnicas para a medida de propriedades óticas de materiais submetidos à alta pressão, os resultados experimentais encontrados na literatura são escassos. Não existe um estudo experimental sistemático e os poucos resultados encontrados para a variação do índice de refração, são na região de baixas pressões (até  $0,7 \text{ GPa}^1$ ).

Dependendo da dureza do material estudado, variações significativas do volume (5% ou mais) somente podem ser obtidas mediante o uso de altas pressões, tipicamente maiores que 1 GPa. O desenvolvimento da câmara de alta pressão do tipo bigornas de diamante (Diamond Anvil Cell - DAC) [Ja86] a partir da década de 70, juntamente com a técnica de fluorescência do rubi para a medida da pressão “*in situ*” [PBB+75], viabilizaram estudos envolvendo altas pressões, sendo possível manter condições hidrostáticas até 14 GPa. Uma das grandes vantagens desta técnica são as janelas transparentes de diamante, que tornam possível uma série de experimentos envolvendo faixas de energia desde a região dos raios X até a região do ultravioleta próximo, em pressões que podem alcançar centenas de GPa.

---

<sup>1</sup>  $1 \text{ GPa} = 10 \text{ kbar} = 9.869 \text{ atm}$ .

Durante o nosso trabalho de Mestrado [Ba88], foi desenvolvido um método interferométrico, usado em conjunto com a DAC, que viabilizou a medida experimental da variação do índice de refração do MgO até pressões de 12 GPa. O método consiste em acompanhar, durante a variação de pressão, o deslocamento das franjas de interferência de um micro-interferômetro feito do material estudado. Se a variação da espessura da amostra for conhecida, o deslocamento das franjas permite determinar a correspondente variação do índice de refração do material.

No presente trabalho, esta técnica experimental foi aprimorada e estendida a uma série de materiais representando situações físicas relevantes, tanto do ponto de vista de pesquisa básica, como do ponto de vista de aplicações tecnológicas. Neste estudo experimental sistemático, os resultados foram obtidos para uma ampla região de pressão, até 10 GPa, ainda não investigada em trabalhos anteriores encontrados na literatura.

A escolha dos materiais está baseada numa série de fatores importantes do ponto de vista experimental e, também, do ponto de vista da interpretação dos resultados, como a simplicidade estrutural, com equação de estado previamente determinada, a transparência na região do visível, a viabilidade na obtenção de amostras monocristalinas, o interesse tecnológico (uso em janelas óticas, lentes ou prismas), o tipo de ligação química, a polarizabilidade dos cátions desprezível frente a dos ânions no caso de compostos iônicos, e outros. Foram nove os materiais selecionados, todos eles monocristalinos, os quais podem ser classificados em três grupos: i) fluoretos: LiF (Fluoreto de Lítio), CaF<sub>2</sub> (Fluoreto de Cálcio ou fluorita) e MgF<sub>2</sub> (Fluoreto de Magnésio); ii) materiais superduros: c-BN (Nitreto de Boro Cúbico), C (Diamante) e 3C-SiC (Carboneto de Silício Cúbico), e iii) óxidos: ZrO<sub>2</sub> (Zircônia) cúbica e monoclinica e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Safira).

Estes grupos de materiais cerâmicos representam três situações físicas relevantes quanto ao tipo de ligação química entre os átomos. Os fluoretos são essencialmente compostos iônicos, os materiais superduros são essencialmente covalentes, e os óxidos representam uma categoria intermediária, com ligações parcialmente iônicas.

No grupo dos fluoretos, os compostos estudados são transparentes e largamente utilizados na fabricação de lentes, prismas e janelas óticas. A comparação dos resultados obtidos para os três casos permitirá analisar o comportamento da polarizabilidade do flúor em diferentes ambientes cristalinos.

O grupo de materiais superduros tem grande importância tecnológica devido à alta dureza, alta condutividade térmica e alta resistividade elétrica, que, dentre outros fatores, são características destes materiais. Os três materiais são compostos por átomos pequenos e apresentam rede cúbica com intensas ligações covalentes, que são responsáveis por estas propriedades físicas interessantes.

Os óxidos selecionados são transparentes e também apresentam aplicações tecnológicas importantes. Do ponto de vista de pesquisa básica, os resultados obtidos permitem investigar o comportamento da polarizabilidade do oxigênio como função da distância interatômica, em diferentes ambientes cristalinos. A zircônia torna possível analisar o comportamento do íon em duas estruturas cristalinas diferentes do mesmo composto e investigar o que acontece no caso de uma rede anisotrópica, como a da zircônia monoclinica, submetida à pressão.

A análise dos resultados experimentais obtidos no presente estudo sistemático é feita a partir de uma revisão teórica abrangente, considerando os diferentes modelos existentes para o índice de refração. O objetivo desta análise é correlacionar os parâmetros físicos obtidos, na busca de similaridades ou diferenças entre os vários materiais. O resultado desta análise pode servir de base para o desenvolvimento de novos

modelos ou teorias sobre os mecanismos físicos responsáveis pelo índice de refração de um material.

O procedimento experimental desenvolvido durante o presente trabalho ensejou o estudo do uso do método interferométrico para medida de pressão na DAC, buscando vantagens adicionais frente à técnica de fluorescência do rubi. O deslocamento das franjas de interferência com a pressão, uma vez calibrado, pode ser usado para determinar a pressão em células que possuam uma janela transparente. A sensibilidade do método pode chegar a ser consideravelmente maior do que a da técnica de fluorescência do rubi (dependendo do material usado e do processo de preparação da amostra).

A apresentação e a análise dos resultados obtidos neste trabalho são feitas da seguinte maneira: no capítulo I é apresentada uma revisão sobre as teorias e modelos existentes sobre o índice de refração, tanto do ponto de vista clássico, quanto do ponto de vista da Mecânica Quântica. São apresentados os modelos que possam ser utilizados na análise dos resultados obtidos para o comportamento do índice de refração durante a variação do volume. No capítulo II encontra-se um breve resumo sobre algumas características físicas e aplicações tecnológicas importantes dos três grupos de materiais estudados. No capítulo III é feita uma descrição sobre a DAC e a técnica de fluorescência de rubi. São apresentados detalhes sobre o método interferométrico e sobre o processo de preparação das amostras, desenvolvidos no presente trabalho. No capítulo IV são apresentados os resultados experimentais obtidos para a dependência do índice de refração com a pressão para todos os compostos. No capítulo V, os resultados experimentais são analisados e discutidos à luz das teorias e modelos apresentados no capítulo I, destacando as similaridades e diferenças entre os três grupos de materiais. No capítulo VI é feito o estudo sobre a viabilidade do uso do método interferométrico para a

medida de alta pressão em comparação com a técnica de fluorescência do rubi. Finalmente, são apresentadas as conclusões do presente trabalho e algumas sugestões para a continuidade do mesmo.

## I. O ÍNDICE DE REFRAÇÃO

Segundo a Teoria Eletromagnética Clássica, o índice de refração está relacionado à polarização resultante em materiais submetidos à ação de um campo elétrico. Esta polarização pode ser descrita em termos de propriedades individuais dos átomos do sistema. Cada átomo pode ser considerado como uma entidade localizada, que se polariza na presença do campo incidente, adquirindo um momento de dipólo elétrico. O efeito resultante é a polarização macroscópica do material.

O índice de refração também pode ser relacionado a propriedades coletivas do sistema atômico, como a banda de energia proibidas do material (“band gap”) e as frequências características de vibração coletiva dos átomos. Estes parâmetros são de fácil interpretação física, são detectáveis experimentalmente e representam aspectos importantes dos materiais.

Neste capítulo serão apresentados as diferentes abordagens e modelos usados na análise dos resultados experimentais obtidos para a correlação entre o índice de refração e a variação de volume dos materiais estudados.

### I.1 Polarização em Materiais Dielétricos

Do ponto de vista clássico, o cristal é representado por caroços atômicos, contendo os núcleos e os elétrons das camadas mais internas, e pelas respectivas nuvens eletrônicas, contendo os elétrons mais externos. Em cristais iônicos, as entidades que compõem o cristal têm carga elétrica definida, podendo ser positiva ou negativa. Nos

materiais covalentes, os elétrons da nuvem eletrônica são compartilhados entre átomos vizinhos, dando origem a ligações direcionais fortes.

Os materiais estudados no presente trabalho podem ser classificados como dielétricos, ou seja, são materiais nos quais os elétrons da nuvem eletrônica estão fortemente ligados às moléculas ou íons. Sob a ação de um campo elétrico incidente, o equilíbrio entre a força elétrica associada ao campo e a força de interação Coulombiana entre o caroço atômico e a nuvem eletrônica, faz com que o deslocamento relativo entre as cargas positivas e negativas seja finito. As moléculas ou átomos adquirem um momento de dipólo induzido e o efeito macroscópico resultante é a polarização do material.

Em campos de baixa intensidade, efeitos não lineares podem ser desprezados e o vetor polarização,  $P$ , é proporcional ao campo incidente. Neste caso, define-se:

$$P = \chi E \quad (I-1)$$

onde  $\chi$  é o tensor susceptibilidade elétrica, relacionado à estrutura eletrônica do sistema [Ha 80]. Para materiais com simetria cúbica ou isotrópicos, como a maioria dos estudados no presente trabalho, o tensor  $\chi$  reduz-se a um escalar. Este será o caso considerado na apresentação a seguir.

O vetor deslocamento elétrico gerado no material,  $D$ , é dado por:

$$\begin{aligned} D &= E + 4\pi P \\ &= E + 4\pi(\chi E) \end{aligned} \quad (I-2)$$

A constante dielétrica é definida como sendo a razão entre o vetor deslocamento elétrico gerado e o campo aplicado:

$$\varepsilon = D/E \quad (I-3)$$

Para materiais cúbicos ou isotrópicos, o tensor  $\varepsilon$  também reduz-se a um escalar. Utilizando a eq.(I-2), chega-se à seguinte relação entre a constante dielétrica e a susceptibilidade elétrica de um material:

$$\varepsilon = \frac{E + 4\pi(\chi E)}{E} \quad (\text{I-4})$$

ou:

$$\varepsilon = 1 + 4\pi\chi \quad (\text{I-5})$$

O índice de refração  $n$  é definido como:

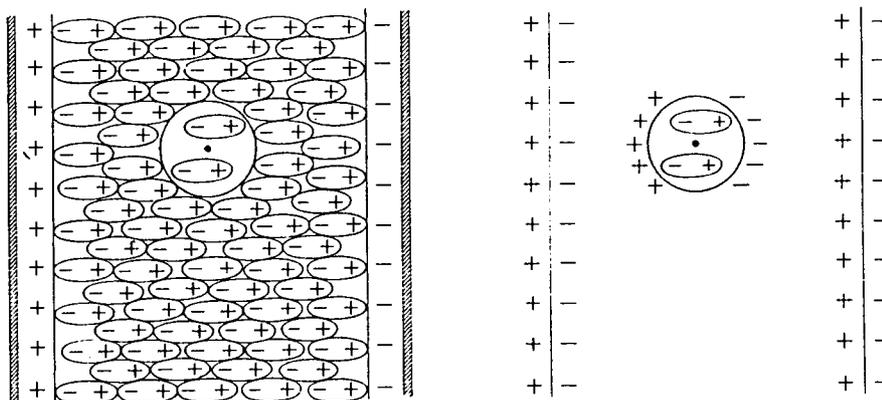
$$n = \varepsilon^{1/2} \quad (\text{I-5a})$$

Este parâmetro representa, de acordo com as eqs.(I-2), (I-3) e (I-5a), uma medida relativa da polarização provocada no material pela incidência de um campo elétrico. No presente trabalho, será considerada a faixa de frequências do campo elétrico que fica abaixo da região de absorção de energia por parte dos elétrons.

Do ponto de vista microscópico, o campo elétrico local atuando sobre um dado átomo ou íon inserido num material dielétrico, será afetado pela própria polarização causada no meio e, portanto, será diferente do campo externo aplicado. O cálculo do campo elétrico local pode ser feito considerando-se o seguinte artifício: imagina-se uma cavidade esférica no interior do dielétrico, em torno do átomo a ser analisado, conforme mostra a Fig.I-1. Neste contexto, o dielétrico externo à cavidade pode ser tratado como um contínuo, e os demais átomos na cavidade, como dipólos individuais. As contribuições para o campo efetivo são:

- $E_1$ : campo externo aplicado;

- $E_2$ : campo despolarizante resultante da carga de polarização nas superfícies externas do material;
- $E_3$ : campo devido à carga de polarização na superfície da cavidade, paralelo ao campo incidente;
- $E_4$ : campo devido aos dipólos no interior da cavidade.



**Fig. I-1** Representação dos campos elétricos num dielétrico considerando uma cavidade esférica em torno do átomo considerado.

O campo elétrico macroscópico é dado pela soma  $E_m = E_1 + E_2$ . A contribuição  $E_3$  pode ser calculada a partir da densidade de carga de polarização na superfície da cavidade esférica:

$$E_3 = (4\pi/3) P \quad (I-6)$$

O campo microscópico devido às moléculas no interior da cavidade é o único que dependerá da estrutura cristalina do material. Para o caso de cristais cúbicos, gases ou líquidos, ocorre um cancelamento das contribuições de todos os dipólos, resultando em  $E_4=0$  [RMC82]. Nestes casos, o campo efetivo local será dado, então, por:

$$E_{loc} = E_m + (4\pi/3) P \quad (I-7)$$

Considerando que haja  $N$  moléculas por unidade de volume no material, cada uma com momento de dipólo induzido,  $\mu$ , a polarização resultante também pode ser escrita como:

$$P = N\mu \quad (I-8)$$

O momento de dipolo induzido será diretamente proporcional ao campo local:

$$\mu = \alpha E_{loc} \quad (I-9)$$

onde  $\alpha$  é o tensor polarizabilidade eletrônica, que pode ser definido como sendo a capacidade de polarização do átomo na presença de um campo elétrico.

Como a polarizabilidade eletrônica  $\alpha$  relaciona dois vetores - o campo elétrico atuando sobre o átomo e o momento de dipólo elétrico induzido pelo próprio campo - ela é, em princípio, uma grandeza tensorial que depende das propriedades do meio onde o átomo está inserido. Conseqüentemente, a componente da polarização resultante num material anisotrópico será diferente para diferentes direções cristalinas. Entretanto, para materiais isotrópicos ou com simetria cúbica,  $\alpha$  reduz-se a um escalar e a polarização resultante é a mesma para todas as direções.

As grandezas definidas acima, seguindo a Teoria Eletromagnética Clássica, permitem deduzir as seguintes relações para o índice de refração em função da polarizabilidade eletrônica:

### I.1-1 Relação de Drude

No caso ideal de átomos não interagentes, como num gás rarefeito, o campo efetivo local será igual ao incidente e, portanto, de acordo com as eqs. (I-1), (I-8) e (I-9):

$$\begin{aligned}
 \mathbf{P} &= \chi \mathbf{E} \\
 &= N\boldsymbol{\mu} \\
 &= N(\alpha \mathbf{E})
 \end{aligned}$$

Usando a relação (I-5), obtém-se:

$$\begin{aligned}
 \chi &= N\alpha \\
 &= (\varepsilon - 1)/4\pi
 \end{aligned}$$

E, finalmente:

$$n^2 - 1 = 4\pi N\alpha \quad (\text{I-10})$$

conhecida como relação de Drude, válida para átomos não interagentes.

### I.1-2 Relação de Lorentz-Lorenz

Num meio dielétrico usual os átomos ou íons interagem entre si e, na presença de um campo elétrico incidente, esta interação provoca correções locais no campo que atua sobre cada átomo. Neste caso, o vetor polarização pode ser escrito como:

$$\begin{aligned}
 \mathbf{P} &= \chi \mathbf{E}_m \\
 &= N(\alpha \mathbf{E}_{loc})
 \end{aligned}$$

Usando a expressão para o campo efetivo local, eq.(I-7), a susceptibilidade elétrica pode ser escrita como:

$$\begin{aligned}
 \frac{\mathbf{P}}{\mathbf{E}_m} &= \frac{N\alpha}{1 - \frac{4\pi}{3} N\alpha} \\
 &= \frac{\varepsilon - 1}{4\pi}
 \end{aligned} \quad (\text{I-11})$$

que resulta, para frequências na faixa do visível, na relação de Lorentz-Lorenz:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} N\alpha \quad (\text{I-12})$$

válida para cristais com simetria cúbica, gases ou líquidos.

As abordagens de Drude e Lorentz-Lorenz, eqs. (I-10) e (I-12), relacionam o índice de refração à densidade e à polarizabilidade dos átomos ou íons. As propriedades microscópicas do meio estão implicitamente consideradas no conceito de polarizabilidade eletrônica.

É importante notar que, no modelo original de Lorentz-Lorenz, usado no estudo de sólidos cristalinos, a polarizabilidade era considerada um parâmetro constante do material, sendo relevante apenas a relação entre o índice de refração e a densidade. Mueller [Mu35], analisando o que aconteceria com o índice de refração de um material durante a variação da densidade, propôs que fosse considerada a variação da polarizabilidade no modelo de Lorentz-Lorenz. O aumento da densidade provoca um aumento no número de entidades polarizáveis por unidade de volume, mas a polarizabilidade de cada entidade diminui devido à diminuição do volume disponível. A competição entre estes dois fatores determina se o índice de refração do material aumenta ou diminui durante a variação da densidade.

Segundo Mueller, o índice de refração seria, então, função de  $N$  e  $\alpha$ :  $n = f(N, \alpha)$ , cuja variação é expressa por:

$$\frac{dn}{dN} = \left( \frac{\partial n}{\partial N} \right)_{\alpha} + \left( \frac{\partial n}{\partial \alpha} \right)_{N} \frac{\partial \alpha}{\partial N} \quad (\text{I-13})$$

A primeira parcela é positiva, pois o aumento do número de entidades polarizáveis por unidade de volume provoca um aumento no índice de refração. A segunda parcela, entretanto, será negativa já que a polarizabilidade de cada entidade deverá diminuir com o aumento da densidade.

As derivadas parciais podem ser calculadas a partir da relação de Lorentz-Lorenz, eq. (I-12):

$$\left(\frac{\partial n}{\partial N}\right)_\alpha = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{6nN} \quad (\text{I-14})$$

e:

$$\left(\frac{\partial n}{\partial \alpha}\right)_N = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{6n\alpha} \quad (\text{I-15})$$

$$= \frac{N}{\alpha} \left(\frac{\partial n}{\partial N}\right)_\alpha \quad (\text{I-16})$$

Então, a derivada total do índice de refração pode ser expressa por:

$$\frac{dn}{dN} = \left(1 + \frac{N}{\alpha} \frac{\partial \alpha}{\partial N}\right) \left(\frac{\partial n}{\partial N}\right)_\alpha \quad (\text{I-17})$$

$$= (1 - \Lambda_o) \left(\frac{\partial n}{\partial N}\right)_\alpha \quad (\text{I-18})$$

onde  $\Lambda_o$  é uma constante fenomenológica válida para pressões hidrostáticas, conhecida como parâmetro de Mueller, ou constante de polarizabilidade por deformação (“strain polarizability constant”):

$$\Lambda_o = - \frac{\partial(\alpha / \alpha_o)}{\partial(N / N_o)} \quad (\text{I-19})$$

ou:

$$\Lambda_o = \frac{\partial(\alpha / \alpha_o)}{\partial(V / V_o)} \quad (\text{I-20})$$

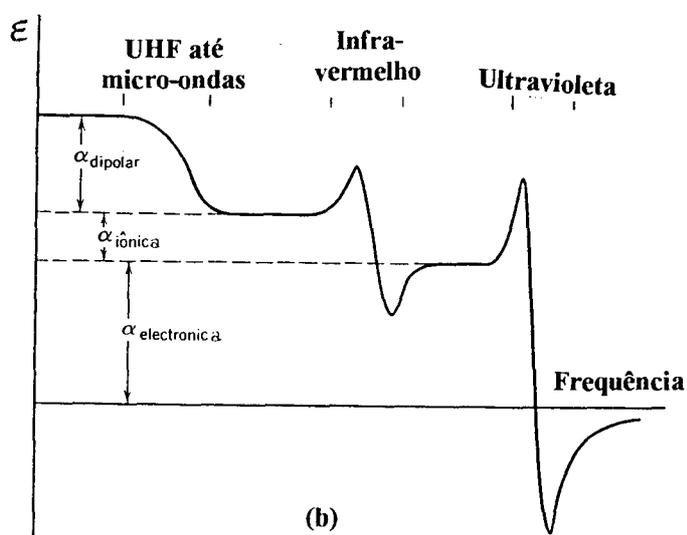
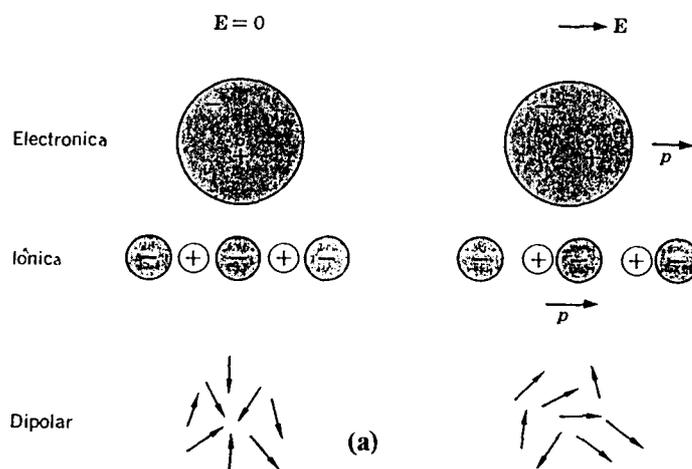
Usando a eqs. (I-18) e (I-14), chega-se a seguinte expressão para o parâmetro de Mueller, de acordo com a relação de Lorentz-Lorenz:

$$\Lambda_o = 1 - \left[ \frac{6nN}{(n^2 - 1)(n^2 + 2)} \right] \frac{dn}{dN} \quad (\text{I-21})$$

Como as grandezas entre colchetes são todas positivas,  $A_o$  pode ser maior ou menor do que um, dependendo do sinal da variação total do índice de refração com a pressão,  $dn/dN$ .

## **I.2 Polarizabilidade Eletrônica**

A polarizabilidade eletrônica está relacionada ao momento de dipólo induzido no átomo pelo deslocamento relativo entre a nuvem eletrônica e o caroço do átomo ou íon. Existem ainda outros dois fatores que podem contribuir para a polarizabilidade total de um material, conforme mostra a Fig. I-2(a). A contribuição iônica é devida ao deslocamento e à deformação de um íon em relação aos demais constituintes da rede; a polarizabilidade orientacional pode existir em materiais que contêm moléculas com dipólo elétrico permanente. A Fig. I-2 (b) apresenta de forma esquemática, a dependência destas três contribuições com a frequência do campo aplicado. Na faixa do visível predomina a polarizabilidade eletrônica, devido à inércia das moléculas e íons em altas frequências.



**Fig.1-2** (a) Representação das três contribuições para a polarizabilidade total de um sistema, (b) representação esquemática da variação da constante dielétrica com a frequência do campo incidente.

## I.2-1 Modelos para a Polarizabilidade Eletrônica

Dentre os vários modelos para a polarizabilidade eletrônica existentes na literatura, serão apresentados aqueles que possam ser utilizados para estudar o comportamento do índice de refração durante a variação da distância interatômica com a pressão.

### I.2-1.1 Modelo de Casca e Caroço

A teoria que conduz às relações de Lorentz-Lorenz e Drude considera que o único agente responsável pela polarização de um material seja o campo elétrico local (eq. (I-7)). Conforme Dick e Overhauser [DO58], que investigaram o efeito das interações de curto alcance entre íons vizinhos sobre a polarizabilidade dos mesmos, as deformações resultantes deste tipo de interação, não consideradas na teoria clássica simples, também são responsáveis pela polarização resultante do sistema.

A análise realizada por Dick e Overhauser baseia-se em cálculos quânticos da energia de interação entre átomos, levando em conta as seguintes contribuições:

- a) energia de interação Coulombiana entre os elétrons dos átomos vizinhos;
- b) energia de interação Coulombiana entre os elétrons e os núcleos de átomos vizinhos;
- c) energia de interação entre os núcleos vizinhos;
- d) energia de interação do tipo troca, que existe na região de superposição entre as nuvens eletrônicas dos átomos vizinhos e entre as nuvens e os núcleos dos átomos;

Além destas contribuições, consideram que os elétrons mais distantes do núcleo sofrem mais profundamente o efeito do campo elétrico aplicado, devido ao fato de estarem menos ligados ao íon. Portanto, os íons com configuração de gás nobre podem ser vistos como uma casca esférica com  $p$  elétrons, circundando um caroço que contém o núcleo e os elétrons das camadas mais internas. Na presença de um campo elétrico, a casca manteria sua forma esférica, porém se deslocaria como um todo em relação ao caroço. A polarizabilidade seria mantida finita devido à ação de uma força restauradora atuando entre o caroço e a casca, representada por uma constante de mola  $k$ .

Sendo  $x$  o deslocamento relativo entre casca e caroço, no equilíbrio o módulo da força elétrica atuando sobre a casca deve ser igual ao módulo da força restauradora, ou seja:

$$F = \beta E_{loc} = kx \quad (I-22)$$

onde  $\beta$  é a carga da casca eletrônica. O momento de dipólo induzido no íon pelo campo efetivo será:

$$\mu = \alpha E_{loc} = \beta x \quad (I-23)$$

Eliminando-se  $E_{loc}$  das eqs. (I-22) e (I-23), obtém-se a seguinte relação para a polarizabilidade do íon no cristal:

$$\alpha = \beta^2/k \quad (I-24)$$

e a relação de Lorentz-Lorenz, desprezando a polarização iônica da rede, pode ser escrita, então, como:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} N \left( \frac{\beta_-^2}{k_-} + \frac{\beta_+^2}{k_+} \right) \quad (I-25)$$

onde  $+$  e  $-$  representam os cátions e ânions, respectivamente. Segundo o modelo proposto por Dick e Overhauser, a carga efetiva  $\beta$  da casca é afetada pelas interações de curto alcance, diferindo do produto do número de elétrons pela carga eletrônica,  $pe$ . Os

resultados da teoria mostram que a carga efetiva é ligeiramente menor do que  $p.e$  para os ânions, e maior do que  $p.+e$  para os cátions, como consequência das interações de troca entre os íons vizinhos.

Apesar da eq.(I-25) ser simples, a determinação experimental dos parâmetros  $\beta$  e  $k$  não pode ser feita de forma direta. Entretanto, este modelo é importante para a visualização dos mecanismos físicos relacionados à polarizabilidade eletrônica.

### 1.2-1.2 Polarizabilidade e Raios Atômicos

Alguns modelos semi-empíricos sugerem uma dependência explícita entre a polarizabilidade e o raio atômico ou a distância interatômica, conhecidos para a maioria dos compostos existentes.

Consideremos, primeiramente, um modelo bastante simples: um átomo isolado, formado por um núcleo com carga pontual  $Ze$ , é rodeado por uma nuvem eletrônica esférica de raio  $R_o$ , com distribuição uniforme de carga. Na presença de um campo elétrico local, o centro da nuvem eletrônica será deslocado em relação ao núcleo sem entretanto ocorrerem distorções na forma esférica da nuvem. O deslocamento relativo,  $x$ , pode ser obtido a partir da condição de equilíbrio das forças que atuam no núcleo: por um lado, a força elétrica  $ZeE_{loc}$  atua no sentido do campo, enquanto que uma força eletrostática entre o núcleo e a nuvem tende a restaurar a configuração inicial. A carga negativa que atrai o núcleo, segundo a lei de Gauss, será apenas a que se encontra no interior da esfera de raio  $x$ , dada por:  $(Zex^3)/R_o^3$ . O equilíbrio entre estas forças existirá se:

$$ZeE_{loc} = \frac{Ze(Zex^3 / R_o^3)}{x^2} \quad (I-26)$$

ou seja:

$$Zex = R_o^3 E_{loc} \quad (I-27)$$

O lado esquerdo da relação (I-27) corresponde ao momento de dipólo  $\mu$  criado no processo, relacionado à polarizabilidade do sistema através de  $\mu = \alpha E_{loc}$ . Para a polarizabilidade do átomo chega-se a seguinte expressão:

$$\alpha = R_o^3 \quad (I-28)$$

Neste modelo simples, a polarizabilidade do átomo independe do campo polarizante e é proporcional ao volume do átomo.

A partir deste resultado simples outros modelos semi-empíricos foram propostos relacionando  $\alpha$  ao raio atômico. Em geral o objetivo principal dos modelos é explicar a variação da polarizabilidade de um determinado átomo ou íon quando este passa do estado “livre” (longe da influência de outros átomos ou íons) para o estado cristalino. Alguns autores ([TKS53], [Ru63]) sugerem, tendo em vista a influência do potencial cristalino sobre os íons, que a polarizabilidade dos cátions aumenta e a dos ânions diminui durante esta mudança de estado. Além disso, assumem que o valor da polarizabilidade de um íon no estado cristalino seria função apenas das propriedades inerentes ao íon, como sua carga elétrica e seu raio, independentemente do composto onde ele estivesse inserido.

Os modelos empíricos relacionando  $\alpha$  ao raio atômico, tendo o resultado do modelo simples, eq. (I-28), como ponto de partida, são do tipo [AS73], [SV76], [SAS77], [SAJ80]:

$$\frac{\alpha_{\pm}}{\alpha_{\pm}^o} = A \left( \frac{r_{\pm}}{r_{\pm}^o} \right)^t \quad (I-29)$$

onde  $\alpha_+$  e  $\alpha_-$  representam a polarizabilidade dos cátions e ânions,  $r_+$  e  $r_-$  os respectivos raios iônicos,  $A$  e  $t$  são constantes e o superescrito “o” indica o estado livre. Estes modelos consideram que o potencial cristalino em compostos iônicos aumente a polarizabilidade e o raio atômico dos cátions e diminua ambos para os ânions [Le69], [Ru63].

Entretanto, a polarizabilidade e o raio dos íons no estado livre não são determináveis experimentalmente de forma direta, sendo necessário recorrer a cálculos teóricos e procedimentos empíricos. Tradicionalmente, os valores assumidos para a polarizabilidade dos íons são os determinados por Pauling em 1927 [Pa27], apresentados na Tabela I-1. Como podemos notar, a polarizabilidade dos ânions é consideravelmente maior do que a dos cátions, o que é devido ao número e à localização dos elétrons na nuvem eletrônica.

**Tabela I-1** Polarizabilidade Eletrônica dos íons no estado “livre” ( $10^{-3} \text{ nm}^3$ ) [Pa27]

$\text{F}^{-1}$	$\text{O}^{-2}$	$\text{N}^{-3}$
1.04	3.88	28.8
$\text{Li}^{+1}$	$\text{Mg}^{+2}$	$\text{Ca}^{+2}$
0.029	0.094	0.47
$\text{B}^{+3}$	$\text{Al}^{+3}$	$\text{C}^{+4}$
0.003	0.052	0.0013
$\text{Si}^{+4}$	$\text{Zr}^{+4}$	
0.0165	0.37	

### I.2-1.3 Polarizabilidade e Distância Interatômica

Existem outros modelos que, no lugar de considerarem a relação entre a polarizabilidade e o raio atômico, levam em conta a dependência desta com a distância interatômica,  $r$ . Entretanto, é importante notar que, durante a variação do volume do

material, as variações relativas dos raios atômicos e da distância interatômica estão diretamente correlacionadas.

Os modelos que consideram a dependência explícita com a distância interatômica, estão baseados em comparações sistemáticas do comportamento da polarizabilidade de um dado íon em diferentes compostos, com diferentes distâncias interatômicas.

Para compostos iônicos, a polarizabilidade dos cátions geralmente é pequena, comparada à dos ânions, conforme mostra a Tab.I-1. Portanto, a maioria dos modelos existentes apresenta uma relação para a polarizabilidade dos ânions em função da distância interatômica, assumindo que a dos cátions permaneça praticamente constante.

Como consequência da carência de resultados experimentais em altas pressões, uma análise que considere a influência direta da variação de volume sobre o comportamento da polarizabilidade dos átomos num determinado cristal, existe apenas para alguns casos e para pressões menores que 1 GPa.

A seguir descreveremos alguns modelos simples encontrados na literatura, que dependem apenas de um parâmetro. Os demais modelos, ou não apresentam de forma explícita a dependência com a distância interatômica, ou dependem de uma série de parâmetros empíricos, não disponíveis para os materiais estudados no presente trabalho.

#### -Modelos de Coker

Segundo Coker [Co76], se os elétrons dos íons estiverem distribuídos numa cavidade esférica, a polarizabilidade será proporcional a  $r_o^3$ , de forma análoga ao resultado anterior apresentado para átomos individuais (eq.(I-28)). Se os elétrons estiverem localizados numa casca esférica, a polarizabilidade será proporcional a  $r_o^4$ . Levando em conta a correlação que existe entre raio atômico e distância interatômica,

Coker propôs duas funções para  $\alpha_-$ , que se aproximam de  $r^m$  para pequenos valores da distância interatômica,  $r$ , e de  $\alpha_-^o$  para grandes valores de  $r$ :

$$\alpha_- = \frac{\alpha_-^o}{1 + Cr^{-m}} \quad (\text{I-30})$$

e:

$$\alpha_- = \alpha_-^o \left( 1 - e^{-x} \left( 1 + x + \dots + \frac{x^{m-1}}{(m-1)!} \right) \right) \quad (\text{I-31})$$

onde  $x=Cr$ ,  $C$  é um parâmetro de ajuste e  $m$  pode assumir os valores 3 ou 4.

#### -Modelo de Wilson & Curtis

Wilson & Curtis [WC70] apresentam um modelo alternativo, onde consideram que a polarizabilidade do ânion é sensível ao ambiente cristalino e que a distribuição de elétrons na nuvem eletrônica está sujeita a uma força compressiva  $F$ , provocada pela interação com os elétrons dos íons vizinhos. Um incremento  $dF$  na força compressiva causaria um decréscimo na polarizabilidade e no volume efetivo do  $i$ -ésimo íon, ou seja:

$$d\alpha_i = -k_i \alpha_i dF_i \quad (\text{I-32})$$

onde  $k_i$  é uma constante análoga à compressibilidade. Integrando esta relação, obtém-se:

$$\ln \alpha_i = \ln \alpha_i^o - k_i F_i \quad (\text{I-33})$$

A força repulsiva pode ser obtida a partir da energia potencial cristalina  $U$ , escrita como a soma de um termo de interação Coulombiana com um potencial repulsivo  $R(r)$ :

$$U = -\alpha_M e^2 / r + R(r) \quad (\text{I-34})$$

onde  $\alpha_M$  é a constante de Madelung. Na distância interatômica de equilíbrio, a força resultante sobre o ânion deve ser nula, ou seja, ocorre um balanço entre as contribuições atrativas e repulsivas. Neste caso, a derivada da energia potencial é nula:

$$dU/dr = \alpha_M e^2 / r^2 + dR(r)/dr = 0 \quad (I-35)$$

Logo, a força repulsiva, que é proporcional à derivada primeira do potencial repulsivo, será dada por:

$$F(r) = -dR(r)/dr = \alpha_M e^2 / r^2 \quad (I-36)$$

Substituindo na eq.(I-33), obtém-se a seguinte expressão para a variação da polarizabilidade do ânion com a distância interatômica, independente da forma explícita do potencial repulsivo:

$$\alpha_i = \alpha_i^0 \exp(-b_i/r^2) \quad (I-37)$$

onde  $b_i = k_i \alpha_M e^2$ .

Os modelos de Coker e Wilson & Curtis foram testados para os halogenetos de metais alcalinos, através da comparação entre os valores calculados para a polarizabilidade dos ânions no estado livre e os valores encontrados na literatura. A concordância é razoável para todos os casos. No presente trabalho estes modelos serão testados considerando-se a variação da distância interatômica pela pressão.

#### I.2-1.4 Polarizabilidade e Frequência do Campo Incidente

O modelo clássico do oscilador harmônico de Drude-Lorentz [RMC82], descrito a seguir, permite relacionar a polarizabilidade à frequência do campo incidente e às propriedades atômicas do sistema. As grandezas envolvidas são diretamente comparáveis às utilizadas no tratamento quântico sobre o índice de refração, conforme será visto na seção I.2-2.

No presente modelo os elétrons são tratados como osciladores harmônicos, ou seja, como partículas presas a uma posição de equilíbrio por uma força restauradora linear. Considera-se que haja amortecimento no movimento, introduzindo-se uma força proporcional à velocidade dos elétrons. Na presença de uma onda eletromagnética o oscilador é impelido pelo campo elétrico e a resposta do meio é obtida somando-se a contribuição dos movimentos de todas as partículas.

Para determinar o deslocamento das partículas, utiliza-se a equação de movimento clássica para um oscilador harmônico amortecido unidimensional:

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + b \frac{dx}{dt} + \omega_o^2 x = \frac{e}{m} E_{loc,x} \quad (I-38)$$

onde  $e$  e  $m$  são a carga e a massa do oscilador,  $b$  é a constante de amortecimento e  $\omega_o$  é a frequência natural do oscilador não amortecido, relacionada à massa e ao raio atômico.

O campo local é o mesmo calculado no modelo de Lorentz-Lorenz, eq.(I-7). Considera-se que os campos elétricos envolvidos e a polarização resultante dependam periodicamente da posição e do tempo, com comprimento de onda muito maior que as dimensões da região onde a partícula se desloca. Neste caso, o campo local pode ser considerado uniforme, pois sua variação espacial é desprezível na vizinhança da partícula.

Usando a seguinte solução tentativa para a equação diferencial acima:

$$x(t) = x_o e^{-i\omega t} \quad (I-39)$$

onde  $\omega$  é a frequência do campo local, obtém-se para a amplitude do movimento,  $x_o$  :

$$x_o = \frac{e}{m} \frac{E_{loc}}{(\omega_o^2 - \omega^2 - ib\omega)} \quad (I-40)$$

O deslocamento da partícula será, então, proporcional ao campo impulsor,  $E_{loc}$ , e assumirá valores grandes quando a frequência do campo,  $\omega$ , for próxima à frequência natural do oscilador,  $\omega_o$ .

O momento de dipólo associado ao deslocamento da partícula será igual à  $ex$ , e a polarização resultante, caso haja  $N$  osciladores iguais por unidade de volume, será:  $P=Nex$ . Seguindo um procedimento análogo ao caso da abordagem de Lorentz-Lorenz:

$$\begin{aligned} P &= Nex \\ &= \chi E \\ &= \frac{(\varepsilon - 1)}{4\pi} E \end{aligned}$$

Substituindo as expressões para o campo local, eq. (I-7), e para a amplitude do movimento,  $x_o$ , obtém-se:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} N \frac{e^2}{m} \frac{1}{(\omega_o^2 - \omega^2 - ib\omega)} \quad (I-41)$$

Geralmente as partículas carregadas de um material apresentam propriedades diferentes umas das outras. Pode-se generalizar a relação acima, considerando que haja  $N_i$  partículas com frequência natural  $\omega_{oi}$  e parâmetro de amortecimento  $b_i$ , porém ainda todas com a mesma carga e mesma massa. Então:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} \frac{e^2}{m} \sum_i N_i \frac{1}{(\omega_{oi}^2 - \omega^2 - ib_i\omega)} \quad (I-42)$$

Definindo  $f_i$  como sendo a fração de osciladores do tipo  $i$ ,  $f_i=N_i/N$ , e considerando o caso de frequências na faixa do visível, obtemos:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} N \frac{e^2}{m} \sum_i \frac{f_i}{(\omega_o^2 - \omega^2 - ib\omega)} \quad (I-43)$$

Comparando a equação acima com a relação de Lorentz-Lorenz, eq. (I-12), chega-se a seguinte expressão para a polarizabilidade, agora levando em conta explicitamente as propriedades das partículas envolvidas no processo de polarização do material:

$$\alpha = \frac{e^2}{m} \sum_i \frac{f_i}{(\omega_{oi}^2 - \omega^2 - ib_i\omega)} \quad (\text{I-44})$$

Este resultado é semelhante ao que pode ser obtido através do formalismo da Mecânica Quântica, conforme será visto na próxima seção.

### I.2-2 Polarizabilidade e Mecânica Quântica

Um campo elétrico incidindo sobre um sistema quântico provoca alterações nas suas autofunções e autovalores de energia, devido à interação que ocorre com as partículas carregadas do meio. Esta interação, para campos de baixa intensidade, pode ser considerada como uma perturbação ao sistema. A solução da equação de Schrödinger para o sistema perturbado permite, então, determinar uma expressão para a polarizabilidade eletrônica dos átomos, baseada em primeiros princípios [Da66].

A equação de Schrödinger para o sistema perturbado pode ser escrita como:

$$\left( i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - H \right) \psi = -er \cdot E \psi \quad (\text{I-45})$$

onde  $H$  é o operador Hamiltoniano do sistema não perturbado, e  $-er \cdot E$  é o operador de interação entre uma partícula de carga  $e$  com um campo eletromagnético na aproximação de dipólo elétrico.

O campo elétrico pode ser representado por:

$$E = E_o \cos \omega t \quad (\text{I-46})$$

onde  $\omega$  é a frequência incidente.

Sejam  $\varphi_m$  as autofunções e  $E_m$  os autovalores do operador não perturbado,  $H$ . A teoria de perturbação de primeira ordem conduz ao seguinte resultado para a autofunção do  $m$ -ésimo estado do sistema perturbado [Da66]:

$$\psi_m = \left\{ \varphi_m + \sum_k [a_{mk} e^{i\omega t} + b_{mk} e^{-i\omega t}] \varphi_k \right\} e^{-i\omega_m t} \quad (\text{I-47})$$

onde  $\omega_m = E_m/\hbar$ . Substituindo as expressões para o campo elétrico e para a autofunção perturbada, eqs. (I-46) e (I-47), na equação de Schrödinger, eq. (I-45), obtém-se as seguintes expressões para os coeficientes  $a_{mk}$  e  $b_{mk}$ :

$$\begin{aligned} a_{mk} &= \frac{-eE_o \langle k|r|m \rangle}{2\hbar(\omega_{mk} - \omega)} \\ b_{mk} &= \frac{-eE_o \langle k|r|m \rangle}{2\hbar(\omega_{mk} + \omega)} \end{aligned} \quad (\text{I-48})$$

onde  $\langle k|r|m \rangle = \int \varphi_k^* r \varphi_m d\tau$ , e  $\omega_{mk} = \omega_m - \omega_k$ .

Este resultado é válido para frequências do campo incidente longe da condição de ressonância, ou seja, diferentes de  $\omega_{mk}$ .

O valor médio do momento de dipólo elétrico induzido pela interação com o campo incidente para o  $m$ -ésimo estado, correspondente à função de onda perturbada, é dado por:

$$\mu_m = \int \psi_m^*(er) \psi_m d\tau \quad (\text{I-49})$$

Utilizando a função de onda, eq. (I-47), com os respectivos coeficientes  $a_{mk}$  e  $b_{mk}$ , obtém-se a seguinte expressão, considerando apenas os termos de primeira ordem:

$$\mu_m = e \langle m|r|m \rangle + \sum_k \frac{2e^2 \omega_{mk} \langle m|r|k \rangle \langle k|r|m \rangle}{\hbar(\omega_{mk}^2 - \omega^2)} E_o \cos \omega t \quad (\text{I-50})$$

O primeiro termo corresponde ao momento de dipólo elétrico permanente do sistema no estado  $m$ . Para estados com paridade definida, o elemento de matriz  $\langle m|r|m\rangle$  é nulo. O segundo termo apresenta a mesma variação temporal que o campo elétrico incidente, ou seja, o momento de dipólo induzido tem a mesma frequência do campo aplicado.

O momento de dipólo induzido é, portanto, proporcional ao campo, e também pode ser escrito como:

$$\mu_m = \alpha E$$

onde  $\alpha$  é a polarizabilidade eletrônica. A partir da eq.(I-50), chega-se a seguinte expressão para  $\alpha$ , baseada em primeiros princípios:

$$\alpha = \sum_k \frac{2e^2 \omega_{mk} |\langle m|r|k\rangle|^2}{\hbar(\omega_{mk}^2 - \omega^2)} \quad (\text{I-51})$$

Os elementos de matriz evidenciam a dependência da polarizabilidade com as possíveis transições entre estados do sistema, provocadas pelo campo elétrico incidente.

Introduzindo a quantidade adimensional:

$$f_{km} = \frac{2m\omega_{km} |\langle k|r|m\rangle|^2}{\hbar} \quad (\text{I-52})$$

denominada intensidade de oscilador (“oscillator strength”) para a transição do estado  $m$  para o estado  $k$ , a polarizabilidade pode ser escrita como:

$$\alpha = \frac{e^2}{m} \sum_k \frac{f_{km}}{(\omega_{km}^2 - \omega^2)} \quad (\text{I-53})$$

Este resultado pode ser diretamente comparado ao resultado clássico obtido no modelo de Drude-Lorentz, eq. (I-44). Os elementos de matriz  $f_{km}$  correspondem, portanto, à fração de osciladores do tipo  $km$ , e  $\omega_{km}$  corresponde à frequência natural de vibração deste tipo de oscilador.

O cálculo da polarizabilidade requer o conhecimento das funções de onda e autovalores de todos os estados do sistema quântico. Estes dados são conhecidos apenas para o átomo de hidrogênio e para outros sistemas simples, onde não se incluem os materiais estudados no presente trabalho. No caso de sistemas atômicos complexos, as funções de onda podem ser estimadas a partir de métodos de aproximação.

Para relacionar a polarizabilidade eletrônica ao índice de refração, utiliza-se as relações clássicas de Drude e Lorentz-Lorenz, apresentadas na seção I.1. Entretanto, dada a complexidade da expressão obtida para  $\alpha$  partindo de primeiros princípios (eq. I-51), torna-se praticamente impossível obter uma relação geral e simples para o índice de refração em função de grandezas experimentais.

Todavia, o resultado quântico serve de referência para os demais modelos, bem como, de ponto de partida para novos modelos propostos. A eq.(I-51) sugere, por exemplo, que a polarizabilidade deve ser inversamente proporcional ao intervalo de energias do sistema, uma vez que depende de  $\omega_{km}^{-2}$ . Neste contexto, existe na literatura uma série de modelos empíricos propondo uma relação para o índice de refração em função da banda de energia proibida do material, conforme será apresentado na próxima seção.

### **I.3 Índice de Refração e Banda de Energia Proibida**

Dada a complexidade dos cálculos *ab initio*, alguns autores propõem modelos empíricos simples, relacionando diretamente o índice de refração à banda de energia proibida dos materiais [HV94], [RAS93], [Ru84], sem introduzir o conceito de polarizabilidade eletrônica.

Apesar da complexidade dos cálculos envolvendo autoestados ou bandas de energia, a banda de energia proibida é um parâmetro que tem imagem física de fácil interpretação, pode ser determinado experimentalmente e é conhecido para a maioria dos compostos cristalinos.

Do ponto de vista tecnológico, a determinação da banda de energia proibida é de fundamental importância para o uso em janelas para radiação eletromagnética. A largura da faixa de energia que pode ser transmitida e a correspondente região do espectro, são características individuais de cada material.

Os modelos encontrados na literatura pretendem correlacionar o índice de refração e a banda de energia proibida para a maior quantidade possível de materiais diferentes, com objetivo de determinar o índice de refração de novos materiais. Entretanto, é importante destacar que os modelos são empíricos e os autores, exceto quando indicado, não apresentam uma base física para as relações propostas.

Os modelos encontrados são apresentados a seguir.

#### -Modelo de Moss:

Moss [Mo50] em 1950, propôs a primeira relação simples entre índice de refração e banda de energia proibida,  $E_g$ , baseado no fato de que os níveis de energia eletrônicos num sólido cristalino são inversamente proporcionais ao quadrado da constante dielétrica. Então:

$$n^4 E_g = \text{constante} \quad (\text{I-54})$$

onde a constante é da ordem de 95 eV. Este modelo é limitado aos semicondutores com estrutura do diamante ou do tipo blenda de zinco.

-Modelo de Gupta e Ravindra:

Gupta e Ravindra [GR80], considerando a validade limitada da relação de Moss, analisaram os valores de  $n$  e  $E_g$  para uma série de semicondutores, e encontraram uma relação linear, independente da estrutura cristalina do material, do tipo:

$$n = 4,084 - 0,62E_g \quad (\text{I-55})$$

onde  $E_g$  é o valor numérico do “band gap” expresso em eV. Segundo Moss a relação acima é aplicável apenas para compostos com  $E_g$  da ordem de 4 eV [Mo85].

Ravindra et al. [RAS79] comentam sobre a dificuldade de justificar as relações de Gupta & Ravindra, e de Moss, segundo a teoria de bandas do material.

-Modelo de Ruoff:

A relação proposta por Ruoff [Ru84] é:

$$n^2 E_g = \text{constante} \quad (\text{I-56})$$

válida para sólidos de gases nobres, halogenetos e calcogenetos de metais alcalinos, incluindo os óxidos. O valor da constante é da ordem de 21.3 eV, sendo que a dispersão para os quarenta materiais considerados atinge valores de até 50%.

O autor comenta que uma relação do tipo inversa entre o índice de refração e a banda de energia proibida é esperada mas, aparentemente, não há uma fundamentação teórica para esse tipo de dependência. Ele sugere que seria interessante testar a relação acima para um dado sistema sob pressão, onde ocorrem variações significativas nas duas grandezas envolvidas. Porém inexistiam resultados experimentais numa faixa de pressão considerável para fazê-lo, exceto para o xenônio, que apresentou concordância razoável até 44 GPa.

-Modelo de Reddy, Anjaneyulu & Sarma

Reddy et al. [RAS93] propuseram uma relação exponencial da forma:

$$E_g e^n = \text{constante} \quad (\text{I-57})$$

onde o valor da constante é da ordem de 36.3 eV. Esta relação foi testada para 60 compostos binários, sendo que os valores estimados para o índice de refração concordam razoavelmente bem com os valores experimentais disponíveis.

- Modelo de Hervé & Vandamme

Hervé e Vandamme [HV94] recentemente propuseram a seguinte forma alternativa:

$$n = \sqrt{1 + \left( \frac{A}{E_g + B} \right)^2} \quad (\text{I-58})$$

onde  $A=13.6$  eV, correspondente à energia do estado fundamental do átomo de Hidrogênio, e  $B=3.4$  eV. Esta equação foi obtida considerando os resultados da teoria oscilatória para o movimento dos átomos na rede, relacionados à dispersão para a constante dielétrica em função da frequência do campo incidente.

Esta relação foi testada para mais de 100 compostos, inclusive ternários e quaternários. A concordância é satisfatória para a maior parte dos materiais semicondutores utilizados em estruturas optoeletrônicas, e para materiais com banda proibida na região de alta energia. Entretanto, ele não descreve bem o comportamento para materiais do grupo IV-IV.

Todas as relações propostas têm a seguinte característica em comum: quanto maior a banda de energia proibida de um material, menor será o valor do índice de refração correspondente. Esta proporcionalidade inversa é descrita de diversas maneiras,

usando potências ou relações exponenciais. O valor calculado para o índice de refração a partir da banda de energia proibida é comparado com o valor obtido experimentalmente. De fato, os compostos semicondutores apresentam índices de refração maiores do que os compostos isolantes.

Nenhum dos trabalhos encontrados verifica a validade da relação proposta para materiais submetidos à variação do volume. Somente para os materiais superduros encontra-se na literatura resultados experimentais sobre a variação da banda de energia proibida com a pressão, os quais, juntamente com os resultados experimentais obtidos para  $n(P)$ , viabilizam o teste dos modelos empíricos. Este teste será apresentado durante a análise dos resultados, no capítulo V.

## II. PROPRIEDADES FÍSICAS DOS MATERIAIS ESTUDADOS

Conforme foi apresentado na Introdução, os nove materiais selecionados para o presente trabalho podem ser classificados em três grupos: os fluoretos, LiF, MgF<sub>2</sub> e CaF<sub>2</sub>, que são tipicamente iônicos, largamente usados como janelas óticas, devido ao grande banda de energia proibida (cerca de 10 eV); os óxidos, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e ZrO<sub>2</sub> cúbica e monoclinica, que são parcialmente iônicos e têm várias aplicações tecnológicas importantes; e os materiais superduros, diamante, c-BN e 3C-SiC, que são tipicamente covalentes, são compostos simples, porém com propriedades físicas interessantes para a pesquisa básica e aplicada. Todos os materiais selecionados são transparentes na região do visível e, com exceção da ZrO<sub>2</sub> monoclinica, não sofrem transformação de fase na região de pressão estudada.

O objetivo do presente capítulo é apresentar as características físicas gerais dos compostos estudados, fornecer detalhes sobre suas estruturas cristalinas e as configurações eletrônicas dos átomos envolvidos. Estas informações são importantes para a análise dos resultados obtidos, onde o comportamento dos átomos é responsável pela resposta ótica do sistema submetido à alta pressão.

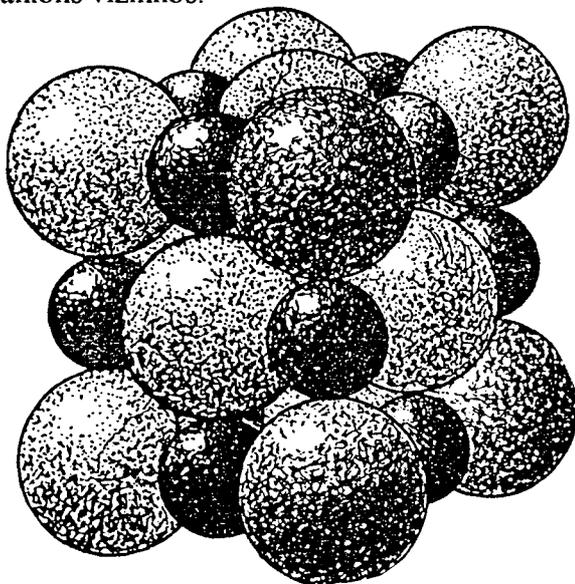
Exceto quando indicado, as figuras e os parâmetros de rede foram retirados da referência [Wy63] e os raios iônicos ou atômicos da referência [Ki67]. Os dados relativos à compressibilidade destes materiais e seus respectivos índices de refração à pressão ambiente serão apresentados conjuntamente no capítulo IV.

## II.1 Fluoretos

### II.1-1 LiF

Este halogeneto alcalino possui estrutura do tipo NaCl, conforme mostra a Fig.II-1, e é altamente iônico. É um material bastante usado em janelas óticas pois é transparente para energias até cerca de 13 eV, que corresponde à região do ultravioleta.

As configurações eletrônicas dos íons  $\text{Li}^+$  e  $\text{F}^-$  são equivalentes a dos gases nobres de hélio e neônio, respectivamente, com camadas eletrônicas fechadas e distribuições de carga esfericamente simétricas. A razão entre os raios do cátion e do ânion é uma das menores dentre os halogenetos alcalinos e, por consequência, a interação repulsiva entre íons negativos vizinhos deve ser significativa, acarretando em possíveis distorções na distribuição de carga na região de maior proximidade entre eles (ao longo da diagonal das faces da célula unitária). O pequeno valor da compressibilidade do LiF também deve estar relacionado às interações de curto alcance entre os ânions vizinhos.



- Configurações eletrônicas:



- Raios iônicos:

$$r_{\text{Li}^+} = 0.68 \text{ \AA} \text{ e } r_{\text{F}^-} = 1.33 \text{ \AA}$$

- Parâmetro de rede:

$$a_0 = 4.0173 \text{ \AA}$$

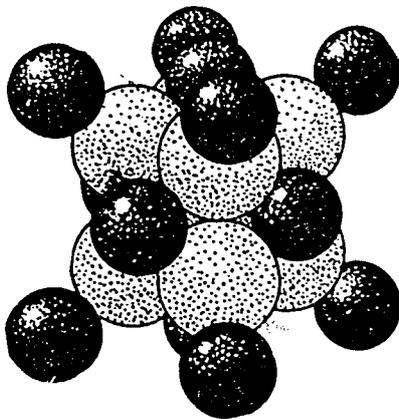
**Fig.II-1** Estrutura NaCl. As esferas maiores correspondem ao ânion.

II.1-2 CaF<sub>2</sub>

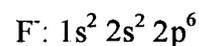
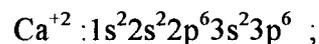
Este composto apresenta uma rede cúbica (estrutura da fluorita), contendo quatro moléculas por célula unitária, mostrada na Fig.II-2. A ligação química é predominantemente iônica. A estrutura da fluorita é um pouco mais complicada que a do NaCl, e uma das principais diferenças é a falta de simetria de inversão nos sítios dos ânions na fluorita.

Neste caso o cátion é particularmente grande em comparação ao ânion e praticamente não existe contato entre os ânions na estrutura cristalina.

A fluorita, tal como o LiF, também é bastante usada em janelas óticas devido à transparência desde a região do infravermelho até a do ultravioleta. Além disso, o composto CaF<sub>2</sub> apresenta dureza relativamente elevada, durabilidade, insolubilidade em água e bom comportamento frente a polimentos finais [Ha82].



- Configurações eletrônicas:



- Raios iônicos:

$$r_{\text{Ca}^{+2}} = 0.94 \text{ \AA} \quad \text{e} \quad r_{\text{F}^-} = 1.33 \text{ \AA}$$

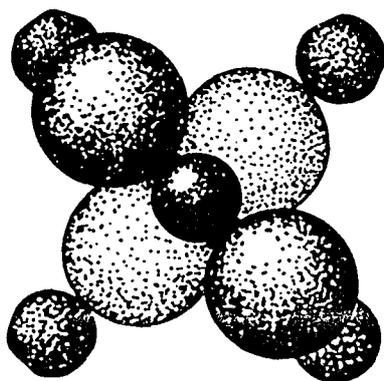
- Parâmetro de rede:

$$a_0 = 5.46295 \text{ \AA}$$

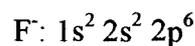
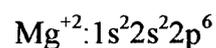
**Fig.II-2** Estrutura da fluorita, com tamanhos esperados para os íons. As esferas maiores correspondem ao ânion.

II.1-3 MgF<sub>2</sub>

A rede cristalina, neste caso, é tetragonal, com estrutura do tipo cassiterita (SnO<sub>2</sub>), também chamada de rutila (TiO<sub>2</sub>), contendo duas moléculas por célula unitária, conforme mostra a Fig.II-3. Os parâmetros de rede são tais que  $c < a$ , ou seja, a célula é achatada ao longo do eixo  $c$ , fazendo com que os ânions estejam mais próximos uns dos outros. Neste caso, as configurações eletrônicas do cátion e do ânion são ambas idênticas a do Neônio.



- Configurações eletrônicas:



- Raios iônicos:

$$r_{\text{Mg}^{+2}} = 0.65 \text{ \AA} \text{ e } r_{\text{F}^-} = 1.33 \text{ \AA}$$

- Parâmetros de rede:

$$a_0 = 4.623 \text{ \AA}$$

$$c_0 = 3.052 \text{ \AA}$$

**Fig.II-3** Estrutura do tipo cassiterita. As esferas maiores correspondem ao ânion.

Desde o advento de sistemas laser de alta energia no ultravioleta, o composto MgF<sub>2</sub> vem se destacando como material óticamente importante devido às suas características físicas. Algumas de suas propriedades interessantes para uso em lentes e janelas óticas, além da transparência, são: baixa solubilidade em água, dureza considerável, resistência a choques mecânicos, térmicos, feixes de laser de alta potência e

radiação de alta energia. Por ser um material naturalmente birrefringente, também é bastante usado como polarizador e placas retardadoras de onda.

Nenhum dos três fluoretos estudados apresenta transformação de fase na região de pressão estudada no presente trabalho, ou seja, até 8 GPa. Existem, na literatura, resultados experimentais sobre a dependência do índice de refração com a pressão para LiF e CaF<sub>2</sub> apenas até 0,7 GPa. Para MgF<sub>2</sub> esta dependência foi calculada a partir das constantes fotoelásticas, relacionadas ao comportamento do índice de refração quando são aplicadas pressões uniaxiais em determinadas direções cristalinas do material. As pressões utilizadas nestes casos são muito baixas, menores do que 0.1 GPa.

Do ponto de vista de propriedades físicas relevantes para a análise do comportamento do índice de refração com a pressão, estes três fluoretos são compostos essencialmente iônicos, e a imagem de entidades individuais localizadas, polarizáveis na presença de um campo elétrico, é bastante razoável. Tanto para o LiF quanto para o MgF<sub>2</sub>, o cátion é pequeno comparado ao ânion, sendo possível considerar apenas a variação da polarizabilidade do flúor durante a compressão da rede. Para o CaF<sub>2</sub>, esta aproximação também pode ser considerada, apesar do cátion ter dimensões relativamente grandes. A comparação dos resultados experimentais para os três casos, permitirá analisar o comportamento da polarizabilidade do flúor em três estruturas cristalinas diferentes, contendo íons vizinhos diferentes.

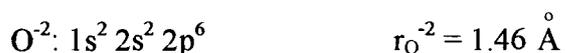
## II.2 Óxidos

### II.2-1 MgO

Os compostos formados por elementos alcalinos terrosos e oxigênio, como o MgO, apresentam estrutura cristalina do tipo NaCl (Fig.II-1). A distribuição de carga elétrica é menos localizada que nos halogenetos alcalinos, implicando num maior grau de covalência nas ligações químicas.

A razão entre os raios do cátion e do ânion para o MgO é pequena (0.47 [Ki67]) e a polarizabilidade do íon Mg pode ser considerada constante e desprezível frente à do oxigênio. Devido à proximidade entre os ânions, as contribuições repulsivas de curto alcance têm papel importante na interação entre os átomos de oxigênio.

As configurações eletrônicas e os raios iônicos são dados por:



O parâmetro de rede é  $a=4.213 \text{ \AA}$  [SB71].

A alta temperatura de fusão e inércia química do MgO, viabilizam uma série de aplicações tecnológicas e estudos em altas temperaturas. A grande banda de energia proibida deste composto também é explorada em janelas e dispositivos óticos.

Os resultados para a variação do índice de refração com a pressão do MgO foram obtidos durante o trabalho de Mestrado. Revelam um decréscimo praticamente linear deste parâmetro no intervalo de pressão estudado, até 10 GPa. Resultados anteriores são encontrados na literatura apenas para a região até 0,7 GPa, mostrando excelente concordância com os nossos resultados.

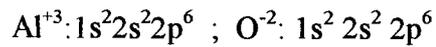
II.2-2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Devido à sua dureza elevada e boa transparência na região do visível, a safira ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) também é um material bastante usado como janela ótica, inclusive em câmaras de alta pressão, quando é necessário uma janela com faixa transparente maior que a do diamante.

A estrutura cristalina da safira é do tipo “corundum”, a qual pode ser indexada como romboédrica ou hexagonal (Fig.II-4). Sob a ação de pressão hidrostática tanto o ângulo romboédrico como as distâncias interatômicas diminuem praticamente na mesma proporção, ou seja, a compressão da safira é bastante isotrópica [SA79], o que facilita a interpretação dos resultados envolvendo variação de volume.

A safira é um material birrefringente uniaxial, com os índices de refração ordinário e extraordinário dados, respectivamente, por:  $n_o=1.768$  e  $n_e=1.760$  à pressão ambiente [DV67]. Na literatura existe um estudo experimental sobre a dependência do índice de refração com a pressão da safira até 0,7 GPa [DV67], onde foi observado um decréscimo praticamente linear para os índices ordinário e extraordinário. Do ponto de vista de pesquisa básica, seria interessante estender a região de pressão estudada para investigar a possível existência de efeitos não lineares nas propriedades óticas da safira. Além disso, como este material é usado como janela ótica em câmaras de alta pressão, é importante conhecer de antemão o comportamento do índice de refração da safira submetida a altas pressões.

- Configurações eletrônicas:



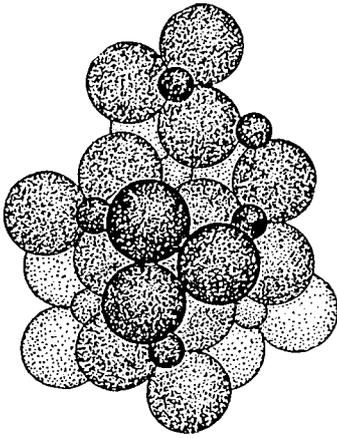
- Raios iônicos:

$$r_{\text{Al}^{+3}} = 0.45 \text{ \AA} \text{ e } r_{\text{O}^{-2}} = 1.46 \text{ \AA}$$

- Parâmetros de rede:

$$\text{romboédricos: } a_0 = 5.128 \text{ \AA} ; \alpha = 55^\circ 20'$$

$$\text{hexagonais: } a_0 = 4.76280 \text{ \AA} ; c_0 = 13.00320 \text{ \AA}$$



**Fig.II-4** Estrutura cristalina da safira. As esferas maiores correspondem ao oxigênio.

## II.2-3 ZrO<sub>2</sub>

A zircônia (ZrO<sub>2</sub>) é um dos materiais cerâmicos mais estudados atualmente devido às suas diversas propriedades físicas e tecnológicas importantes. Na literatura encontram-se vários estudos envolvendo diagrama de fases, estabilização, cálculos sobre estrutura de bandas de energia e sobre energia livre. Do ponto de vista de aplicações tecnológicas, as propriedades relevantes da zircônia são, dentre outras, seu alto índice de refração, alta dureza, estabilidade em atmosfera oxidante mesmo a temperaturas elevadas, resistência à abrasão, tenacidade, etc.

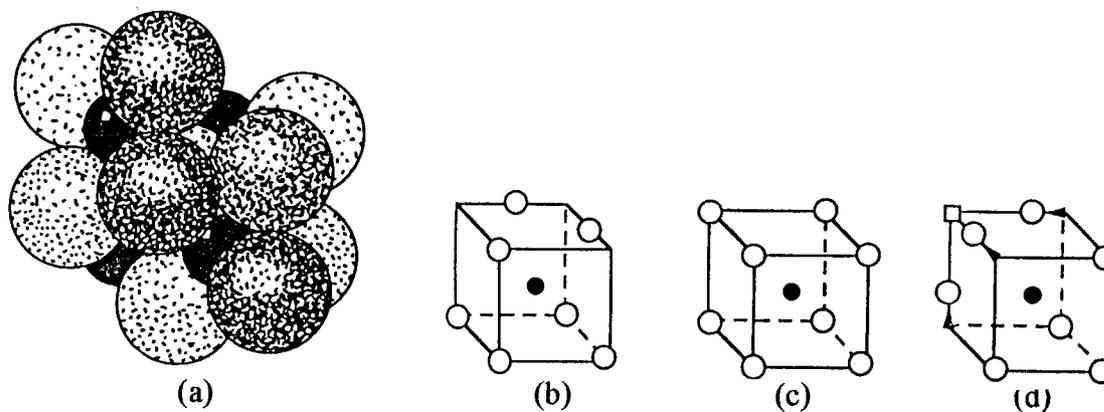
O mineral badeleita, ZrO<sub>2</sub>, apresenta estrutura cristalina do tipo fluorita distorcida, com rede monoclinica, onde o arranjo dos átomos é tal que os átomos de zircônio possuem número de coordenação igual a sete, conforme indica a Fig. II.5. Os átomos de oxigênio têm coordenações diferentes, sendo que os do tipo O<sub>I</sub> têm três cátions como vizinhos, enquanto que os do tipo O<sub>II</sub> têm quatro cátions vizinhos. Os

átomos  $O_{II}$  formam um quadrado planar que corresponde à metade de um arranjo cúbico normal, e os átomos  $O_I$  formam uma espécie de triângulo irregular cujo plano é aproximadamente paralelo ao dos átomos  $O_{II}$ . Os átomos de zircônio formam camadas paralelas ao plano (100), separando os dois tipos de oxigênio. A estrutura complexa da fase monoclinica sugere uma ligação apreciavelmente covalente entre os átomos [SMS74].

No presente trabalho foram consideradas as fases monoclinica (fase estável à pressão e temperatura ambientes) e cúbica (estabilizada com  $Y_2O_3$ ). Ambas são similares quanto às distâncias entre os átomos e ao número de coordenação [LCP93].

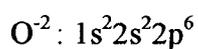
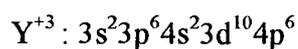
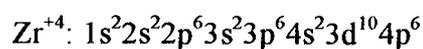
A fase cúbica, estabilizada com  $Y_2O_3$ , é do tipo fluorita, onde alguns átomos de zircônio ( $Zr^{+4}$ ) são aleatoriamente substituídos por átomos de ítrio ( $Y^{+3}$ ), gerando vacâncias de oxigênio para manter a neutralidade elétrica. Em geral a quantidade de dopante utilizada varia na faixa de 8 a 20%. Neste trabalho a quantidade de  $Y_2O_3$  presente na zircônia utilizada foi de 20%, e as propriedades elásticas consideradas foram para esta quantidade de dopante. As propriedades mecânicas e elétricas da zircônia estabilizada são notáveis, gerando uma série de aplicações como, por exemplo, sensores de oxigênio, coberturas eletrolíticas, componentes estruturais, etc [LCP93]. Entretanto, estudos teóricos e experimentais são complicados devido aos defeitos atômicos e à presença dos dopantes estabilizadores.

A fase cúbica estabilizada não sofre transformação de fase na região até 9 GPa, enquanto que a fase monoclinica transiciona para uma fase ortorrômbica em pressões da ordem de 3.5 GPa. Não foi encontrado na literatura nenhum estudo sobre a dependência do índice de refração da zircônia com a pressão.



**Fig.II-5** Aspectos das estruturas da zircônia: (a) e (b) monoclinica; (c) cúbica idealizada (fluorita), e (d) cúbica estabilizada. Círculos escuros representam átomos de Zircônio, círculos abertos, átomos de Oxigênio e quadrados, vacâncias de oxigênio.

A configuração eletrônica é dada por:



e os parâmetros de rede correspondentes são:

- fase monoclinica [LTA+93]:

$$a_0 = 5.138 \text{ \AA} ; b_0 = 5.214 \text{ \AA} ; c_0 = 5.314 \text{ \AA} ; \beta = 99.09^\circ$$

- fase cúbica [LPF+87]:

$$a_0 = 5.15 \text{ \AA}$$

Os raios iônicos nas respectivas configurações de gases nobres são:

$$r_{\text{Zr}^{+4}} = 0.77 \text{ \AA} , r_{\text{Y}^{+3}} = 0.88 \text{ \AA} \text{ e } r_{\text{O}^{-2}} = 1.46 \text{ \AA}$$

### II.3 Materiais Superduros

Os três materiais superduros estudados são sólidos essencialmente covalentes, contendo átomos pequenos em arranjos cristalinos cúbicos. Dentre as propriedades importantes destes materiais, encontram-se a dureza e a condutividade térmica elevadas, e a baixa condutividade elétrica. Além disso, apesar de serem semicondutores, os intervalos proibidos de energia são relativamente altos, garantindo boa transparência na região do visível.

Os materiais selecionados representam três casos importantes para os semicondutores: o diamante é do tipo IV; c-BN é do tipo III-V, e o 3C-SiC, é do tipo IV-IV. O comportamento do índice de refração durante a variação do volume pode fornecer informações interessantes sobre a interação entre os átomos nestes três tipos de materiais.

O uso do conceito de polarizabilidade eletrônica, baseado em entidades individuais localizadas, torna-se discutível para materiais covalentes, uma vez que as ligações entre os átomos são direcionais e ocorre o compartilhamento de elétrons. Uma alternativa interessante para estes casos, é estudar o comportamento do índice de refração considerando-se modelos que utilizem o conceito de banda de energia proibida, que é um parâmetro de grande significado físico para estes materiais.

A seguir, serão apresentadas algumas características individuais de cada um dos materiais superduros estudados.

### II.3-1 Diamante

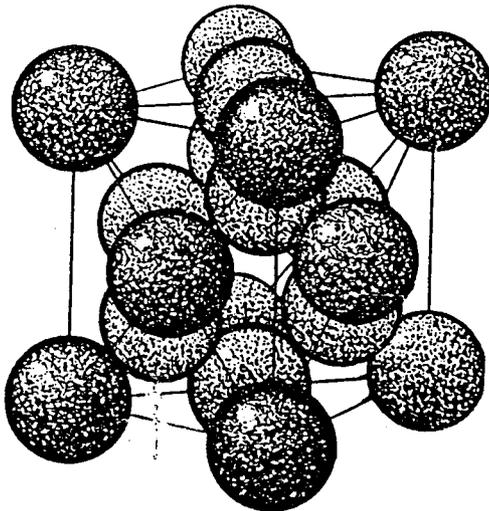
O diamante é um cristal covalente ideal, homopolar, sendo o material com maior dureza e menor compressibilidade conhecido até hoje. Do ponto de vista tecnológico, existem diversas aplicações para o diamante como, por exemplo: o uso do pó de diamante em serras e rebolos para o corte de materiais duros; o uso como abrasivo em geral; o uso como substrato para dispositivos de micro-eletrônica devido a altíssima condutividade térmica do diamante, cerca de cinco vezes maior do que a do cobre; o uso em lâminas cirúrgicas para cortes precisos; a utilização para fabricação de bigornas de diamante para câmaras de alta pressão, atingindo-se limites nunca antes alcançados, graças à alta dureza deste material; uso em sensores de temperatura e radiação. O alto índice de refração e sua dispersão ótica são explorados também na joalheria. A origem das propriedades peculiares do diamante ainda é objeto de estudos teóricos e experimentais. Grande parte dos trabalhos existentes na literatura, entretanto, estão relacionados à obtenção de diamante sintético a partir do grafite, à termodinâmica da transformação de fase, à função dos catalisadores, etc.

Monocristais de diamante são, em geral, transparentes, apresentando diferentes colorações: amarelo, rosa, verde e azul, dependendo do tipo de impureza presente na estrutura cristalina. Diamantes de alta pureza (tipo 2A) são transparentes a partir de 230 nm na região do ultravioleta, ocorrendo uma fraca absorção no infravermelho, entre 2 e 6  $\mu\text{m}$ . Seu intervalo de transparência chega a 6 eV. A alta condutividade térmica, o baixo coeficiente de expansão térmica e a baixa absorção ótica do diamante do tipo 2A, fazem com que ele seja o material ideal para ser usado como janela de saída para lasers de alta potência. Além disso, a inércia química do diamante é uma propriedade importante para

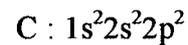
uso em espectroscopia envolvendo ambientes hostis ( análise de sais de urânio e misturas halogênicas, etc).

A rede cristalina do diamante é cúbica com oito átomos de carbono. Cada um deles tem quatro vizinhos equidistantes nas extremidades de um tetraedro regular, conforme o desenho de sua estrutura, mostrado na Fig. II-6.

Na região de pressão estudada neste trabalho, até 10 GPa, o diamante não apresenta mudança de fase. Na literatura existem resultados experimentais para a dependência do índice de refração com a pressão apenas para a região de baixa pressão, até 0,7 GPa [SKV68], sendo observado um decréscimo praticamente linear. Por ser um material de baixíssima compressibilidade, só é possível obter variações significativas de volume aplicando pressões elevadas. Neste caso, podem surgir efeitos não lineares no comportamento do índice de refração com a pressão, relacionados ao caráter puramente covalente das ligações químicas.



- Configuração eletrônica:



- Raio atômico:

$$r = 0.77 \text{ \AA}$$

- Parâmetro de rede:

$$a_0 = 3.56679 \text{ \AA}$$

**Fig.II-6** Estrutura cristalina do diamante.

### II.3-2 c-BN

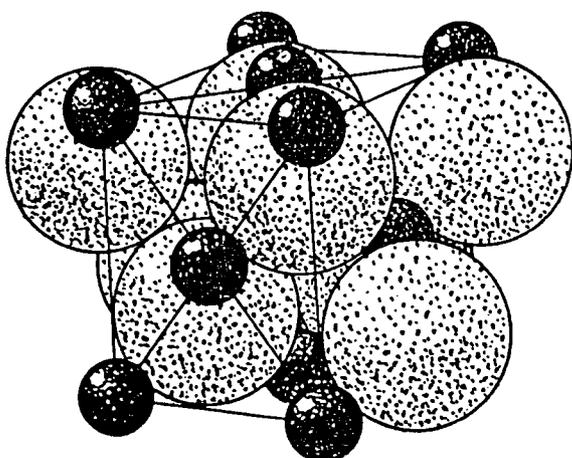
O nitreto de boro cúbico é um material sintético descoberto em 1957 por Wentorf [We57]. O diagrama de fases do BN é análogo ao do carbono, incluindo as fases para alta temperatura e pressão, cujas estruturas e propriedades físicas são semelhantes às do diamante [KWJ+89]. Nas condições normais de temperatura e pressão, a fase estável é hexagonal, análoga à do grafite. Acima de 4.5 GPa e temperaturas acima de 1500K, existem dois polimorfos, um equivalente ao diamante (estrutura cúbica do tipo ZnS) e o outro, equivalente à lonsdalita (estrutura hexagonal do tipo wurtzita). A fase cúbica é especialmente importante devido à sua elevada dureza, abaixo apenas do diamante; à sua inércia química, importante na usinagem de materiais ferrosos; alta temperatura de fusão (acima de 3000 K) e alta condutividade térmica. Esta fase pode ser mantida meta-estavelmente a temperatura e pressão ambientes, assim como o diamante.

Devido às suas propriedades extraordinárias, c-BN vem sendo amplamente estudado desde a sua descoberta, tanto do ponto de vista teórico, como experimental. Além disso, ele é o composto mais simples do grupo III-V, com configuração eletrônica e estrutural equivalente ao diamante. O c-BN também é transparente na região do visível, começando a absorver radiação com energia da ordem de 6 eV. A ligação química é predominantemente covalente, porém o c-BN apresenta o maior caráter iônico dentre os compostos do grupo III-V.

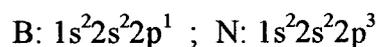
Do ponto de vista tecnológico, a vantagem do c-BN em relação ao diamante é sua inércia química frente a materiais ferrosos, uma vez que o diamante interage

quimicamente com o ferro e não pode ser usado, por exemplo, para o corte de materiais ferrosos em altas velocidades.

A estrutura cristalina do c-BN é do tipo blenda de zinco (“zinc-blende”), ZnS, contendo quatro moléculas por célula unitária, conforme mostra a Fig.II-7. Cada átomo tem quatro átomos vizinhos equidistantes do outro tipo, dispostos nos vértices de um tetraedro regular. Se os átomos fossem iguais, esta seria a estrutura do diamante.



- Configuração eletrônica original:



- Raios atômicos:

$$r_{\text{B}} = 0.88 \text{ \AA} ; r_{\text{N}} = 0.70 \text{ \AA}$$

- Parâmetro de rede:

$$a_0 = 3.615 \text{ \AA}$$

**Fig.II-7** Estrutura cristalina do c-BN, do tipo ZnS.

Este composto também não apresenta transição de fase na região estudada e não foi encontrado na literatura nenhum resultado experimental para a dependência do índice de refração com a pressão.

### II.3-3 3C-SiC

O carboneto de silício é um cristal polar do grupo IV-IV que pode apresentar-se sob a forma de várias redes cristalinas estáveis e regulares (cúbica, hexagonal,

ortorrômbica) [CKH86]. Os vários tipos de configurações cristalinas existentes (mais de 100 já foram observadas) tornam o SiC a substância protótipo no que diz respeito ao politipismo.

O carboneto de silício é também o único composto do grupo IV-IV que apresenta estrutura do tipo ZnS e, portanto, pode ser considerado como um composto intermediário entre os semicondutores III-V e os semicondutores com a estrutura do diamante, ou seja, C, Si, Ge, etc. O fato de conter um elemento da primeira linha da Tabela Periódica usualmente conduz a desvios do comportamento covalente normal. Apesar dos oito elétrons envolvidos na ligação serem fornecidos em igual número pelos dois constituintes, as ligações não são simétricas devido à diferença dos raios dos dois átomos. Além disso, o forte potencial do carbono provoca um acúmulo da densidade de carga em torno deste átomo. Analisando a distribuição de cargas, pode-se concluir que 3C-SiC apresenta características típicas tanto de ligações iônicas, como distribuições de carga esféricas e superpostas, centradas nos átomos, quanto de ligações covalentes, como carga acumulada na região de ligação entre os átomos [DH86].

Tradicionalmente o SiC é utilizado como abrasivo (“carborundum”) e, devido à sua alta estabilidade em temperatura e à sua inércia química, este composto também é bastante usado como cerâmica refratária. Por ser um semicondutor de grande “gap”, resistente a altas temperaturas e à radiação, monocristais de SiC estão sendo intensamente investigados para aplicações nas áreas de eletrônica e ótica sob condições especiais.

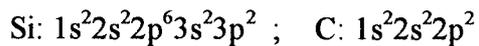
Dentre as várias fases existentes, no presente trabalho estudou-se o 3C-SiC por ser transparente na região do visível e ter rede cúbica, com estrutura semelhante a dos demais materiais superduros estudados. A estrutura cristalina é do tipo blenda de zinco e não sofre transformação de fase na região de pressão estudada. Não foi encontrado na

literatura nenhum resultado experimental sobre a variação do índice de refração com a pressão.

Apesar de ser um material semicondutor, a banda de energia proibida é relativamente alto, na faixa de 2.4 eV, correspondendo a uma transição do tipo indireta. Entretanto, em comparação com os demais materiais estudados, este é o que apresenta a menor transparência à radiação.

A Fig.II-7 apresenta a estrutura cristalina do tipo ZnS válida tanto para o c-BN quanto para o 3C-SiC. As informações adicionais são dadas a seguir:

- Configuração eletrônica:



- Raios atômicos:

$$r_{\text{Si}} = 1.17 \text{ \AA} ; \quad r_{\text{C}} = 0.77 \text{ \AA}$$

- Parâmetro de rede:

$$a_0 = 4.348 \text{ \AA}$$

### III. TÉCNICA EXPERIMENTAL

A pressão e a temperatura são parâmetros termodinâmicos que determinam o volume de um material. O aumento da temperatura, além da dilatação térmica, provoca agitação térmica nas partículas do meio, aumentando a entropia do sistema. O aumento da pressão, por outro lado, provoca apenas a redução do volume do material, de forma pura e controlável, facilitando o cálculo da variação da energia livre do sistema. Além disso, a variação da energia livre provocada pelas pressões elevadas que se pode atingir atualmente (maiores que 100 GPa), é, em geral, superior à variação provocada pelo aumento de temperatura até o ponto de fusão do material.

O uso de altas pressões representa, portanto, um recurso fundamental para estudos onde se faz necessário obter variações significativas do volume do material. A alta tecnologia envolvida na técnica de geração de altas pressões, apesar de complexa, encontra-se bem estabelecida. Novas pesquisas continuam em andamento, tanto no processo de construção de prensas e câmaras, na busca de melhor desempenho dos materiais e projetos utilizados, como no estudo sobre a calibração da pressão.

A câmara de bigornas de diamante (Diamond Anvil Cell - DAC), desenvolvida nas décadas de 60 e 70, representa um marco fundamental na história da Física de altas pressões. Com esta câmara, cujas dimensões são da ordem de 15 cm, pode-se gerar as mais altas pressões estáticas obtidas em laboratório, maiores que 100 GPa (1.000.000 atm). A condição de hidrostaticidade pode ser mantida até cerca de 14 GPa, e as janelas de diamante são transparentes na região do visível até o ultravioleta próximo, e na região de raios X, viabilizando diferentes tipos de investigações físicas sob pressão.

A popularidade da DAC aumentou significativamente após a descoberta, em 1972, da técnica de fluorescência do rubi para a medida da pressão *in situ*, de forma rápida, simples e precisa. Esta técnica baseia-se no deslocamento, praticamente linear, das linhas de fluorescência do rubi com a pressão [BBP73].

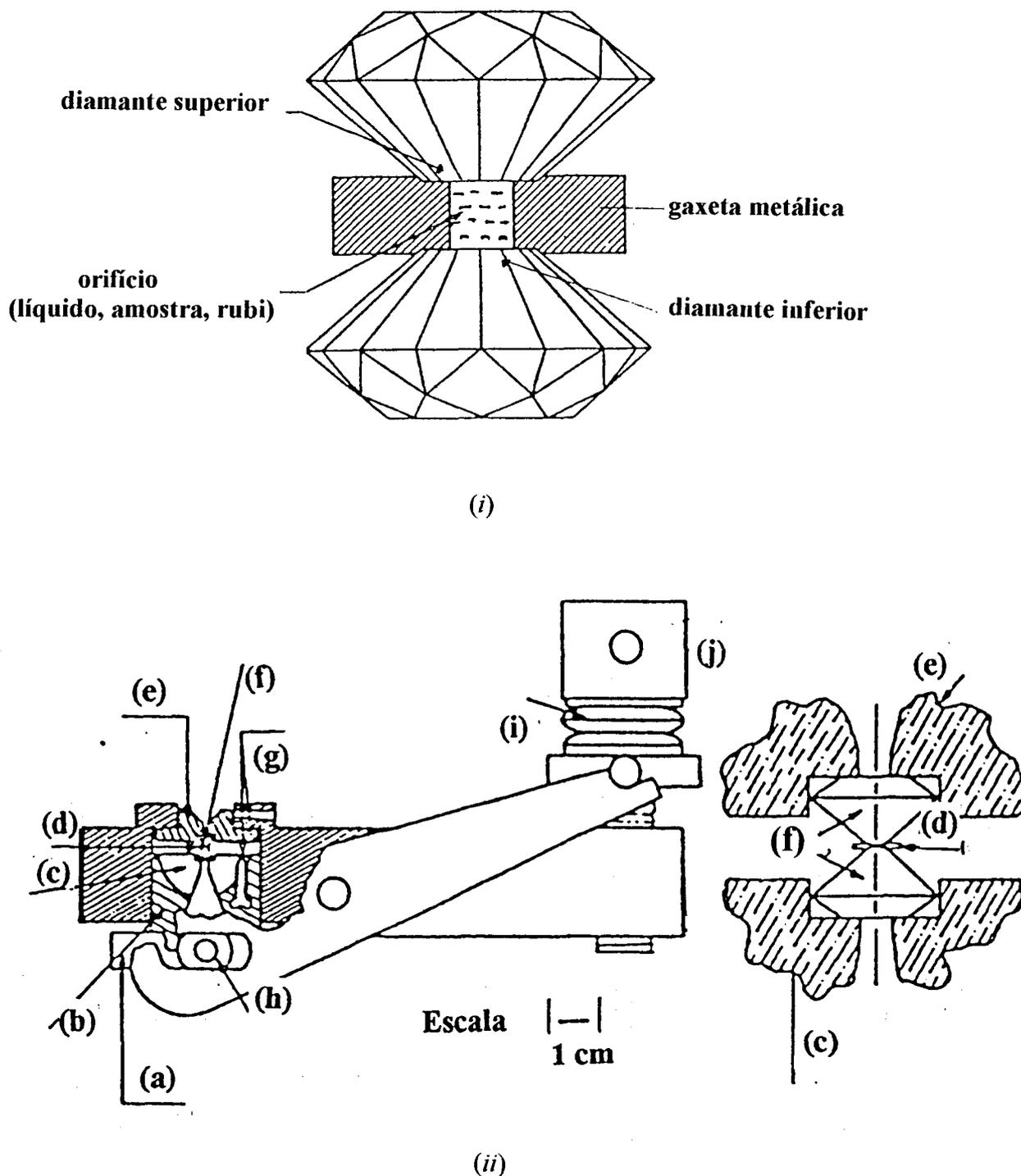
Neste capítulo será feita uma breve descrição sobre a câmara de bigornas de diamantes, a técnica de fluorescência do rubi para a medida da pressão e o método interferométrico utilizado.

### **III.1 Câmara de Bigornas de Diamante**

O núcleo de uma câmara de bigornas de diamante consiste em dois diamantes justapostos, lapidados na forma de brilhante com as pontas cortadas, formando duas superfícies planas com diâmetro típico da ordem de 0.5mm. Entre estas duas superfícies coloca-se uma gaxeta metálica com um orifício central, dentro do qual são depositados a amostra, o calibrante de pressão e um líquido para manter a condição de hidrostaticidade, conforme mostra a Fig.III-1(i). Uma série de mecanismos acessórios garantem o alinhamento e o paralelismo entre os diamantes, uma vez que, apesar da sua alta dureza, o diamante é bastante frágil e não resiste a tensões cizalhantes. A Fig. III-1(ii) mostra detalhes da DAC utilizada no presente trabalho, a qual foi construída no próprio Instituto de Física da UFRGS, baseada num projeto de Piermarini e Block [PB75].

A pressão é gerada pelo aperto do parafuso superior (ver Fig. III-1(ii)), o qual comprime as molas Belleville, responsáveis pela amplificação da força exercida sobre as alavancas laterais. Estas, por sua vez, pressionam o diamante inferior, que encontra-se no pistão móvel, contra o diamante superior, que é fixo na estrutura da DAC. A placa

pressionadora garante que a força aplicada sobre o pistão seja sempre axial e uniformemente distribuída.



**Fig. III-1** (i) forma dos diamantes da DAC, gaxeta metálica e orifício para a amostra; (ii)-Câmara de bigornas de diamante. (a) placa pressionadora, (b) pistão, (c) suporte do diamante inferior com ajuste para paralelismo entre os diamantes, (d) gaxeta metálica, (e) suporte do diamante superior com ajuste translacional, (f) bigorna de diamante, (g) parafusos de ajuste, (h) suporte para a placa pressionadora, (i) molas Belleville, (j) parafuso superior.

No presente estudo foram utilizadas gaxetas de aço com orifícios centrais da ordem de 0.3mm. O líquido utilizado foi uma mistura de metanol, etanol e água, na proporção de 16:3:1, a qual preserva a condição de hidrostaticidade até 12 GPa [LRC90].

### III.2 A Técnica de Fluorescência do Rubi

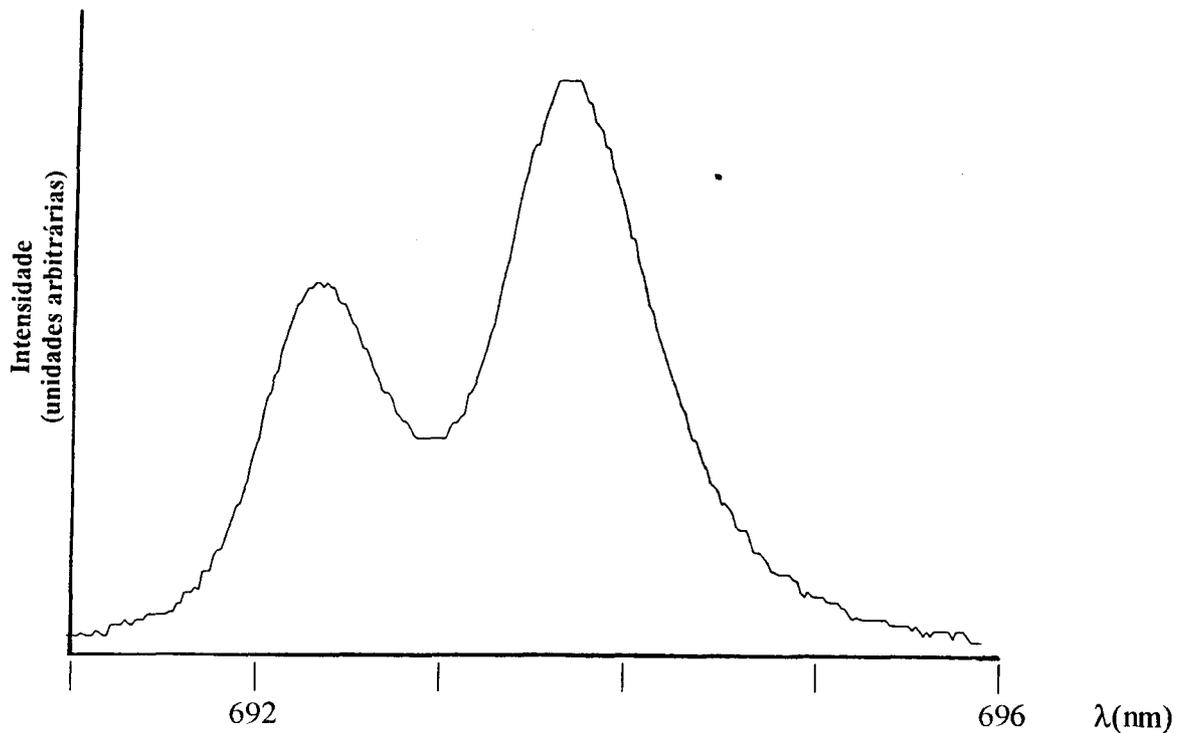
De acordo com o estudo feito por Piermarini et al. [PBB+75], as raias de fluorescência  $R_1$  (694.2 nm) e  $R_2$  (692.8 nm) do rubi deslocam-se de forma praticamente linear com a pressão até cerca de 20 GPa. Para a raia  $R_1$  o deslocamento é dado por:

$$\frac{\Delta P}{\Delta \lambda} = (2.740 \pm 0.016) \text{GPa} / \text{nm}$$

A técnica de fluorescência do rubi para a medida da pressão consiste, então, em acompanhar o deslocamento das raias de fluorescência de um pequeno fragmento de rubi (tipicamente com dimensões de 10  $\mu\text{m}$ ) durante a variação da pressão no interior da DAC, a partir de um valor de referência (pressão ambiente). Este deslocamento permite determinar diretamente o valor da pressão correspondente. A excitação do rubi pode ser feita com luz visível, porém a fluorescência será mais intensa se for usada radiação azul ou ultravioleta. A Fig. III- 2 mostra um espectro típico das duas raias do rubi colocado no interior da DAC, obtido usando laser de argônio ( $\lambda=514$  nm) como fonte de excitação.

Além da simplicidade desta técnica, ela também serve como avaliação da condição de hidrostaticidade no interior da DAC, pois os picos de fluorescência alargam-se significativamente na presença de tensões internas não isotrópicas. A variação

da temperatura também provoca um alargamento e um deslocamento nos picos de fluorescência, restringindo o uso da técnica a temperaturas até cerca de 600 K.



**Fig. III-2:** Raias de fluorescência do rubi no interior da DAC, excitado com laser de Argônio.

Para a excitação do rubi, no presente estudo, foram utilizados um laser de argônio, bem como uma lâmpada de xenônio de alta pressão, em alguns casos.

Maiores detalhes sobre a célula de diamante e sobre a técnica de fluorescência do rubi, podem ser encontrados no excelente artigo de revisão de Jayaraman [Ja83], onde são apresentados usos típicos das diferentes investigações científicas em altas pressões.

### III.3 Método Interferométrico

A teoria sobre interferência ótica está baseada no princípio da superposição linear de campos eletromagnéticos [Fo75]. De acordo com este princípio, o campo elétrico

produzido num ponto do espaço por várias fontes diferentes, é dado pela soma vetorial dos campos elétricos das fontes individuais:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_{(1)} + \mathbf{E}_{(2)} + \mathbf{E}_{(3)} + \dots \quad (\text{III-1})$$

Consideremos, por exemplo, duas ondas planas com a mesma frequência  $\omega$ , cujos campos elétricos sejam dados, respectivamente, por:

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_{(1)} &= E_1 \exp[i(\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r} - \omega t + \phi_1)] \\ \mathbf{E}_{(2)} &= E_2 \exp[i(\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r} - \omega t + \phi_2)] \end{aligned} \quad (\text{III-2})$$

onde  $\mathbf{k}_1$  e  $\mathbf{k}_2$  são os vetores de onda associados aos campos. As quantidades  $\phi_1$  e  $\phi_2$  foram introduzidas para levar em conta as diferenças de fase que podem existir entre as fontes das duas ondas. Se a diferença de fase  $\phi_1 - \phi_2$  for constante, as duas ondas serão coerentes.

A intensidade da luz num ponto do espaço é proporcional ao quadrado da amplitude do campo elétrico resultante naquele ponto. Para o caso das duas ondas descritas acima, temos:

$$I = |\mathbf{E}|^2 = |\mathbf{E}_1|^2 + |\mathbf{E}_2|^2 + 2E_1 E_2 \cos \varphi \quad (\text{III-3})$$

onde  $\varphi = \mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r} - \mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r} + \phi_1 - \phi_2$ . O termo que envolve o produto entre  $E_1$  e  $E_2$  é chamado termo de interferência, e indica que a intensidade  $I$  pode ser maior ou menor do que a soma das intensidades individuais de cada campo,  $I_1 + I_2$ , dependendo do valor de  $\varphi$ . Como  $\varphi$  depende de  $\mathbf{r}$ , ocorrem variações periódicas da intensidade no espaço, que correspondem às franjas de interferência.

Se as fontes das ondas não forem coerentes, a quantidade  $\phi_1 - \phi_2$  varia aleatoriamente no tempo. Como consequência, o valor médio do  $\cos \varphi$  é nulo, e não ocorre interferência.

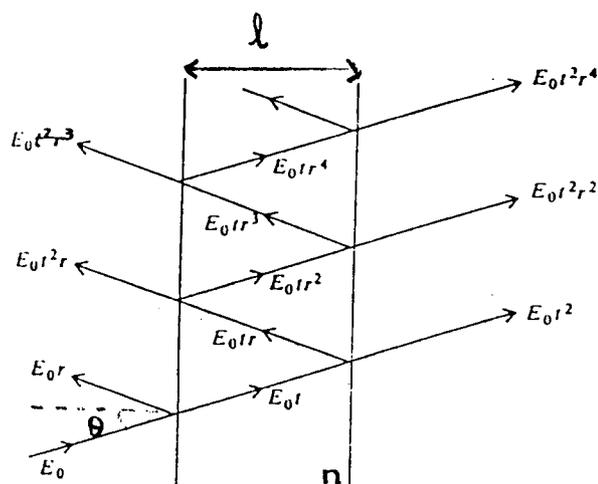
O caso mais geral de interferência ótica envolve a superposição de múltiplos feixes coerentes. O método mais comum de produzir um grande número de feixes mutuamente coerentes é através da divisão de amplitude. Esta divisão ocorre pela múltipla reflexão entre duas superfícies paralelas, parcialmente refletoras, que podem ser espelhos semitransparentes, ou simplesmente os dois lados de um filme ou lâmina de um material transparente.

A Fig. III-3 representa a divisão de amplitude que ocorre entre duas superfícies paralelas. Quando um raio luminoso incide numa destas superfícies, este é parcialmente refletido e parcialmente transmitido várias vezes em ambas as superfícies. Como resultado, é transmitida uma série de raios paralelos com diferenças de fase entre si, devidas à diferença de caminhos óticos percorridos.

A diferença de caminho ótico entre dois feixes transmitidos sucessivos é dada por  $2l\cos\theta$ , onde  $l$  é a distância entre as duas superfícies, e  $\theta$  é o ângulo de incidência na segunda superfície, como representado na figura abaixo. A diferença de fase correspondente será:

$$\delta = 4\pi \frac{n l \cos\theta}{\lambda} \quad (\text{III-4})$$

onde  $n$  é o índice de refração do meio entre as duas superfícies e  $\lambda$  é o comprimento de onda da luz incidente [Fo75].



**Fig. III-3:** geração de múltiplos feixes coerentes através de divisão de amplitudes.  $E_0$  representa o campo elétrico do feixe incidente;  $r$  é o coeficiente de reflexão nas superfícies, e  $t$  é o coeficiente de transmissão.

O campo elétrico total transmitido será dado pelo somatório dos campos elétricos de todos os feixes transmitidos, levando em conta as respectivas diferenças de fase:

$$E_T = E_0 t^2 + E_0 t^2 r^2 e^{i\delta} + E_0 t^2 r^4 e^{2i\delta} + \dots \quad (\text{III-5})$$

A soma desta série geométrica, de razão igual a  $r^2 e^{i\delta}$ , para um número muito grande de termos, é:

$$E_T = E_0 \frac{t^2}{1 - r^2 e^{i\delta}} \quad (\text{III-6})$$

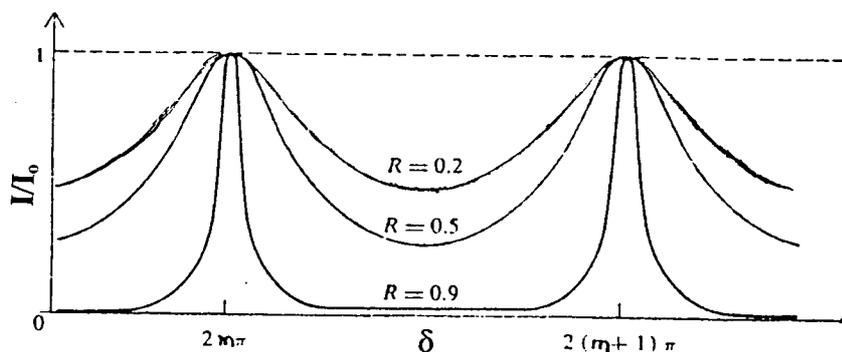
A intensidade da luz transmitida será:

$$I_T = |E_T|^2 = I_0 \frac{T^2}{(1 - R)^2} \frac{1}{1 + F \sin^2(\delta / 2)} \quad (\text{III-7})$$

onde  $I_0 = |E_0|^2$  é a intensidade do raio incidente. Foram usadas as definições de reflectância e transmitância de uma superfície:  $R \equiv |r|^2$  e  $T \equiv |t|^2$ , respectivamente, e a do “coeficiente de finesse”,  $F$ :

$$F = \frac{4R}{(1 - R)^2} \quad (\text{III-8})$$

O gráfico da intensidade da luz transmitida, em função da diferença de fase  $\delta$ , apresenta máximos de interferência entre os feixes, conforme mostra a Fig. III-4. Nesta figura também é apresentado o efeito do valor da reflectância das superfícies sobre a forma das franjas. Como pode ser visto, quanto maior o valor de  $R$ , menor a largura das franjas de interferência, ou seja, maior o coeficiente de finesse.



**Fig. III-4:** intensidade relativa da luz transmitida em função da diferença de fase entre os feixes transmitidos.

O máximo valor da intensidade transmitida ocorrerá quando o denominador da eq. (III-7) for mínimo, ou seja, quando  $\delta/2$  for múltiplo de  $\pi$ . No caso ideal onde não ocorre absorção do feixe incidente,  $R+T=1$  e, então, nos máximos de interferência a luz transmitida terá a mesma intensidade da luz incidente ( $I_T = I_0$ ). Usando a eq.(III-4), chega-se à seguinte condição para máximo de interferência:

$$\frac{1}{2} \left( \frac{4\pi n l \cos\theta}{\lambda} \right) = m\pi \quad (\text{III-9})$$

ou seja:

$$2nl \cos\theta = m\lambda \quad (\text{III-10})$$

Portanto, uma vez determinados o índice de refração do meio entre as duas superfícies, a distância entre elas e o ângulo de incidência do raio luminoso, para cada valor inteiro de  $m$  haverá apenas um valor de comprimento de onda da luz que satisfará a condição (III-10).

Em 1899, C. Fabry e A. Perot projetaram um interferômetro que utiliza interferência de múltiplos feixes, com o objetivo de medir comprimentos de onda com grande precisão e estudar a estrutura fina dos espectros de linhas. Um interferômetro Fabry-Perot consiste em duas lâminas planas de vidro ou quartzo, parcialmente refletoras, mantidas paralelas entre si. Se o espaço entre elas pode ser mecanicamente variado, o dispositivo é chamado de *interferômetro*, enquanto que, se as lâminas forem mantidas fixas, o dispositivo é chamado de *etalon*. As superfícies devem ser extremamente planas e paralelas para que o espectro de franjas gerado tenha um alto “coeficiente de finesse”, com franjas claramente definidas.

Na prática, o interferômetro normalmente é montado entre uma lente colimadora e uma lente focalizadora. Se, por exemplo, uma fonte extensa de luz for utilizada para iluminar um interferômetro, surgem franjas de interferência na forma de anéis concêntricos no plano focal da lente focalizadora, que podem ser visualizados ou fotografados. Um dado anel corresponde a um valor do ângulo de incidência da luz,  $\theta$ , constante.

A configuração utilizada no presente trabalho consiste em submeter um interferômetro à luz branca, com incidência praticamente normal, ou seja,  $\theta=0^\circ$ . As franjas de interferência obtidas correspondem aos diferentes comprimentos de onda incidentes, que satisfazem a condição (III-10), dada a espessura do interferômetro. A medida da intensidade da luz transmitida é feita a partir da varredura do sinal selecionado por um monocromador, seguido de uma válvula fotomultiplicadora.

Quando um interferômetro é submetido à pressão, tanto o índice de refração como a espessura da camada entre as duas superfícies paralelas, variam, alterando a condição para máximo de interferência. Para incidência normal, pode-se escrever a igualdade (III-10) da forma:

$$2n(P)l(P) = m\lambda_m(P) \quad (\text{III-11})$$

onde  $\lambda_m$  corresponde ao comprimento de onda relativo à franja de interferência de ordem  $m$ . A variação da pressão provocará o deslocamento das franjas de interferência em função do comprimento de onda, o qual pode ser escrito como:

$$\begin{aligned} \lambda_m(P) - \lambda_m(0) &= \frac{2}{m} [n(P)l(P) - n(0)l(0)] \\ &= \lambda_m(0) \left[ \frac{n(P)l(P)}{n(0)l(0)} - 1 \right] \end{aligned} \quad (\text{III-12})$$

A variação da espessura da amostra com a pressão pode ser determinada através de uma equação de estado adequada. Portanto, a medida do deslocamento de um determinado pico de interferência com a pressão poderá ser usada para calcular a correspondente mudança no índice de refração do material:

$$\frac{n(P)}{n(0)} = \frac{\lambda_m(P)l(0)}{\lambda_m(0)l(P)} \quad (\text{III-13})$$

O índice de refração, por outro lado, também depende do comprimento de onda. Numa pequena faixa de variação de comprimento de onda, a dispersão é pequena e, em primeira aproximação pode-se considerar uma variação linear do tipo:

$$n(P, \lambda) = n(P, \lambda_0) + (\partial n / \partial \lambda) \Delta \lambda \quad (\text{III-14})$$

Em resumo, o método interferométrico para a medida do índice de refração em função da pressão consiste em submeter a amostra (interferômetro) à alta pressão no interior da DAC e acompanhar o deslocamento de um determinado pico de interferência durante a variação da pressão.

No presente trabalho, foi necessário desenvolver um processo especial para a preparação das amostras, devido as dimensões reduzidas da área de trabalho na DAC (menores que 300  $\mu\text{m}$ ). O equipamento ótico usado para a obtenção dos espectros de interferência, também foi especialmente projetado para a DAC e para a baixa intensidade

luminosa do sinal transmitido. A seguir serão descritos os procedimentos utilizados para a preparação das amostras e o equipamento ótico usado.

### III.3-1 Preparação das Amostras

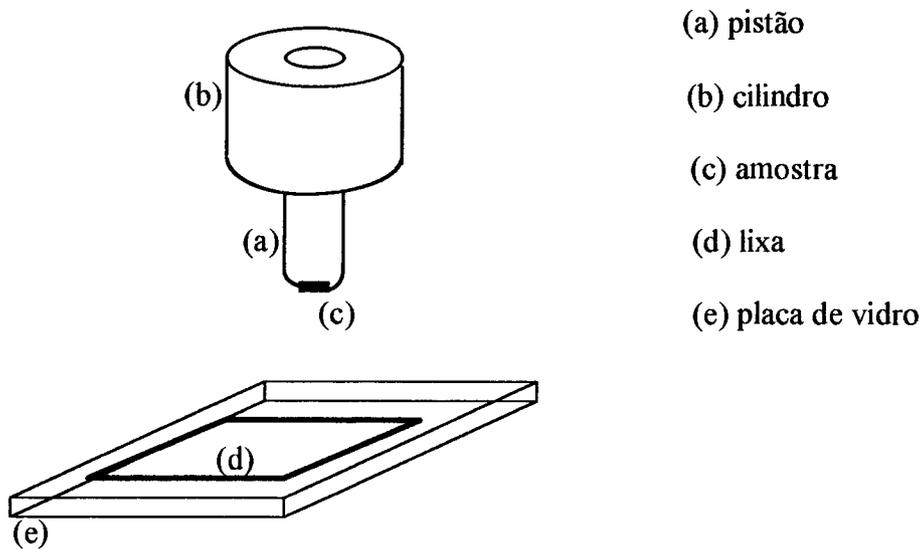
O objetivo do procedimento utilizado foi transformar as amostras em micro-interferômetros. Para garantir o paralelismo e a planicidade entre duas superfícies da amostra, foram desenvolvidos procedimentos especiais, relacionados abaixo. Além disso, as dimensões finais da amostra deveriam ser da ordem de  $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ , com espessura de cerca de  $40\mu\text{m}$ , para que coubessem no orifício da gaxeta da DAC, cujo diâmetro mede cerca de  $300\mu\text{m}$ . Cada amostra apresenta peculiaridades quanto à forma e dureza dos monocristais, implicando em pequenas alterações no procedimento adotado.

Os monocristais de LiF, CaF<sub>2</sub>, MgF<sub>2</sub>, 3C-SiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e ZrO<sub>2</sub> cúbica tinham dimensões iniciais da ordem de 0.5-1.0 cm e foram submetidos as seguintes etapas de preparação:

a) o monocristal é cortado na forma de lâminas com cerca de  $700\mu\text{m}$  de espessura e dimensões da ordem de 5mm x 3mm;

b) para polir a amostra, utiliza-se um conjunto pistão-cilindro, como o da Fig. III-5. Inicialmente, o pistão de latão é polido numa determinada direção, identificada por marcas de referência nas superfícies superiores do cilindro e do pistão. A amostra em lâmina é, então, colada com uma resina especial (“crystalbond”) na base polida do pistão, o qual é encaixado no cilindro. A resina usada torna-se líquida com o aumento da temperatura, o que permite que a amostra seja colada através de uma fina película de resina sobre o pistão aquecido, evitando inclinações irregulares.

c) o conjunto pistão-cilindro é usado para polir manualmente a amostra sobre uma lixa colocada numa superfície plana de vidro. A posição relativa do pistão no cilindro é mantida a mesma através das marcas de referência mencionadas no item (b). Desta forma garante-se a planicidade da face da amostra em contato com a lixa.



**Fig. III-5** Conjunto pistão-cilindro usado para polir as amostras.

d) acompanha-se, inicialmente, a espessura da amostra através de um paquímetro, e a superfície é analisada através de um microscópio metalográfico.

e) o tamanho de grão das lixas utilizadas depende da dureza da amostra. Normalmente utilizou-se a seguinte sequência: lixa 600, pastas de diamante de  $9\mu\text{m}$  e  $4\mu\text{m}$  sobre o verso de papel fotográfico e, para o acabamento final, pó de alumina com  $1\mu\text{m}$ , removendo o máximo possível das ranhuras e defeitos provocados pelos grãos maiores. Especial cuidado era tomado para a limpeza da amostra e do conjunto pistão-cilindro durante a mudança do tamanho de grão, para evitar contaminação e ranhuras indesejadas. O teste final da planicidade era feito colocando-se um plano ótico padrão sobre a face da amostra e observando-se as franjas de interferência geradas por luz branca incidente. Anéis de Newton concêntricos grandes indicam boa planicidade. A espessura final da amostra nesta fase era da ordem de 200 a  $300\mu\text{m}$ .

f) a amostra é descolada e a face já polida é, então, colada no pistão. O procedimento é repetido novamente para preparar a segunda superfície. Quando a espessura atinge dimensões menores que  $100\mu\text{m}$ , esta é medida através de um apalpador de alta precisão. A espessura final é da ordem de 30 a  $50\mu\text{m}$ .

g) a planicidade e o paralelismo entre as duas superfícies polidas são verificados através da qualidade das franjas de interferência superficiais produzidas por luz incidente monocromática de uma lâmpada de neônio.

h) para aumentar a finesse do espectro de interferência a ser obtido da amostra no interior da DAC (ver eq. III-8), deposita-se uma camada de ouro ou alumínio, com refletividade da ordem de 80 a 90%, nas duas superfícies. O depósito de ouro foi feito através da técnica de “sputtering”, e o de alumínio através de evaporação térmica.

i) finalmente a amostra é cortada com um bisturi, em pedaços com dimensões da ordem de  $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ , uma vez que o diâmetro do orifício da gaxeta é da ordem de  $300\mu\text{m}$ . Antes de cortar a amostra, ela é mergulhada numa gota de álcool para evitar que as minúsculas partes saltem durante o corte, permanecendo na vizinhança do bisturi.

No caso da amostra de diamante, o procedimento descrito acima não é adequado devido à altíssima dureza deste material. A empresa Drukker International, da Holanda, gentilmente enviou-nos uma amostra, já com duas faces polidas e paralelas entre si, na forma de uma janela circular de diamante do tipo 2A, com  $13\mu\text{m}$  de espessura e 1mm de diâmetro. Foi necessário apenas fazer a deposição das camadas de ouro nas duas faces da amostra, e cortá-la no tamanho desejado, também com o bisturi.

No caso da amostra de c-BN, a qual também tem altíssima dureza, os monocristais fornecidos pela Dra. C. Loriers, do Laboratoire de Physico-Chimie des Materiaux, CNRS, Meudon, França, já tinham o formato de micro-interferômetros, com duas faces planas e paralelas, com a espessura da ordem de  $40\mu\text{m}$  e dimensões

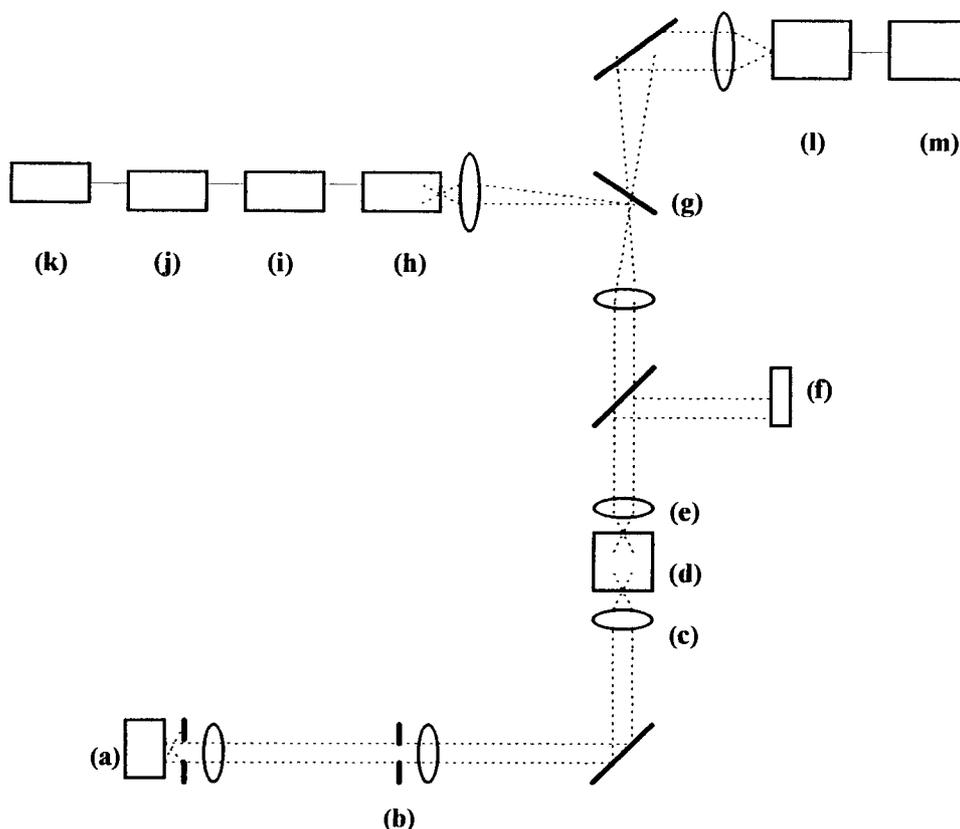
apropriadas para serem colocados na DAC. Para fazer a deposição de ouro as amostras foram encaixadas em pequenos orifícios feitos numa lâmina de chumbo usada como suporte.

Para as amostras de  $ZrO_2$  monoclinica a situação foi análoga a do c-BN: os monocristais disponíveis já possuíam duas faces planas e paralelas, a espessura era da ordem de  $60\mu m$  e as dimensões eram menores do que o orifício da gaxeta. A deposição de ouro foi feita da mesma forma que no caso do c-BN.

### III.3-2 Sistema Ótico para Monitoramento das Experiências

As amostras transformadas em micro-interferômetros eram, então, colocadas horizontalmente no interior da DAC, juntamente com um pequeno pedaço de rubi e o líquido para garantir a hidrostática. Para a obtenção do espectro de interferência das amostras foi necessário desenvolver um sistema ótico especial, em função da geometria da DAC, das dimensões das amostras e da baixa intensidade do sinal transmitido. Além disso, a condição de alinhamento do sistema como um todo era fundamental para garantir a existência e a qualidade dos espectros.

A DAC era acoplada a um sistema ótico baseado num microscópio do tipo NU 2 da Zeiss, contendo uma série de acessórios óticos e mecânicos, conforme mostra o esquema da Fig. III-6.



**Fig.III-6** Diagrama do sistema óptico acoplado ao microscópio utilizado para monitoramento das experiências:

- (a) lâmpada de xenônio de alta pressão e anteparo com orifício de aproximadamente  $20\mu\text{m}$ ;
- (b) obturador com abertura regulável;
- (c) lente para focalizar a imagem do orifício na superfície da amostra;
- (d) micro-interferômetro (amostra) no interior da DAC;
- (e) lente objetiva do microscópio;
- (f) oculares do microscópio;
- (g) vidro com ponto espelhado que envia simultaneamente o sinal da amostra para o monocromador e o restante da imagem para a câmara de TV;
- (h) monocromador;
- (i) fotomultiplicadora;
- (j) amplificador;
- (k) graficador;
- (l) câmara filmadora;
- (m) TV.

Para a obtenção dos espectros de interferência foi necessário usar luz branca, uma vez que desejávamos medir o deslocamento das franjas em função do comprimento de onda. Para tanto, utilizou-se uma lâmpada de xenônio de alta pressão, a qual é bastante intensa, brilhante e uniforme, sem picos na região de comprimentos de onda estudada (670 a 700 nm).

O arranjo experimental para a detecção dos picos de interferência foi projetado para fornecer altos valores para a relação sinal/ruído, bem como para minimizar distorções no sinal. A incidência da luz deve ser vertical e somente sobre o micro-interferômetro, evitando o espalhamento pelos diamantes e a entrada de luz direta no monocromador. Um anteparo com um pequeno orifício, da ordem de  $20\mu\text{m}$ , era adequadamente colocado no percurso da luz gerada pela lâmpada. A imagem deste orifício era focalizada com a mínima aberração possível, sobre uma pequena parte homogênea e regular da amostra.

Ao montar uma experiência na DAC, a gaxeta normalmente é colada sobre o diamante fixo no corpo da DAC o qual, ao ser fechada a câmara, passa a ser o diamante superior, ou seja, há uma rotação de  $180^\circ$  no sistema. No presente trabalho, desenvolveu-se uma técnica alternativa para colar a gaxeta sobre o diamante do pistão móvel, evitando a rotação de  $180^\circ$  ao fechar a DAC, e garantindo que a amostra fique horizontalmente colocada sobre o diamante inferior.

Como os diamantes da DAC também são extremamente planos e paralelos entre si, é possível observar diretamente o espectro de interferência entre eles, ou entre o diamante superior e uma das superfícies do interferômetro, o qual pode superpor-se ao espectro da amostra. Isto pode ser evitado se a refletividade da superfície das amostras for suficientemente alta, diminuindo sensivelmente a incidência de luz branca sobre a superfície do diamante superior. Uma pequena inclinação da amostra sobre o diamante inferior também diminui a intensidade do espectro de interferência entre os diamantes [BJ91].

Para a obtenção do sinal de fluorescência do rubi utilizou-se, sempre que possível, um laser de argônio (514nm) incidindo sobre o rubi por epi-iluminação através de um recurso do microscópio utilizado. As vantagens de usar o laser neste trabalho

foram, principalmente: maior intensidade das raias de fluorescência devido à maior intensidade do feixe incidente, sem radiação de fundo, e o fato de não ser necessário alterar periodicamente a configuração para a obtenção dos espectros de interferência e de fluorescência do rubi por transmissão. Isso assegurava a mesma condição de incidência de luz sobre o interferômetro, sem eventuais distorções no sistema ótico ocasionadas pela remoção e reposição do anteparo.

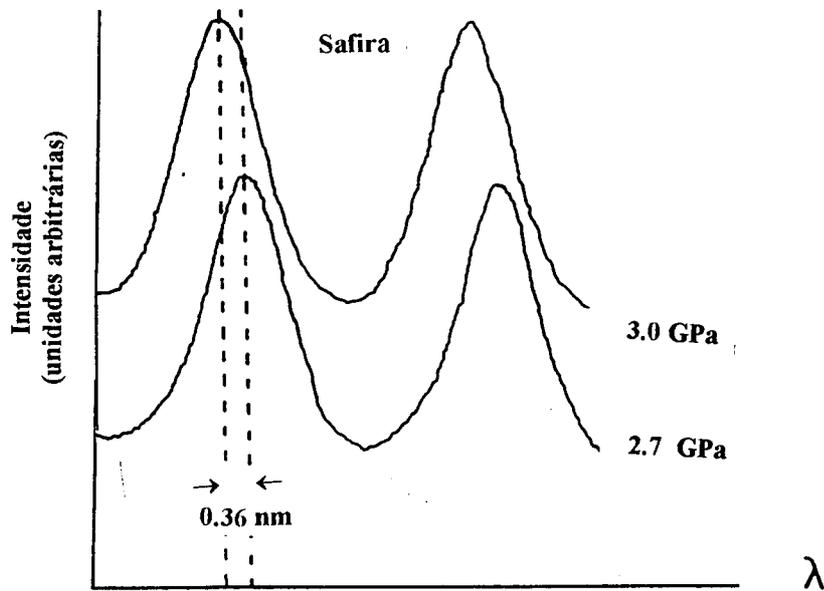
A imagem transmitida da amostra e do rubi pode ser vista através das oculares do microscópio. Parte da luz transmitida atinge uma placa de vidro contendo um ponto espelhado com cerca de 2mm de diâmetro. A luz transmitida pelo vidro é desviada por um prisma para formar a imagem numa câmara de vídeo que, por sua vez, gera a imagem num monitor. A luz incidente sob o ponto espelhado é refletida e focalizada sobre a fenda do monocromador, que está conectado a uma fotomultiplicadora, a um amplificador e a um graficador controlado por um microcomputador. Um dispositivo mecânico associado ao eixo do monocromador, permite girá-lo de forma sincronizada com o sistema de detecção do sinal. A resolução do sistema, para fendas de entrada e saída de 0.1 mm é da ordem de 0.45 nm.

Na imagem vista no monitor, há uma mancha escura correspondente ao ponto espelhado. Como a DAC é fixa num suporte que permite movê-la nas direções  $x$ ,  $y$  e  $z$ , pode-se colocar a amostra sob a mancha escura, garantindo que a luz incidente sobre o monocromador corresponda ao seu espectro de interferência. Para evitar distorções neste espectro, o conjunto orifício, lente focalizadora, micro-interferômetro e ponto espelhado, deve estar alinhado durante todas as medidas. Somente o ponto espelhado é fixo, sendo possível ajustar as posições relativas dos outros elementos.

O sinal analógico da fotomultiplicadora, que corresponde à intensidade da luz transmitida em função do comprimento de onda, após ser amplificado, é convertido em

sinal digital através de uma placa conversora, e os dados são analisados através de um microcomputador. Um programa simples, utilizando ajuste por mínimos quadrados, informa o valor da pressão através da medida do deslocamento da raia  $R_1$  do rubi, e também o valor em comprimento de onda de um dado máximo de interferência selecionado. Os espectros de interferência e fluorescência podem ser registrados no graficador.

Na figura III-7 apresentamos dois espectros de interferência, obtidos com a amostra no interior da DAC em pressões diferentes. Como pode-se observar, a largura das franjas é pequena, na faixa de 1 nm, enquanto o espaçamento entre franjas sucessivas é relativamente grande, cerca de 4 nm, o que facilita a identificação das mesmas durante o deslocamento provocado pela variação da pressão. A relação sinal/ruído é de aproximadamente 6.5, o que reflete as condições satisfatórias de alinhamento e focalização do sistema ótico, com pouco espalhamento de luz. O conjunto de todos estes fatores assegura uma boa precisão para as medidas experimentais. Entretanto, as flutuações presentes nos resultados obtidos são devidas, na maior parte dos casos, a estes dois fatores: distorções provocadas durante o processo manual de variação de pressão na DAC, que pode modificar levemente a posição da amostra em relação ao alinhamento do sistema ótico; e, em altas pressões (acima de 5 GPa) o aumento da viscosidade do líquido transmissor faz com que seja necessário um tempo maior para uniformizar a pressão no interior da DAC, eliminando os eventuais gradientes gerados durante a mudança de pressão. Estes gradientes podem provocar, inclusive, pequena inclinação da amostra, alterando levemente a condição de interferência.



**Fig. III-7** Espectros de interferência de uma amostra de safira no interior da DAC para duas pressões diferentes. A largura de linha é de 1.0 nm, o espaçamento entre as franjas é cerca de 4 nm, e a relação sinal/ruído é 6.5.

## IV. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo serão apresentados os resultados experimentais para a variação do índice de refração com a pressão para os fluoretos, materiais superduros e óxidos estudados, obtidos através do método interferométrico descrito no capítulo anterior.

A medida do deslocamento em comprimento de onda de uma das franjas de interferência da amostra, submetida à alta pressão na DAC, informa a respectiva alteração no índice de refração do material, se a variação na espessura da amostra for conhecida de antemão. Para materiais cúbicos, esta variação pode ser calculada a partir da equação de estado do material. Existe, na literatura, uma série de modelos empíricos e semi-empíricos para equações de estado. Entretanto, a maioria deles apresentam equações contendo parâmetros nem sempre determinados para todos os materiais, e que contêm explicitamente a contribuição da temperatura. No nosso caso, consideramos a equação de Murnaghan de primeira ordem [Mu37], largamente usada em trabalhos experimentais, que relaciona de forma simples a variação do parâmetro de rede com a pressão, usando o módulo de compressão volumétrica  $B_o$ , e sua derivada à pressão zero,  $B_o'=(dB/dP)_o$ :

$$\frac{a(P)}{a(0)} = \left[ 1 + \frac{B_o'}{B_o} P \right]^{-1/3B_o'} \quad (\text{IV-1})$$

Esta equação é considerada satisfatória para pressões até 10 GPa.

Para os materiais não cúbicos, conhecer apenas a variação do volume em função da pressão não é suficiente. É preciso conhecer previamente qual a variação do parâmetro de rede correspondente à espessura da amostra. Para todos os materiais

estudados esta informação está disponível na literatura. A orientação dos monocristais, quando necessária, foi feita através do Método de Laue por reflexão de raios X. A Tabela IV-1 contém os valores de  $B_0$  e  $B_0'$  para os compostos cúbicos, e também informações sobre tipo de estrutura, orientação e variação dos parâmetros de rede para os compostos não cúbicos. No caso de 3C-SiC, considerou-se os dois valores experimentais recentes encontrados na literatura para o módulo de compressão e sua derivada, pois ambos poderiam conduzir a resultados diferentes.

A Tabela IV-2 contém informações necessárias para a análise dos resultados experimentais dos compostos estudados. Com exceção da zircônia monoclinica, nenhum dos demais compostos apresenta transformação de fase no intervalo de pressão estudado.

**Tabela IV-1** Dados sobre a compressibilidade dos materiais estudados

Composto	Estrutura Cristalina	$B_0$ (GPa)	$B_0'$	direção de incidência da luz	variação dos parâmetros de rede (GPa <sup>-1</sup> )	ref.
LiF	NaCl (cúbica)	63.76	4.23			[VK71]
CaF <sub>2</sub>	fluorita (cúbica)	81.0	5.22			[An93]
MgF <sub>2</sub>	rutila (tetragonal)	101.72	3.85	[001]	$d(c/c_0)/dP = -2.6 \times 10^{-2}$ $d(a/a_0)/dP = -3.6 \times 10^{-2}$	[Va85]
3C-SiC	ZnS (cúbica)	227 (I) 260 (II)	4.1 2.9			[AGS+89] [YOU+93]
c-BN	ZnS (cúbica)	382	4.5			[YAG+89]
diamante	(cúbica)	442	4			[AGZ+87]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(hexagonal)	239	0.9	[001]	$d(c/c_0)/dP = -1.34 \times 10^{-3}$ $d(a/a_0)/dP = -1.37 \times 10^{-3}$	[SA79]
ZrO <sub>2</sub>	fluorita (cúbica)	210.3	4.5			[LPF+87]
ZrO <sub>2</sub>	(monoclinica)	112	5	[001]	$d(c/c_0)/dP = -2.2 \times 10^{-3}$ $d(a/a_0)/dP = -2.8 \times 10^{-3}$ $d(b/b_0)/dP = -3.0 \times 10^{-3}$ $d(\beta/\beta_0)/dP = -2.7 \times 10^{-4}$	[LTA+93] [PLJ94]

**Tabela IV-2** Características principais dos experimentos, sendo:  $\lambda_m(0)$  o comprimento de onda à pressão ambiente do pico de interferência selecionado;  $n(0)$  o índice de refração da amostra à pressão ambiente;  $P_{\text{máx}}$  informa o valor de pressão atingido durante a experiência;  $d\lambda_m/dP$  a taxa de deslocamento do máximo de interferência;  $\Gamma$  é a largura à meia altura dos máximos de interferência, e  $dn/d\lambda$  representa a dispersão do índice de refração. (Para a  $ZrO_2$  monoclinica, **b** e **a** correspondem aos eixos cristalinos.)

Composto	$\lambda_m(0)$ (nm)	$n(0)$	$P_{\text{máx}}$ (GPa)	variação no volume em $P_{\text{máx}}$ (%)	$d\lambda_m/dP$ (nm/GPa)	$\Gamma$ (nm)	$dn/d\lambda$ ( $\text{nm}^{-1}$ )
LiF	676	1.378	8.5	9	-1.9	2.3	$-1.4 \times 10^{-5}$
MgF <sub>2</sub>	677	1.378	5.0	6	-1.1	1.7	$-2 \times 10^{-5}$
CaF <sub>2</sub>	674	1.43	8.0	7	-1.2	1.2	$-1.4 \times 10^{-5}$
3C-SiC	673	2.553	7.0	3	-1.5	7.5	$-5 \times 10^{-5}$
c-BN	675	2.117	9.0	2	-0.8	1.8	$-5.3 \times 10^{-5}$
diamante	673	2.407	9.0	2	-0.8	1.6	$-8.5 \times 10^{-5}$
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	680	1.768	12	4	-1.2	1.0	$-3.8 \times 10^{-5}$
ZrO <sub>2</sub> c	672	2.144	9.0	3.5	-1.0	1.6	$-1.1 \times 10^{-4}$
ZrO <sub>2</sub> m	675.2 // b 674.7 // a	2.243 // b 2.236 // a	3.0*	2.5	-1.8 // b -0.6 // a	0.9 1.1	$-1.1 \times 10^{-4}$

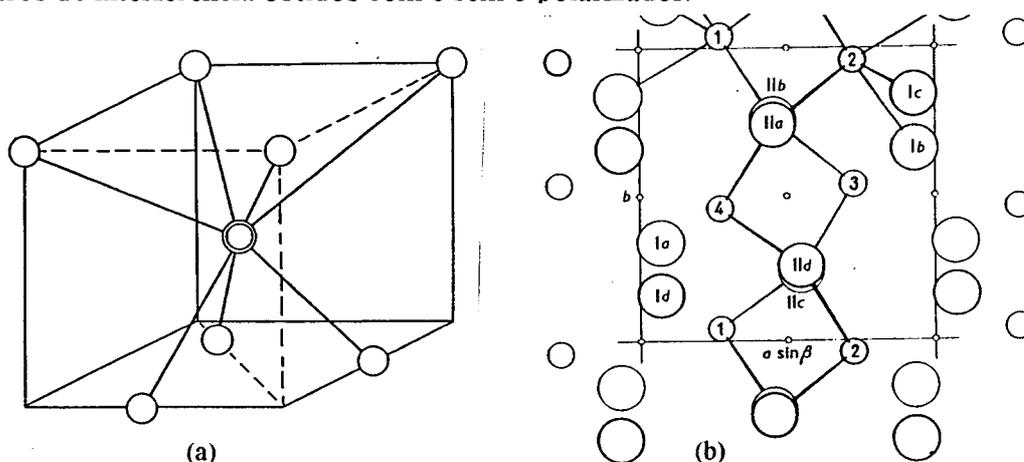
\* a zircônia monoclinica sofre transformação de fase nesta região de pressão.

Os cristais cúbicos são óticamente isotrópicos, ou seja, há uma única velocidade de propagação da luz em qualquer direção do cristal, representada por um único índice de refração. O efeito da pressão hidrostática não altera a simetria do cristal, exceto no caso de transformações de fase, e, portanto, não provoca anisotropia ótica.

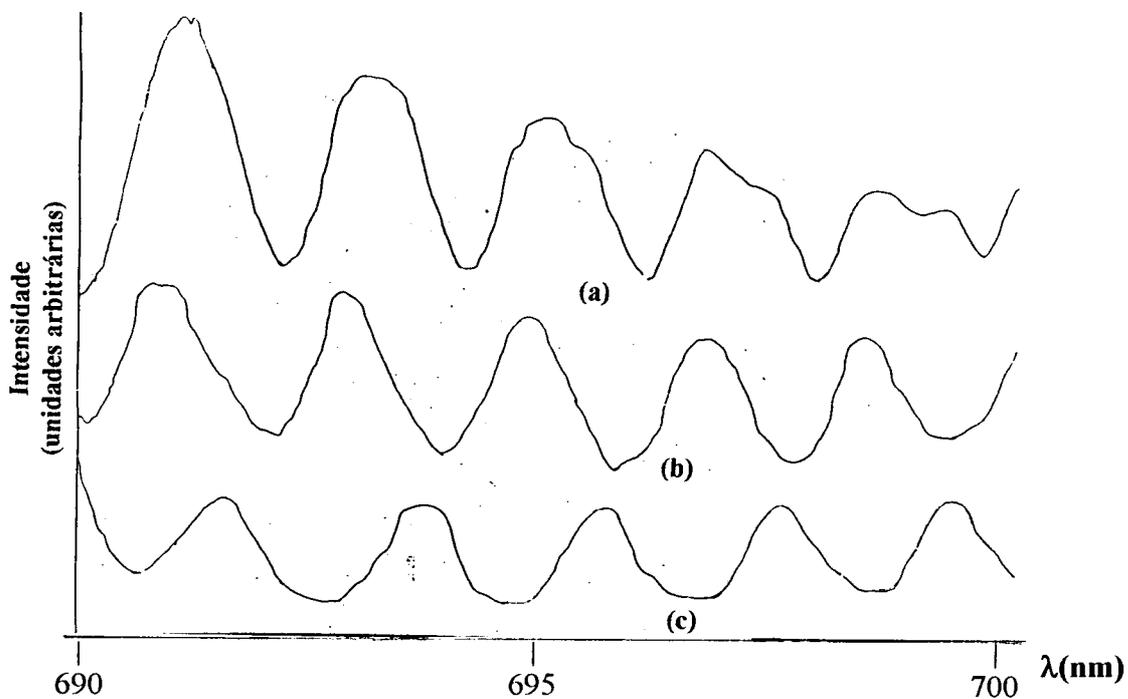
Os cristais anisotrópicos são naturalmente birrefringentes, ou seja, se a direção de incidência da luz for diferente da direção de um eixo ótico, haverá duas velocidades de propagação diferentes para a luz para uma mesma frente de onda, correspondendo a dois índices de refração, simultaneamente. Consequentemente, o espectro de interferência produzido por uma amostra birrefringente consistirá na superposição de dois espectros distintos, cujos deslocamentos com pressão também serão, em princípio, diferentes. Se, por outro lado, a direção de incidência da luz coincidir com a direção de um eixo ótico, a velocidade de propagação da luz será a mesma em qualquer direção, caracterizada por um único índice de refração. Neste caso, o espectro de interferência terá apenas uma componente.

Os cristais de  $MgF_2$  (simetria tetragonal) e  $Al_2O_3$  (simetria hexagonal) são uniaxiais, ou seja, apresentam apenas um eixo ótico que coincide, nos dois casos, com a direção do eixo cristalino  $c$ . As amostras foram orientadas através do Método de Laue por retro-reflexão de raios X de forma tal que o plano dos micro-interferômetros fosse perpendicular ao eixo  $c$ . Com isso determinou-se apenas o comportamento do índice de refração ordinário para estes dois cristais uniaxiais.

O cristal de  $ZrO_2$  na fase monoclinica é biaxial, ou seja, apresenta dois eixos óticos, sendo que um deles coincide com a direção do eixo cristalino  $b$ . Entretanto, os monocristais disponíveis eram tais que a superfície das amostras eram perpendiculares à direção do eixo cristalino  $c$ , o qual não corresponde a nenhum dos eixos óticos neste caso. Portanto, o espectro de interferência resultante continha a superposição de dois espectros, correspondentes aos dois índices de refração para aquela direção de incidência da luz. Para identificá-los separadamente, utilizou-se um polarizador na análise da luz transmitida. Consideramos duas direções perpendiculares entre si, correspondendo aproximadamente à direção do eixo  $b$  e à direção da projeção do eixo  $a$  no plano da amostra, ou seja, ao longo de  $asen\beta$ . A Fig.IV-1 mostra a célula unitária de uma rede monoclinica e sua projeção ao longo do eixo  $c$ , enquanto que a Fig.IV-2 apresenta os espectros de interferência obtidos com e sem o polarizador.

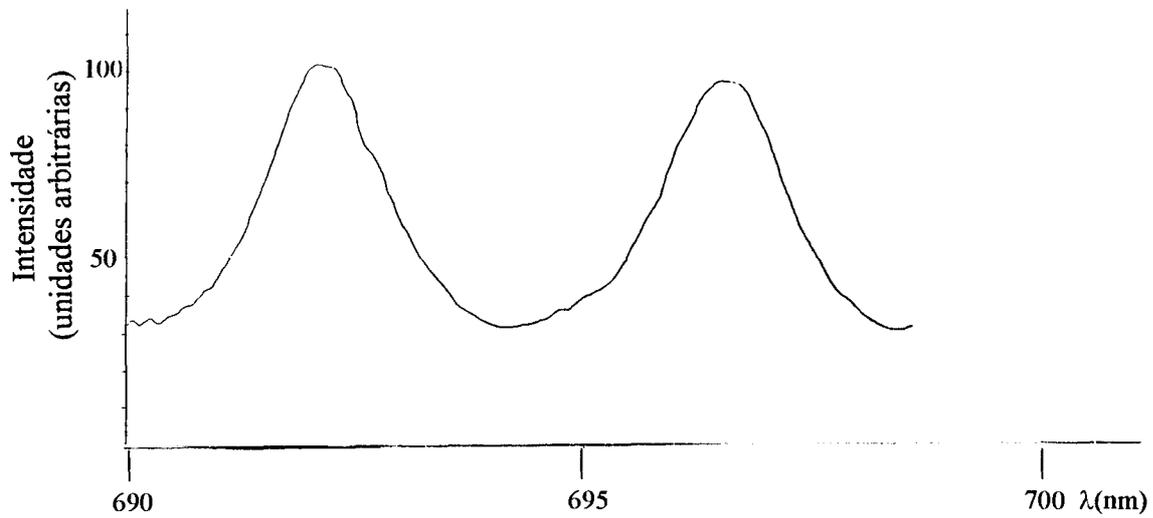


**Fig.IV-1** (a) Estrutura cristalina monoclinica e (b) projeção da célula unitária da  $ZrO_2$  ao longo do eixo  $c$  (direção de incidência da luz). I e II representam dois tipos de átomos de oxigênio, com coordenações diferentes. Os círculos pequenos correspondem ao átomo de Zr.

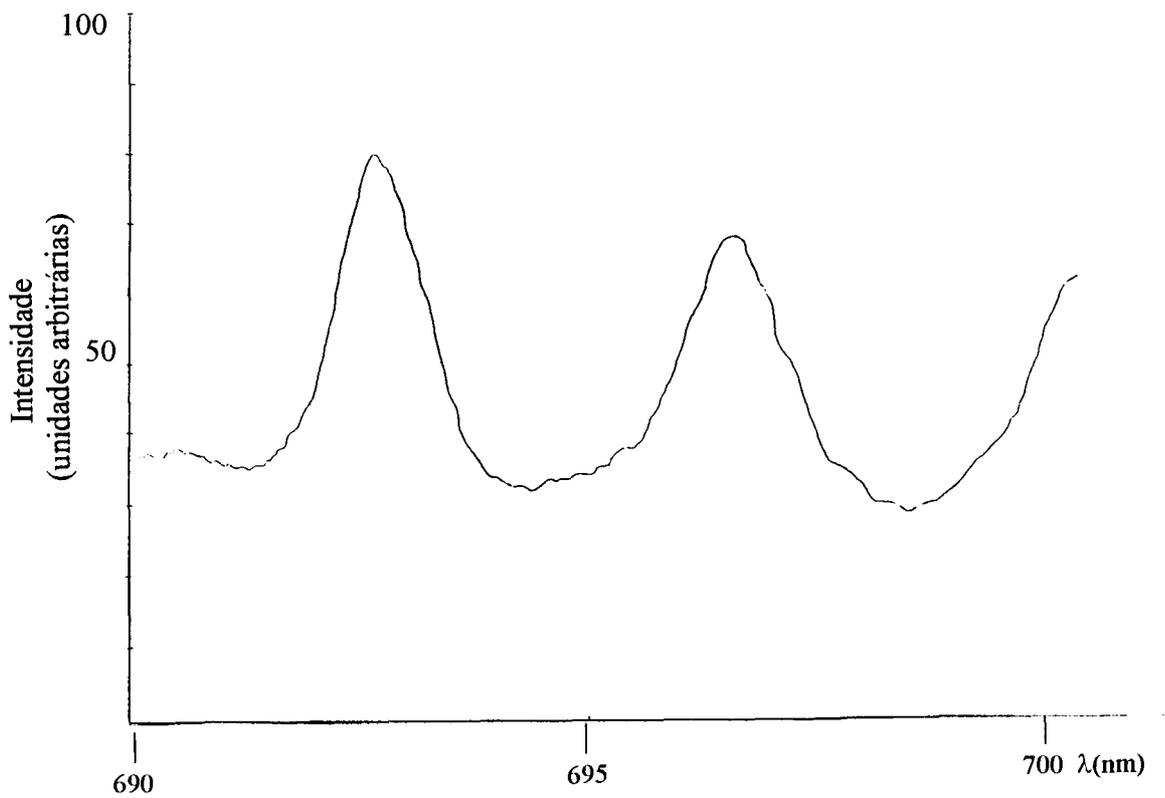


**Fig.IV-2** Espectros de interferência da  $ZrO_2$  monoclínica: (a) sem polarizador; (b) com polarizador ao longo do eixo  $b$ , e (c) com polarizador ao longo de  $asen\beta$ .

Na Fig.IV-3 são apresentados espectros típicos de interferência obtidos para os compostos submetidos a altas pressões na DAC. Nas Figs. IV-4 à IV-6, são apresentados os resultados experimentais obtidos para a variação do índice de refração com a pressão para os fluoretos, materiais superduros e óxidos, respectivamente. Foi usada a eq. (III-13), levando em conta a pequena dispersão ótica na região de comprimento de onda em torno de 700 nm. As Tabelas IV-1 e IV-2 contêm os dados necessários para o cálculo da variação da espessura das amostras, bem como da dispersão ótica. Na Fig.IV-7 os mesmos resultados são apresentados em função da respectiva variação do volume da amostra.

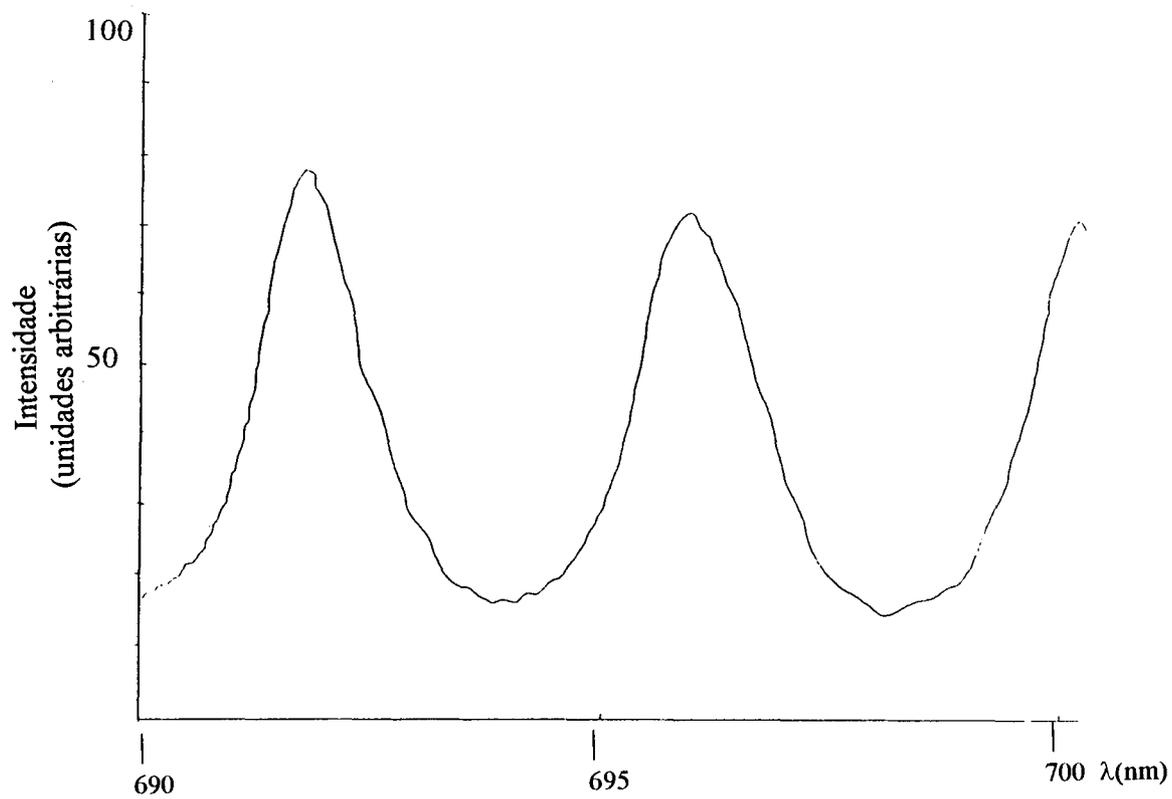


(a) LiF; P=1 GPa

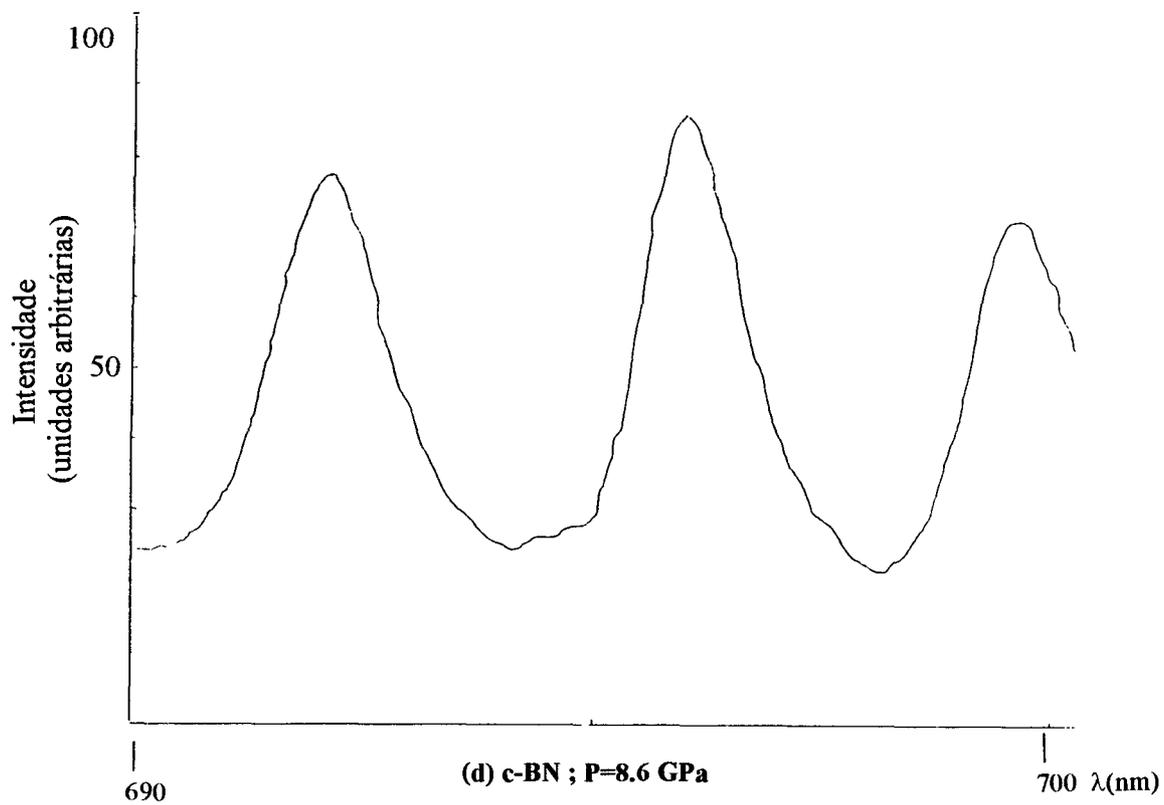


(b) CaF<sub>2</sub> ; P=5.9 GPa

**Fig.IV-3** Espectros de interferência característicos das amostras submetidas a alta pressão no interior da DAC, mostrando o nível de qualidade obtido.

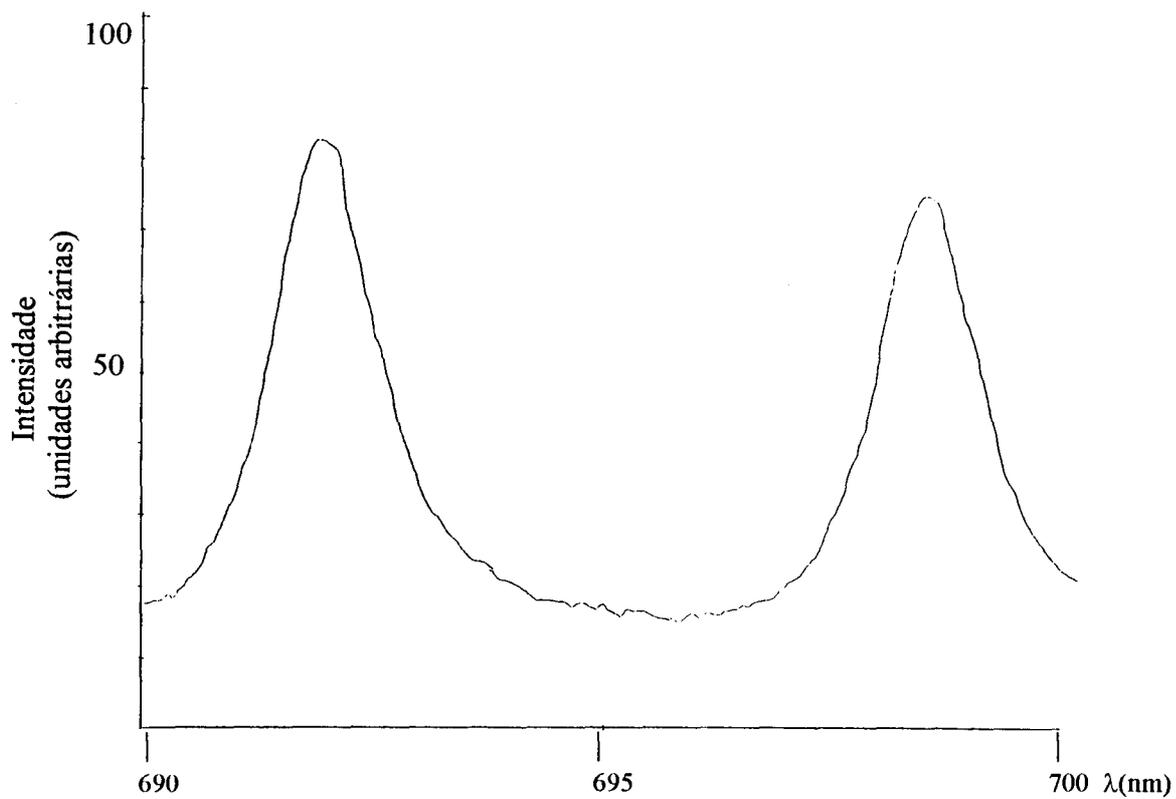


(c) MgF<sub>2</sub>; P=5.6 GPa

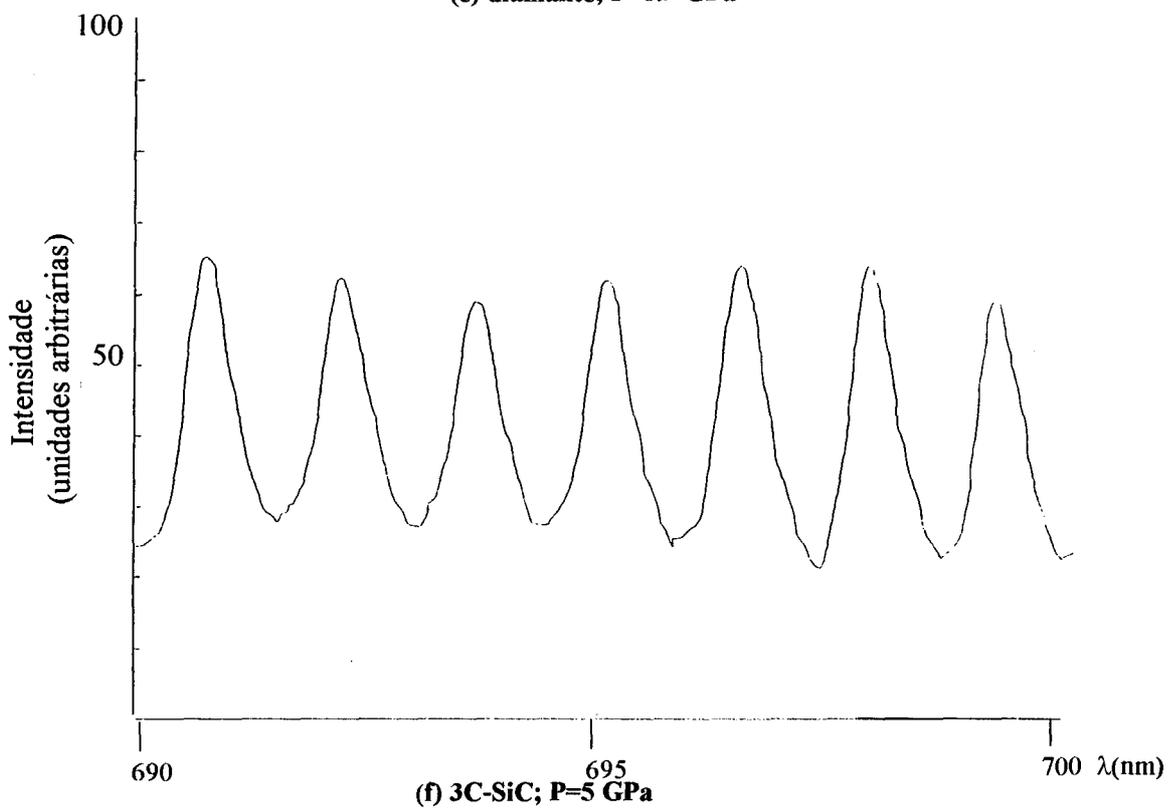


(d) c-BN ; P=8.6 GPa

Fig.IV-3 (cont.)



(e) diamante; P=6.9 GPa



(f) 3C-SiC; P=5 GPa

Fig.IV-3 (cont.)

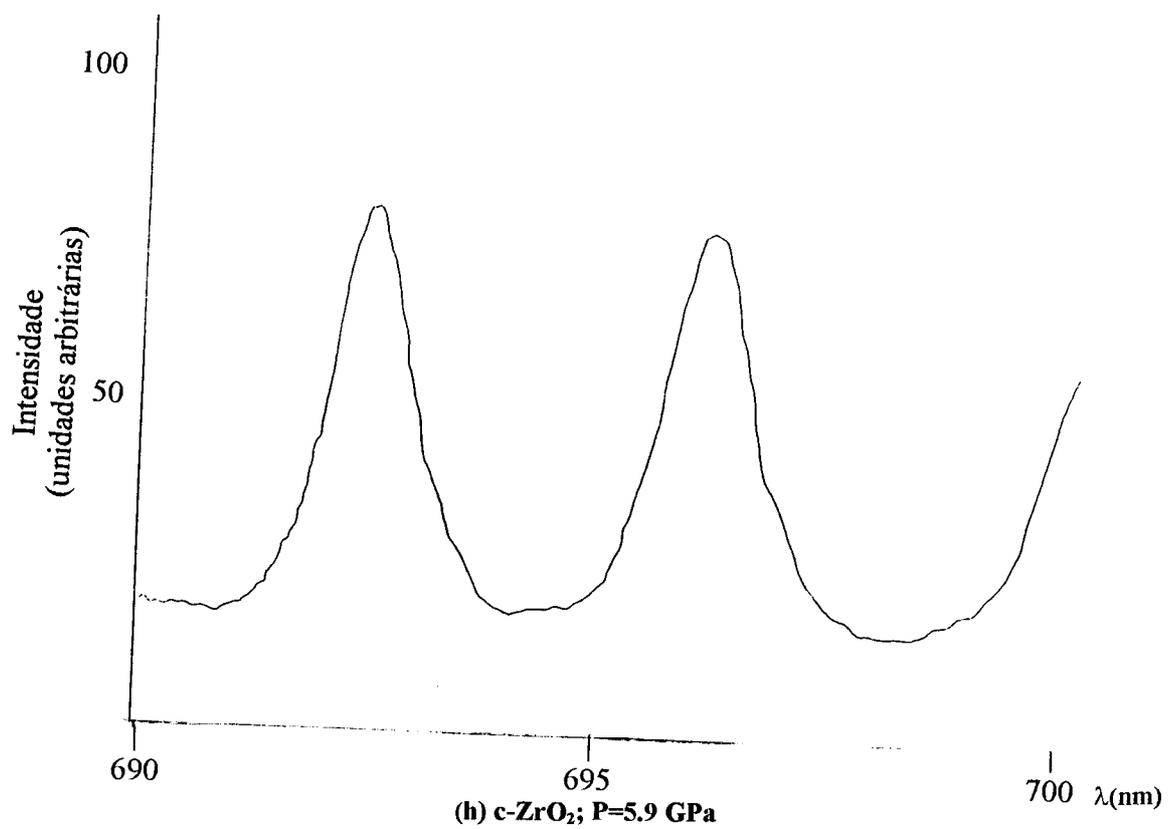
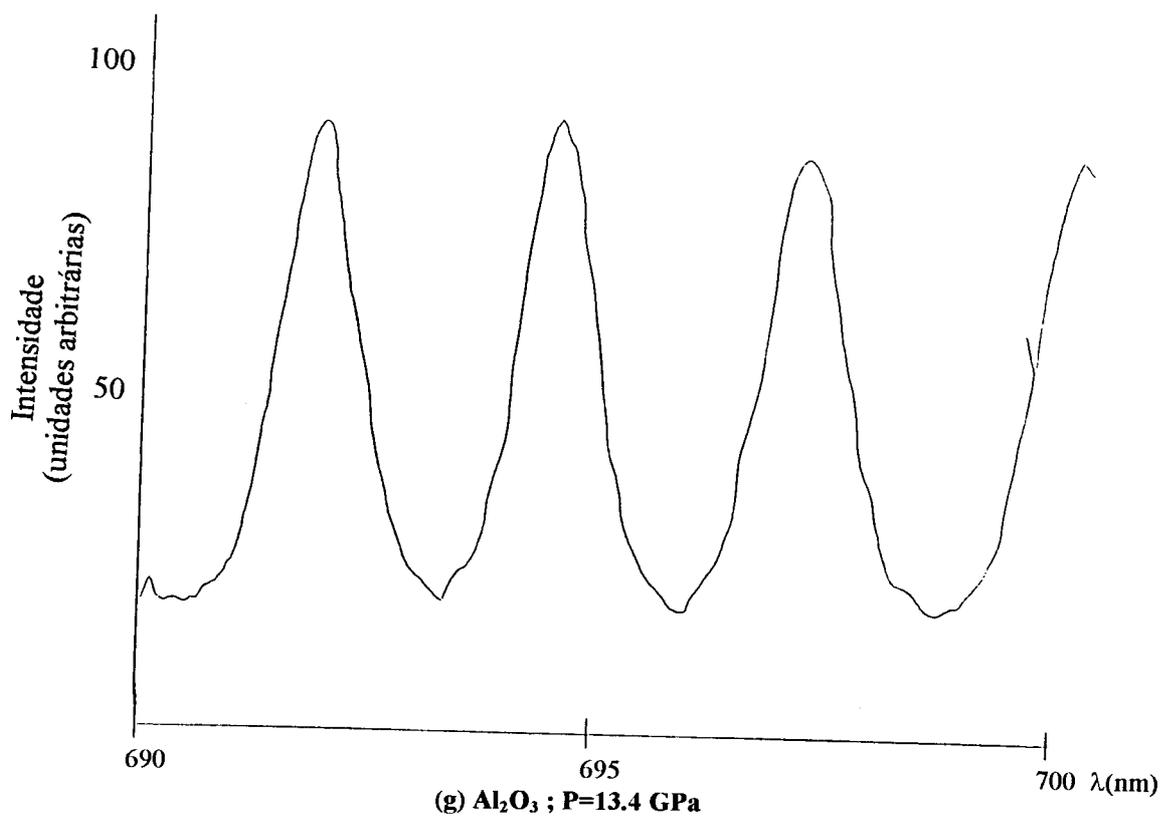
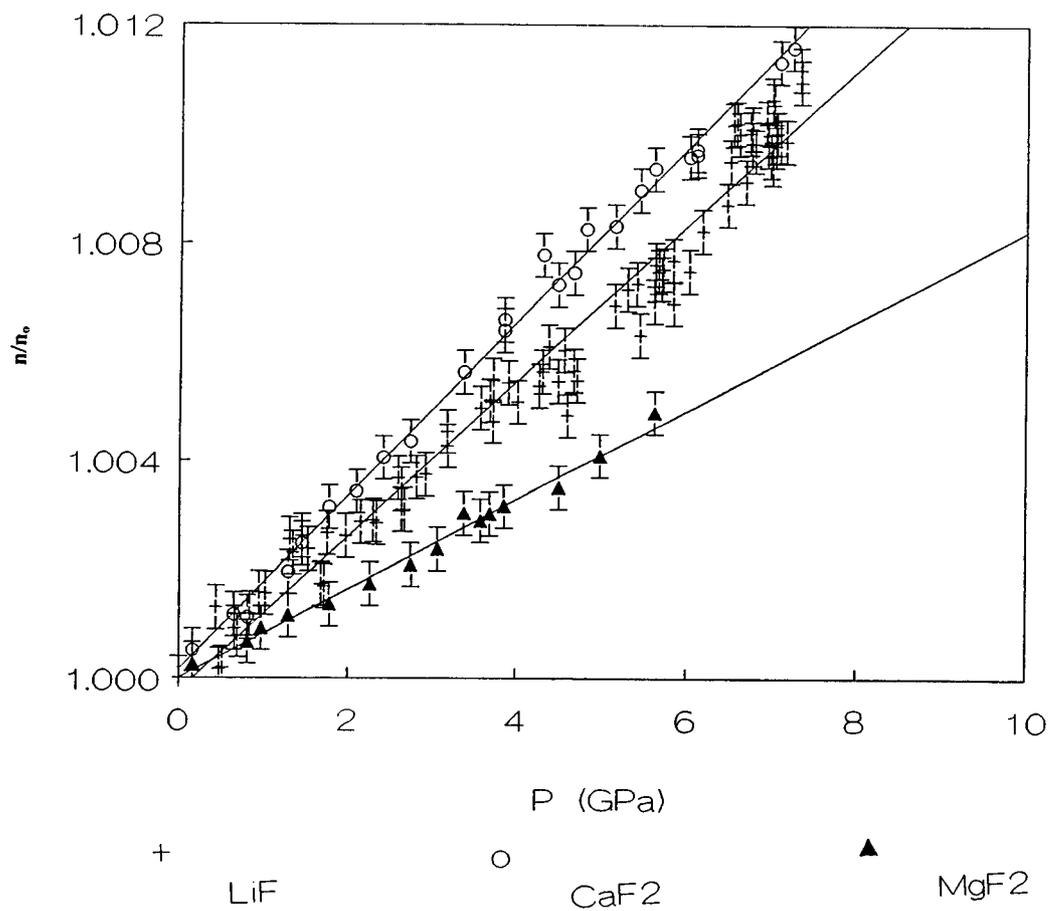
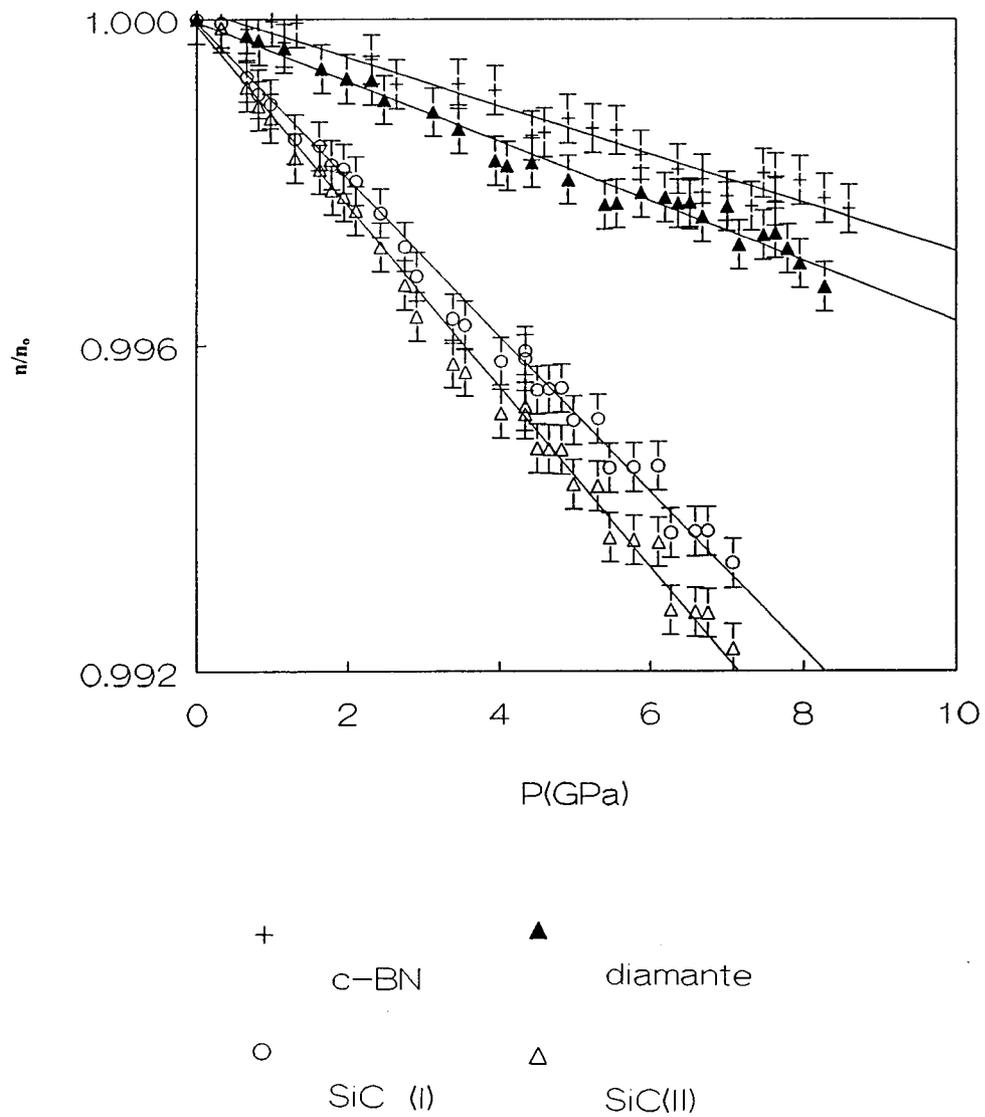


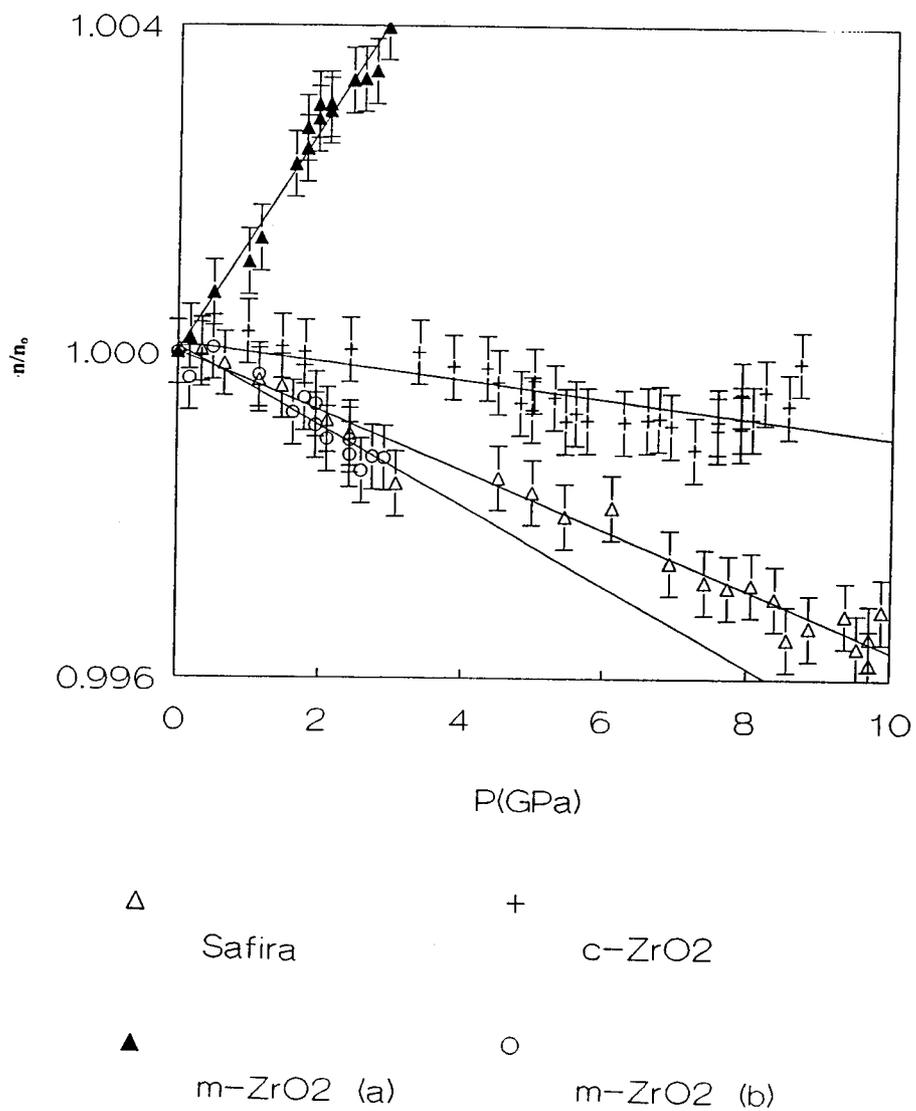
Fig.IV-3 (cont.)



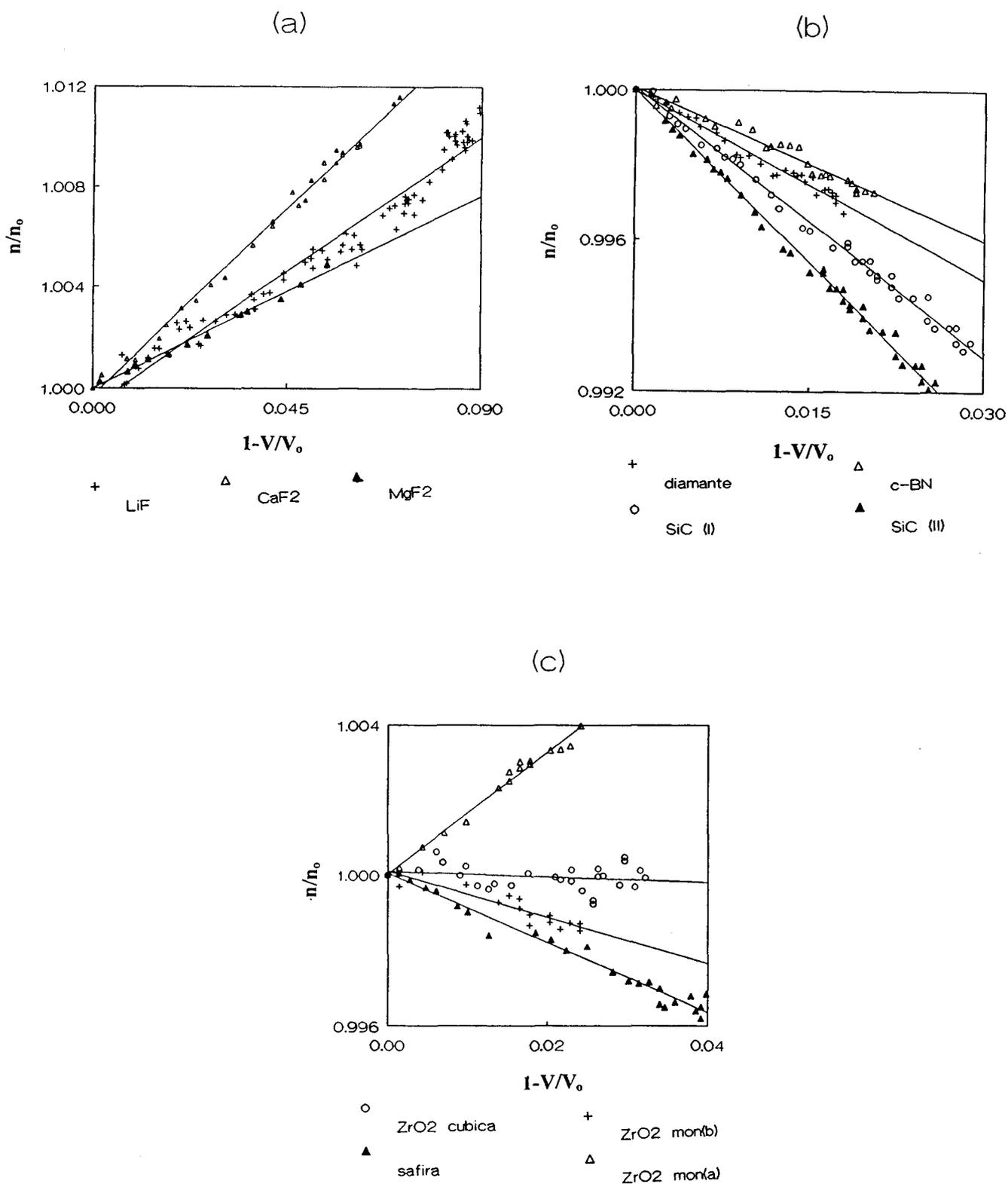
**Fig.IV-4** Índice de refração em função da pressão para fluoretos (erro experimental  $\pm 0.0004$ ).



**Fig.IV-5** Índice de refração em função da pressão para materiais superduros (erro experimental  $\pm 0.0003$ ).



**Fig.IV-6** Índice de refração em função da pressão para óxidos (erro experimental  $\pm 0.0004$ ). No caso da ZrO<sub>2</sub> monoclinica, *b* e *a* significam as componentes na direção do eixo *b* e ao longo de *a*, respectivamente.



**Fig.IV-7** Índice de refração em função da variação do volume para (a) fluoretos, (b) materiais superduros e (c) óxidos. No caso da ZrO<sub>2</sub> monoclinica, *b* e *a* significam as componentes na direção do eixo *b* e ao longo de *asen* $\beta$ , respectivamente.

Como pode ser visto através de uma análise destes gráficos, a variação do índice de refração, tanto com a pressão quanto com o volume, é praticamente linear para todos os casos estudados, independentemente da estrutura cristalina e do tipo de ligação interatômica. Para os fluoretos, o índice de refração aumenta com a pressão, enquanto que para os óxidos e materiais superduros, o índice de refração diminui, com exceção de uma das componentes no caso da  $ZrO_2$  monoclinica. A Tabela IV-3 compara os resultados de um ajuste linear por mínimos quadrados para a variação de  $n(P)$ , com os resultados encontrados na literatura, os quais correspondem a pressões máximas da ordem de 0,7 GPa, ou seja, cerca de 10% dos valores atingidos no presente trabalho. Na maioria dos casos, estes resultados anteriores foram obtidos através de um método interferométrico diferente, onde mede-se o deslocamento espacial das franjas de interferência, obtidas pela incidência de luz monocromática sobre a amostra. No caso do  $MgF_2$ , entretanto, os resultados encontrados na literatura foram calculados a partir das constantes fotoelásticas do material, medidas experimentalmente em pressões muito próximas à ambiente [CC80].

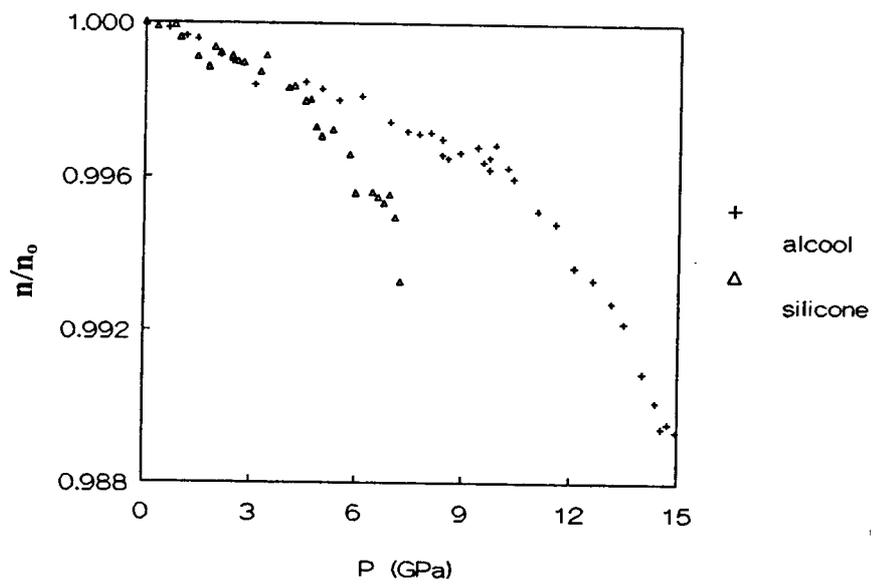
**Tabela IV-3** Comparação entre os resultados experimentais obtidos para a variação do índice de refração com a pressão e os resultados encontrados na literatura. No caso da  $ZrO_2$  monoclinica, b e a correspondem respectivamente às direções b e  $a \sin \beta$ . Para o 3C-SiC, (I) e (II) referem-se aos dois valores do módulo de compressão apresentados na Tabela IV-1.

Composto	$(1/n)(dn/dP)$ ( $\times 10^{-4} \text{GPa}^{-1}$ ) presente trabalho	$(1/n)(dn/dP)$ ( $\times 10^{-4} \text{GPa}^{-1}$ ) literatura ( $P \leq 0.7 \text{GPa}$ )	referência
LiF	$+13 \pm 2$	+14	[Sc72]
$MgF_2$	$+ 8 \pm 1$	+10*	[CC80]
$CaF_2$	$+16 \pm 2$	+17	[SV66]
3C-SiC	$- 9.3 \pm 0.2$ (I) $-10.8 \pm 0.2$ (II)		
c-BN	$- 3.2 \pm 0.3$		
diamante	$- 3.6 \pm 0.1$	-3.5	[SKV68]
$Al_2O_3$	$- 4 \pm 1$	$-5 \pm 2$	[DV67]
$ZrO_2$ c	$- 1.0 \pm 0.5$		
$ZrO_2$ m	$-5.0 \pm 0.5$ (//b) $+13.5 \pm 0.5$ (//a)		

\* estimado por medida das constantes fotoelásticas, com pressão praticamente igual à ambiente.

Como pode ser visto, na região de baixa pressão há boa concordância entre os resultados experimentais deste trabalho e os resultados encontrados na literatura, sendo que a diferença entre eles está dentro do erro experimental das medidas. Não foi detectado nenhum comportamento não linear significativo na região de alta pressão, como poderia ser esperado devido às variações significativas dos parâmetros de rede.

Para a safira, durante o estágio de Sanduíche Doutorado no Laboratório de Physico-Chimie des Materiaux, em Meudon, na França, (01/09/90 à 28/02/91) foi possível atingir pressões da ordem de 16 GPa usando uma DAC projetada para estudos em pressões mais elevadas. O líquido usado para a transmissão da pressão foi uma mistura de metanol e etanol, na razão de 4:1, sem água. A partir de 10 GPa, foi observada uma não linearidade significativa no comportamento do índice de refração com a pressão, como mostra a Fig. IV-8. É sabido que a mistura de líquidos usadas garante a hidrostaticidade até cerca de 10 GPa. Para investigar o efeito da não hidrostaticidade sobre o comportamento de  $n(P)$ , utilizamos óleo silicone como meio transmissor de pressão, o qual mantém a hidrostaticidade apenas até cerca de 5 GPa [LRC90]. A Fig. IV-8 mostra que o efeito observado com metanol-etanol acima de 10 GPa ocorria com óleo de silicone acima de 5 GPa. Concluimos que a não linearidade observada é devida aos efeitos de tensões internas não isotrópicas associadas à não hidrostaticidade do meio transmissor de pressão. Os resultados experimentais considerados para a safira foram apenas os da região hidrostática.



**Fig.IV-8** Efeito da não hidrostaticidade sobre o comportamento de  $n(P)$  para a safira.

## V. ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo os resultados experimentais obtidos serão analisados a partir das teorias e modelos apresentados no capítulo I. O objetivo principal desta análise é correlacionar o índice de refração com parâmetros fundamentais do composto, como, por exemplo, a distância interatômica, a polarizabilidade e a banda de energia proibida, procurando uma visão física sobre os mecanismos responsáveis pelo índice de refração de um material.

Os modelos empíricos já existentes para a polarizabilidade eletrônica e os modelos relacionando o índice de refração à banda de energia proibida serão testados, pela primeira vez, para compostos submetidos à variação direta da distância interatômica.

### V.1 Variação da Polarizabilidade Eletrônica com o Volume

Um material submetido à pressão hidrostática sofrerá uma compressão volumétrica que poderá ser isotrópica ou não, dependendo da sua simetria cristalina. A nível microscópico, a configuração eletrônica também será afetada pela perturbação externa, alterando as propriedades óticas do sistema.

A relação de Lorentz-Lorenz, eq. (I-12), relaciona o índice de refração à polarizabilidade e à densidade do material. A variação relativa da polarizabilidade durante a variação do volume pode ser expressa pelo parâmetro de Mueller, eq. (I-20), apresentado no capítulo I.

Como para os fluoretos, o índice de refração aumenta com o aumento da densidade, a variação relativa da polarizabilidade é menor que a correspondente variação do volume e, portanto,  $A_o < 1$ . Para os demais compostos,  $n$  diminui com o aumento da densidade, correspondendo à  $A_o > 1$ . A variação relativa da polarizabilidade é, então, maior do que a variação do volume. É interessante notar que, neste contexto,  $A_o = 1$  significa que as variações relativas da polarizabilidade e do volume são iguais e que o índice de refração não será alterado pela pressão.

O procedimento adotado no presente trabalho foi o seguinte: a partir da relação de Lorentz-Lorenz, determinamos o comportamento da polarizabilidade eletrônica durante a variação do volume, usando os resultados experimentais para  $n(P)$  e a equação de estado de Murnaghan para relacionar volume e pressão. A Fig. V-1 apresenta o comportamento obtido para todos os compostos estudados.

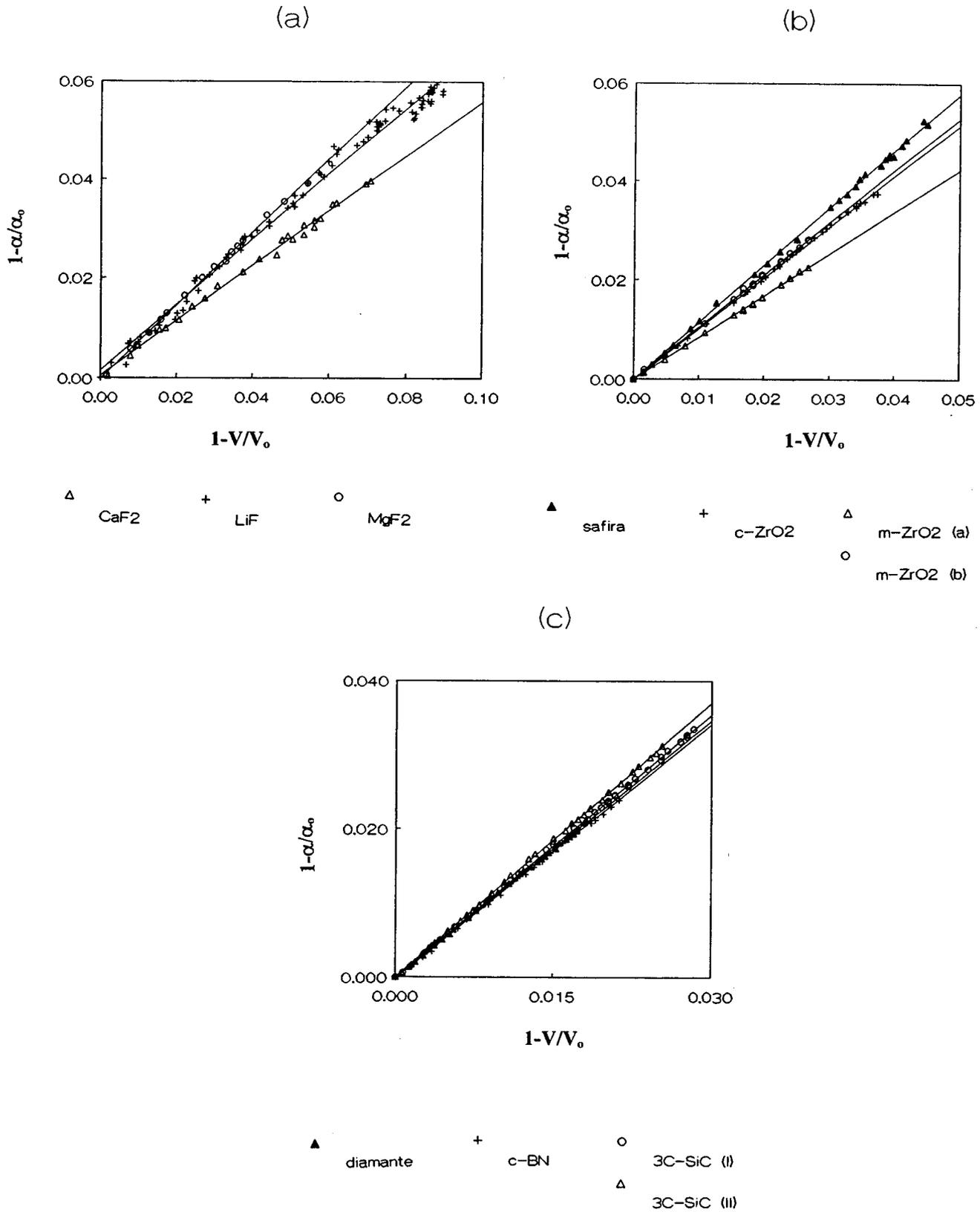
Observa-se que, independentemente das diferenças entre os três grupos de materiais, a polarizabilidade varia linearmente com o volume para todos os casos, sem exceção. Esta variação pode ser descrita por um parâmetro de Mueller constante, porém diferente para cada caso, como pode ser visto na Tabela V-1. Os valores foram obtidos através de um ajuste linear do tipo:  $(1 - \alpha/\alpha_o) = A_o (1 - V/V_o)$ .

O valor de  $A_o$  é menor do que um para os fluoretos e maior do que um para os materiais superduros e óxidos considerados, com exceção de uma das componentes no caso da zircônia monoclinica. Além disso,  $A_o$  é praticamente igual à unidade para a zircônia cúbica, onde o índice de refração apresenta leve variação até pressões da ordem de 8 GPa. Em todos os casos, foi possível determinar um valor constante para o parâmetro de Mueller, não obstante as grandes variações de volume provocadas pela alta pressão utilizada.

**Tabela V-1** Parâmetros de Mueller relacionados aos comportamentos de  $\alpha(V)$  para os materiais estudados. No caso do 3C-SiC, (I) refere-se aos valores de  $B_o$  e  $B_o'$  de Aleksandrov et al. e (II) aos valores de Yoshida et al.

Grupo	Material	$\Lambda_o$	$\Lambda_o$
		(presente trabalho)	(literatura)
Fluoretos	MgF <sub>2</sub>	0.71 ± 0.02	0.754 [CC80] const. fotoelásticas
	CaF <sub>2</sub>	0.55 ± 0.02	0.58 [SV66] mét. int. até 0,7 GPa
	LiF	0.65 ± 0.02	0.708 [Sc72] mét. int. até 0,7 GPa
Óxidos	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.13 ± 0.02	
	c-ZrO <sub>2</sub>	1.02 ± 0.01	
	m-ZrO <sub>2</sub> // b	1.05 ± 0.01	
	m-ZrO <sub>2</sub> // a	0.85 ± 0.01	
	MgO *	1.28 ± 0.02	
Mat. Superduros	c-BN	1.150 ± 0.01	
	diamante	1.153 ± 0.03	1.1 [SKV68] mét. int. até 0,7 GPa
	3C-SiC	1.185 ± 0.005 (I)	
		1.241 ± 0.005 (II)	

\* Referente ao trabalho de Mestrado [BMJ89]



**Fig.V-1** Variação da polarizabilidade com o volume para (a) fluoretos; (b) óxidos e (c) materiais superduros.

É interessante ressaltar que Schmidt & Vedam [SV66] determinaram o comportamento do índice de refração com a pressão para outros dois fluoretos:  $\text{PbF}_2$  e  $\text{BaF}_2$ , até 0,7 GPa. Os resultados obtidos também correspondem a  $\mathcal{A}_o > 1$ .

De acordo com o modelo de casca e caroço apresentado no capítulo I, a polarizabilidade depende das interações de curto alcance entre os átomos vizinhos. Ao diminuir a distância interatômica, são intensificadas as forças de interação entre casca e caroço de um mesmo íon, e entre cascas de íons vizinhos, modificando a polarizabilidade dos íons. A contribuição intra-iônica, ou seja, relativa à interação entre casca e caroço de um mesmo íon, depende basicamente das propriedades inerentes ao íon. A contribuição interiônica, entre as nuvens eletrônicas de íons vizinhos, depende da estrutura do material e deve sofrer modificações relevantes quando o mesmo é submetido à pressão.

A polarizabilidade eletrônica é determinada pelo deslocamento relativo entre casca e caroço de um átomo ou íon. Para pressões maiores do que a ambiente, podemos considerar que a nuvem eletrônica seja comprimida pela interação com os demais íons da rede, diminuindo a capacidade de polarização do sistema. A constante de mola entre casca e caroço do íon também aumenta, devido à maior proximidade entre eles. Portanto, apesar do conceito de polarizabilidade eletrônica ser basicamente individual, associado ao íon, a sua variação dependerá das interações entre os íons do cristal como um todo. Esta compressão da nuvem eletrônica, provocada pelas interações repulsivas entre íons vizinhos, pode ser associada aos modelos que relacionam a polarizabilidade eletrônica ao raio atômico, apresentados no capítulo I. O aumento da pressão provoca uma diminuição do volume, responsável por um decréscimo no raio atômico. Como consequência, a polarizabilidade dos átomos diminui com a pressão.

Alguns autores [PK64] sugerem que a polarizabilidade total de um composto binário AB possa ser escrita como:

$$\alpha_T = \alpha_A^0 + \alpha_B^0 + \lambda \alpha_A \alpha_B \quad (\text{V-1})$$

onde  $\alpha_A^0$  e  $\alpha_B^0$  são os valores para os íons no estado “livre”, e  $\lambda$  é a contribuição devida às interações interiônicas.

No presente trabalho, entretanto, considera-se que:

$$\alpha_T = \alpha_A(r) + \alpha_B(r) \quad (\text{V-2})$$

onde  $\alpha_A(r)$  e  $\alpha_B(r)$  são os valores das polarizabilidades do cátion e ânion no cristal, respectivamente, e  $r$  é a distância interatômica. Além disso, como em geral  $\alpha_A \ll \alpha_B$  (ver Tabela I-1), pode-se assumir que a polarizabilidade do cátion permaneça praticamente constante durante a variação da distância interatômica e que a contribuição predominante seja a dos ânions, ou seja:

$$\alpha_T \cong \alpha_A^0 + \alpha_B(r) \quad (\text{V-3})$$

A seguir os resultados obtidos serão analisados para cada grupo em separado e, na sequência, serão utilizados para testar os modelos empíricos apresentados no capítulo I, relacionando a polarizabilidade à distância interatômica.

## Fluoretos<sup>2</sup>

Os resultados obtidos para a dependência da polarizabilidade com o volume neste grupo estão relacionados ao comportamento da deformabilidade do flúor em três redes cristalinas diferentes: cúbica simples (LiF), fluorita (CaF<sub>2</sub>) e tetragonal (MgF<sub>2</sub>).

Os valores de  $A_0$  são menores do que a unidade para os três casos e a semelhança dos valores obtidos indica que a variação relativa da polarizabilidade é pequena e pouco sensível ao ambiente cristalino onde o íon está inserido.

---

<sup>2</sup> A apresentação e análise dos resultados para os fluoretos encontra-se publicada na ref. [BJ94].

O menor valor de  $A_o$  ocorre para o  $\text{CaF}_2$ . Isto pode ser entendido se considerarmos que, neste composto, o cátion é particularmente grande em comparação ao ânion, resultando numa maior blindagem para a interação entre os ânions vizinhos, o que diminui a taxa de variação da polarizabilidade durante a compressão da rede.

No  $\text{LiF}$  o cátion é bastante pequeno e produz uma blindagem menor entre os ânions vizinhos na estrutura cúbica simples. Como consequência,  $\alpha$  é mais sensível à variação de volume da célula unitária e diminui mais do que no caso do  $\text{CaF}_2$ , durante a aplicação de pressão.

Para o  $\text{MgF}_2$ , a célula unitária tetragonal é achatada ( $c < a$ ) e a compressão da rede não é isotrópica (ver Tabela IV-1). Os monocristais estudados estavam orientados de forma tal que a incidência da luz era paralela ao eixo  $c$  (eixo ótico) e os resultados obtidos referem-se à componente ordinária do índice de refração. O valor de  $A_o$  obtido foi o maior dentre os fluoretos, o que estaria relacionado diretamente à proximidade dos ânions e ao pequeno tamanho do cátion.

No caso do  $\text{MgF}_2$  não foi possível determinar o comportamento de  $n(P)$  ao longo da direção cristalina  $a$ , devido ao formato das amostras disponíveis. Outra orientação das amostras permitiria investigar uma eventual assimetria no comportamento de  $\alpha(V)$  devida à compressão não uniforme da rede. Chung e Carleton [CC80] determinaram os valores de  $A_o$  para as duas componentes do índice de refração através das constantes fotoelásticas, medidas usando a técnica de difração ultrassônica de laser em pressões próximas à ambiente. Para o índice ordinário, o valor calculado foi de 0.754, mostrando boa concordância com o valor obtido no presente trabalho até 8 GPa:  $A_o = 0.71$ . Para o índice extraordinário, Chung e Carleton encontraram  $A_o = 1.21$ . A compressão anisotrópica da rede provoca, então, um comportamento diferenciado da polarizabilidade

do flúor no  $\text{MgF}_2$  nas duas direções cristalinas: ao longo de **a**, a variação relativa de  $\alpha$  é menor do que a do volume, enquanto ocorre o contrário ao longo de **c**. De acordo com a idéia de que  $\alpha$  seja diretamente proporcional ao raio atômico, o aumento da pressão provocaria uma deformação do tipo elipsoidal no íon, já que este ficaria mais alongado na direção cristalina **a**, onde  $\alpha$  diminui menos com a pressão.

A comparação com os valores de  $\Lambda_o$  encontrados na literatura para  $\text{LiF}$  e  $\text{CaF}_2$  também mostra boa concordância, conforme a Tabela V-1. Cabe ressaltar que apenas os resultados de Schmidt [Sc72] e Schmidt e Vedam [SV66] foram obtidos experimentalmente, através de um método interferométrico semelhante ao usado neste trabalho, porém até 0,7 GPa. Os demais valores da literatura, coletados e tabulados por Coker [Co79], foram calculados a partir das constantes fotoelásticas do material, determinadas através de técnicas que utilizam pressões menores que 0.1 GPa.

Os parâmetros obtidos neste trabalho são sempre um pouco menores do que os da literatura, o que poderia estar indicando que a variação em baixa pressão da polarizabilidade é mais acentuada do que para altas pressões, como se estivesse ocorrendo uma espécie de efeito de saturação. Entretanto, dentro das nossas incertezas experimentais, não foram observados desvios significativos do comportamento linear para nenhum dos compostos, até o limite de variação de volume da ordem de 5%. Além disso, os resultados medidos experimentalmente para  $n(P)$  no presente trabalho, concordam de forma excelente com os resultados encontrados na literatura para os três compostos na região de baixa pressão (ver Tabela IV-3). Como  $\alpha(V)$  é calculado a partir destes resultados e da equação de estado, pode-se concluir que a diferença observada em relação aos respectivos parâmetros de Mueller deve ser causada pelos valores pouco precisos do módulo de compressão e de sua derivada, usados na época da realização dos trabalhos encontrados na literatura.

### Óxidos<sup>3</sup>

A polarizabilidade do oxigênio é maior que a dos demais íons [VS66], devido ao valor considerável de seu raio atômico e ao fato dele conter dois elétrons de valência. Portanto, espera-se que a variação da sua polarizabilidade com o volume seja maior que a do flúor.

No grupo dos óxidos estudados, o único com rede cúbica é a zircônia estabilizada, onde a variação do índice de refração foi a menor dentre todos os nove compostos selecionados. Isso implica que o valor do parâmetro de Mueller deve ser muito próximo de um, conforme resultado apresentado na Tabela V-1. Neste caso, as variações relativas da polarizabilidade e do volume são semelhantes e o índice de refração se mantém praticamente constante até cerca de 9 GPa. Este é um resultado relevante, tendo em vista as propriedades importantes deste composto para o uso em janelas óticas e sensores (ver Cap. II).

No caso da  $ZrO_2$  monoclinica, foi possível investigar o comportamento da polarizabilidade do oxigênio ao longo de duas direções diferentes. A componente do índice de refração ao longo da direção **b** diminui e a componente ao longo de  $a \sin \beta$ , aumenta com a pressão, conforme respectivos valores para os parâmetros de Mueller apresentados na Tabela V-1. Na Tabela IV-1 pode-se constatar, entretanto, que as variações relativas de ambos os parâmetros de rede com a pressão são praticamente iguais, diferindo em apenas cerca de 2%. Logo, o comportamento anisotrópico de  $\alpha$ , que difere em cerca de 20% nestas duas direções, não pode ser explicado considerando-se apenas a compressão não uniforme da rede. É preciso levar em conta também a

---

<sup>3</sup> Para a safira, os resultados encontram-se publicados na ref. [BDJ91]; para a zircônia, na ref. [BJ95a], e para o MgO, na ref. [BMJ89].

disposição dos átomos ao longo das duas direções consideradas. A Fig. IV-1 mostra a projeção da estrutura monoclinica no plano formado pelas direções **b** e  $a\sin\beta$ . Como pode ser visto,  $a\sin\beta$  corresponde à direção perpendicular a planos de átomos de oxigênio, intercalados por planos de átomos de zircônio. A direção **b** está contida nestes planos de átomos. Durante a redução do volume, é razoável supor que as interações de curto alcance sejam mais intensas ao longo de **b**, onde os ânions estariam circundados por outros ânions, reduzindo a polarizabilidade dos mesmos. Na outra direção, os planos de zircônio blindariam a repulsão direta entre os oxigênios, resultando numa diminuição menos pronunciada da polarizabilidade.

Neste caso, a deformação do ânion seria anisotrópica, do tipo elipsoidal mais alongada na direção  $a\sin\beta$ , de forma semelhante ao que ocorre para o  $MgF_2$ .

Para a fase monoclinica, portanto, apesar de ocorrer uma compressão praticamente uniforme nas duas direções estudadas, a anisotropia do arranjo cristalino é responsável por interações interatômicas direcionais diferentes, que acabam deformando o íon no cristal também de forma anisotrópica.

No caso da safira, sua estrutura hexagonal tem a propriedade de comprimir-se de forma muito similar nas duas direções **a** e **c**. Portanto, ao ser submetida à pressão, ocorre apenas uma redução de escala em relação à configuração original dos átomos, semelhante ao que ocorre para materiais cúbicos. No presente trabalho foi determinado apenas o parâmetro de Mueller correspondente ao índice de refração ordinário, uma vez que a direção de incidência da luz foi paralela ao eixo ótico. O valor maior do que a unidade, mostra que a variação relativa da polarizabilidade do oxigênio é maior que a do volume, provavelmente devido à intensidade das interações repulsivas entre ânions vizinhos.

O parâmetro de Mueller obtido para o MgO no trabalho de Mestrado [Ba88], é o maior dentre todos os compostos estudados. A estrutura cristalina é do tipo NaCl e o cátion é muito pequeno, comparado ao ânion. Portanto, o aumento na intensidade das interações repulsivas entre os íons de oxigênio durante o aumento da pressão deve ser responsável pela grande diminuição da polarizabilidade.

#### Materiais Superduros<sup>4</sup>

O índice de refração diminui com a pressão para os três materiais estudados. Estes materiais são covalentes, cujos átomos estão arranjados em tetraedros regulares, sendo a estrutura mais comum a do tipo ZnS. A estrutura do diamante é um caso especial desta, onde um único átomo ocupa a posição de dois átomos diferentes na estrutura ZnS. Dois elétrons fazem parte da ligação covalente, e não estão estaticamente localizados nas ligações. Portanto, a visão de átomos compostos por um “caroço” mais uma “casca esférica”, válida para materiais tipicamente iônicos, passa a ser uma aproximação grosseira da realidade.

O conceito de carga transversal efetiva,  $e_T^*$ , para materiais covalentes pode ser genericamente definido como uma medida da localização da nuvem eletrônica em torno do átomo: um valor apreciável para  $e_T^*$  indica a existência de certo grau de ionicidade no composto, ao passo que  $e_T^*=0$  implica numa ligação puramente covalente, homopolar, como é o caso do diamante.

De um ponto de vista mais fundamental, não é possível associar uma carga elétrica aos átomos num sólido com ligação covalente pois, mesmo que a distribuição de

---

<sup>4</sup> O estudo realizado sobre os materiais superduros: c-BN, diamante e 3C-SiC, encontra-se em [BJ95b].

carga seja perfeitamente igual em todos os pontos da estrutura cristalina, não existe uma única maneira de dividi-la entre os diferentes átomos.

Apesar disso, quando um átomo for deslocado de sua posição de equilíbrio, haverá um único momento de dipólo induzido:

$$\mu = e^* x \quad (\text{V-4})$$

que, ao ser medido experimentalmente, permite determinar uma carga  $e^*$ , associada ao átomo. Além do movimento do átomo como um todo, também ocorre transferência de carga entre os vizinhos, a qual contribui para o momento de dipólo medido.

Quando uma onda eletromagnética se propaga através de um cristal polar, o movimento relativo entre os íons positivos e negativos provoca uma densidade de polarização local, gerando um acúmulo de carga e rigidez adicional apenas para os modos longitudinais de vibração. A força elétrica resultante soma-se à força restauradora do cristal, determinando as frequências do movimento dos átomos na rede.

Como as frequências dos modos transversais não são afetadas pelo movimento relativo dos átomos, o efeito resultante será um desdobramento dos modos longitudinal e transversal óticos, dado por [Ha80]:

$$\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2 = \frac{4\pi e_T^* e^2}{2\mu\Omega_0\epsilon_\infty} \quad (\text{V-5})$$

onde  $e_T^*$  e  $e$  é a carga transversal efetiva associada aos átomos durante o deslocamento relativo,  $\mu$  é a massa reduzida do sistema,  $2\Omega_0$  é o volume por par de átomos e  $\epsilon_\infty = n^2$  é a constante dielétrica. Esta equação pode, então, ser usada para definir a carga transversal efetiva macroscópica,  $e_T^*$ , em termos da polarização local induzida pelo movimento das cargas no modo longitudinal. Esta polarização existe mesmo na ausência de campos

elétricos. O termo “transversal” traduz o acoplamento entre as vibrações da rede e a luz incidente.

Quando o material é submetido à pressão, as frequências de vibração, bem como o volume e a constante dielétrica, ou o índice de refração, variam, provocando alterações no valor da carga transversal efetiva. O diamante, por ser um material homopolar, apresenta  $e_T^* = 0$ . Por outro lado, tanto o 3C-SiC quanto o c-BN apresentam carga transversal efetiva relativamente grandes, cujas variações com a pressão já foram determinadas experimentalmente por Olego et al. [OCV82] e Sanjurjo et al. [SLV+83], respectivamente. Os resultados foram obtidos através da medida dos comportamentos de  $w_{LO}$  e  $w_{TO}$  em função da pressão até 2 GPa, e do uso da eq. (V-14). Entretanto, em ambos os casos foram usados valores superestimados tanto para o módulo de compressão  $B_o$ , como para a variação do índice de refração com a pressão, uma vez que estes dados não haviam sido determinados experimentalmente àquela época.

A Tabela V-2 compara os resultados encontrados na literatura para a variação de  $e_T^*$  com a pressão com os calculados neste trabalho, levando em conta os valores medidos para  $n(P)$  até 10 GPa, e valores mais precisos para os módulos de compressão. Os valores absolutos diferem, porém os sinais obtidos foram os mesmos.

**Tabela V-2** Variação da carga efetiva com a pressão: comparação entre os resultados encontrados na literatura e os valores calculados no presente trabalho. No caso do 3C-SiC, (I) e (II) referem-se aos dois valores usados para o módulo de compressão.

	3C-SiC		c-BN	
	literatura [OCV82]	presente trabalho	literatura [SLV+83]	presente trabalho
$d \ln \epsilon_\infty / d \ln a$	1.8	0.6 (I) 0.8 (II)	1.8	0.73
$B_o$ (GPa)	321.9	227 (I) 260 (II)	465	382
$(1/e_T^*)(d e_T^*/dP)$ ( $\text{GPa}^{-1}$ )	$+2.4 \times 10^{-3}$ *	$+1.8 \times 10^{-3}$ $+2.0 \times 10^{-3}$	$-1.5 \times 10^{-4}$ *	$-6 \times 10^{-5}$

\* até 2 GPa.

O conjunto de materiais superduros estudados contém, então, três tendências distintas para o comportamento da carga transversal efetiva com a pressão: para o 3C-SiC,  $e_T^*$  aumenta com a pressão, indicando que a localização da nuvem eletrônica tende a ser mais concentrada em torno dos átomos ao diminuir a distância interatômica. Para o diamante, não há carga transversal efetiva devido ao fato de ser covalente e conter apenas um tipo de átomo na rede. Já para o c-BN,  $e_T^*$  diminui com a pressão, o que significa que ocorre uma delocalização da nuvem eletrônica em torno dos átomos durante o aumento da pressão.

Seria interessante comparar estes diferentes comportamentos da carga transversal efetiva com os respectivos comportamentos da polarizabilidade eletrônica durante a redução do volume. Ambos são parâmetros microscópicos locais relacionados aos átomos individuais, que influenciam sobre o comportamento do índice de refração com a pressão. Apesar de ser questionável a validade da abordagem clássica de Lorentz-Lorenz para materiais covalentes, a eq. (I-12) também foi utilizada para os materiais superduros para obter  $\alpha(V)$ , conforme mostra a Fig. V-1 (c). A variação de  $\alpha$  também é praticamente linear nos três casos e os respectivos parâmetros de Mueller encontram-se na Tabela V-1.

Pode-se considerar que ocorrem duas contribuições distintas para a variação de  $\alpha$  com a pressão para os materiais covalentes: primeiro, a redução do volume disponível, que diminui a capacidade de polarização dos átomos e, segundo, o comportamento da carga transversal efetiva, que leva em conta as interações locais entre os átomos. Sendo assim, é possível estabelecer a seguinte correlação entre os comportamentos de  $\alpha(V)$  e  $e_T^*(P)$ : para o 3C-SiC, o aumento da carga transversal efetiva reforça o efeito da redução do volume sobre a diminuição da polarizabilidade com a pressão. Como consequência, o parâmetro de Mueller é o maior dos três casos e o decréscimo do índice

de refração é o mais acentuado. Para o c-BN, a carga transversal efetiva diminui com a pressão, amenizando o efeito da compressão do volume, e a polarizabilidade diminui mais lentamente com a pressão. Portanto, o decréscimo do índice de refração é o menos acentuado dos três casos. Para o diamante corresponde a uma situação intermediária, onde contribui apenas a redução do volume para o comportamento de  $\alpha(V)$ .

É interessante ressaltar que a abordagem de Lorentz-Lorenz aplicada aos materiais superduros conduz a um comportamento para  $\alpha(V)$  semelhante ao determinado para os demais compostos, sem nenhum efeito distinto relacionado ao caráter covalente das ligações químicas. O que é possível observar é que  $\Lambda_0$  é menor que a unidade para os materiais tipicamente iônicos estudados (os fluoretos) e maior que a unidade para os demais, que apresentam certo grau de covalência.

A seguir serão testados os modelos semi-empíricos apresentados no capítulo I, que relacionam a polarizabilidade dos ânions e a distância interatômica.

## V.2 Teste dos Modelos Empíricos para $\alpha(r)$

As relações semi-empíricas propostas por Coker e Wilson & Curtis referem-se explicitamente à polarizabilidade dos ânions em função da distância interatômica, assumindo que a dos cátions permaneça praticamente constante. Esta situação aplica-se apenas aos materiais tipicamente iônicos e, portanto, os resultados obtidos para os materiais covalentes não serão utilizados para testar estes modelos.

Além disso, a análise ficará restrita aos materiais cúbicos, pois os resultados obtidos neste trabalho referem-se à variação relativa da polarizabilidade com o *volume* e

os modelos são expressos em termos da *distância interatômica*. A única exceção é a safira que, devido a sua compressibilidade isotrópica, comporta-se como se fosse cúbica.

O procedimento utilizado foi basicamente o seguinte: assumindo que os resultados obtidos para  $\alpha(V)$  possam ser escritos na forma:  $\alpha(V) = \alpha_+^o + \alpha(V)$ , conforme a eq. (V-3), e que  $V/V_o = (r/r_o)^3$  para os materiais cúbicos, determina-se  $\alpha(r)/\alpha_+^o$  a partir dos resultados experimentais. Este comportamento é usado para testar as relações propostas através de ajuste pelo método dos mínimos quadrados. Desta análise são obtidos os valores para o parâmetro ajustável  $C$  dos modelos, e para a polarizabilidade do ânion no estado livre,  $\alpha_+^o$ . O valor obtido para  $\alpha_+^o$  e a qualidade do ajuste servem como indicativos sobre a validade do modelo empregado.

Os valores usados para  $\alpha_+^o$  são os apresentados na Tabela I-1. A Tabela V-3 agrupa os modelos e os valores obtidos para  $\alpha_+^o$  em cada caso para LiF, CaF<sub>2</sub>, safira e zircônia cúbica, juntamente com os valores para o MgO para efeito de comparação.

**Tabela V-3** Modelos semi-empíricos para  $\alpha(r)$ ;  $C$  é um parâmetro ajustável,  $\alpha_+^o$  é a polarizabilidade do ânion no estado livre, e  $r$  é a distância interatômica.

modelos	ref.	$\alpha_+^o$ ( $10^{-3} \text{ nm}^3$ )				
		LiF	CaF <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	c-ZrO <sub>2</sub>	MgO
$\alpha(r)/\alpha_+^o = \exp(-C/r^2)$	Wilson & Curtis	2.3	2.0	22.7	9.3	12.4
$\alpha(r)/\alpha_+^o = (1+Cr^{-3})^{-1}$	Coker	2.9	2.0	-31	-56.8	-4.7
$\alpha(r)/\alpha_+^o = (1+Cr^{-4})^{-1}$	Coker	1.7	1.5	27	8.8	-128.2
$\alpha(r)/\alpha_+^o = 1 - e^{-Cr} [1 + Cr + (Cr)^2/2]$	Coker	4.4	2.7	-127	-3935	-1.5
$\alpha(r)/\alpha_+^o = 1 - e^{-r} [1 + Cr + (Cr)^2/2 + (Cr)^3/6]$	Coker	2.6	1.2	477	62.4	22951

Como pode ser notado, para os fluoretos todos os modelos conduzem a valores razoáveis para  $\alpha^\circ$ , apesar do valor encontrado na literatura ser da ordem de  $1.10^{-3}nm^3$ , conforme Tabela I-1. Os modelos de Coker com  $m=4$  conduzem aos valores mais próximos do esperado.

No caso dos óxidos, os modelos de Coker com  $m=3$ , que utilizam a imagem de elétrons distribuídos uniformemente numa cavidade esférica em torno do núcleo, conduzem a valores negativos para  $\alpha^\circ$ , o que não tem sentido físico. Os modelos com  $m=4$ , considerando os elétrons distribuídos numa casca esférica, conduzem a valores positivos, porém relativamente grandes para este parâmetro, uma vez que os valores estimados aceitos na literatura, são da ordem de  $4.10^{-3}nm^3$ . O mesmo acontece com o modelo de Wilson & Curtis, que leva em conta o efeito da força repulsiva compressiva sobre o íon.

A qualidade dos ajustes é semelhante para todos os casos, não podendo ser usada como fator discriminante para a seleção das relações propostas.

Desta análise conclui-se que os vários modelos empíricos relacionando a polarizabilidade do ânion à distância interatômica podem ser usados, em primeira aproximação, para descrever o comportamento da polarizabilidade do flúor durante a compressão da rede nos dois compostos cúbicos estudados, LiF e CaF<sub>2</sub>. É provável que a validade destes modelos esteja correlacionada ao caráter tipicamente iônico destes compostos. O fato dos modelos com  $m=4$  aparentemente conduzirem a resultados mais próximos dos valores esperados, indica que o conceito de nuvem eletrônica, no sentido de uma casca esférica, é razoável para os compostos iônicos. Em outras palavras, os elétrons que responderiam à aplicação do campo elétrico incidente seriam os das camadas mais externas do íon, enquanto os demais estariam vinculados ao movimento do núcleo.

Como pode ser notado, para os fluoretos todos os modelos conduzem a valores razoáveis para  $\alpha^\circ$ , apesar do valor encontrado na literatura ser da ordem de  $1.10^{-3}nm^3$ , conforme Tabela I-1. Os modelos de Coker com  $m=4$  conduzem aos valores mais próximos do esperado.

No caso dos óxidos, os modelos de Coker com  $m=3$ , que utilizam a imagem de elétrons distribuídos uniformemente numa cavidade esférica em torno do núcleo, conduzem a valores negativos para  $\alpha^\circ$ , o que não tem sentido físico. Os modelos com  $m=4$ , considerando os elétrons distribuídos numa casca esférica, conduzem a valores positivos, porém relativamente grandes para este parâmetro, uma vez que os valores estimados aceitos na literatura, são da ordem de  $4.10^{-3}nm^3$ . O mesmo acontece com o modelo de Wilson & Curtis, que leva em conta o efeito da força repulsiva compressiva sobre o íon.

A qualidade dos ajustes é semelhante para todos os casos, não podendo ser usada como fator discriminante para a seleção das relações propostas.

Desta análise conclui-se que os vários modelos empíricos relacionando a polarizabilidade do ânion à distância interatômica podem ser usados, em primeira aproximação, para descrever o comportamento da polarizabilidade do flúor durante a compressão da rede nos dois compostos cúbicos estudados, LiF e CaF<sub>2</sub>. É provável que a validade destes modelos esteja correlacionada ao caráter tipicamente iônico destes compostos. O fato dos modelos com  $m=4$  aparentemente conduzirem a resultados mais próximos dos valores esperados, indica que o conceito de nuvem eletrônica, no sentido de uma casca esférica, é razoável para os compostos iônicos. Em outras palavras, os elétrons que responderiam à aplicação do campo elétrico incidente seriam os das camadas mais externas do íon, enquanto os demais estariam vinculados ao movimento do núcleo.

Para os óxidos estudados os modelos não são adequados para descrever o comportamento da polarizabilidade do oxigênio durante a aplicação de pressão. Nestes casos, a falha dos modelos pode ser associada ao comportamento particular do oxigênio, o qual apresenta grande deformabilidade, dependente da estrutura cristalina onde se encontra. Por outro lado, este íon não existe isoladamente, sendo estável apenas na presença de um campo cristalino, o qual é diferente para cada composto. O processo de estabilização do íon em cada material poderia implicar em algum tipo de transferência de carga entre os íons, o que afetaria de forma particular o comportamento da polarizabilidade eletrônica.

Para finalizar, é importante mencionar que os testes realizados anteriormente para estes modelos valem-se de resultados para a polarizabilidade de um determinado ânion em diferentes compostos cristalinos onde, além de ser pequena a variação da distância interatômica, existe uma interação química diferente entre os íons. Neste trabalho considerou-se a variação pura da distância interatômica através da pressão para um determinado composto, representando um teste direto para as relações semi-empíricas consideradas.

### **V.3 Teste dos Modelos Empíricos Relacionando o Índice de Refração à Banda de Energia Proibida**

No capítulo I foram apresentados modelos empíricos que relacionam o índice de refração à banda de energia proibida do material. O objetivo destes modelos é encontrar uma relação entre estes dois parâmetros, que seja válida para o maior número possível de materiais diferentes. Devido à escassez de resultados experimentais numa faixa apreciável de pressão, nenhum destes modelos foi testado anteriormente para um determinado composto submetido à variação do volume.

A pressão provoca alterações na configuração dos níveis de energia do material, modificando o índice de refração e a banda de energia proibida. Na literatura foram encontrados resultados experimentais para a variação da banda de energia proibida com a pressão apenas para os três compostos superduros (Tabela V-4). Os demais materiais estudados apresentam bandas relativamente grandes (cerca de 10 eV), dificultando as medidas de absorção de energia sob pressão em câmaras que utilizam janelas óticas de diamante ou safira (transparentes até cerca de 6 eV).

**Tabela V-4** Banda de energia proibida e variação com a pressão para os materiais superduros. (A) e (B) referem-se aos dois valores encontrados na literatura no caso do 3C-SiC.

	$E_g(\text{eV})$	$dE_g/dP$ (meV/GPa)
<b>diamante</b> [OHF+91]	5.54	5.97
<b>c-BN</b> [ONK+93]	6.27	6
<b>3C-SiC</b> [KYS89]	1.21 (A)	-3.3
[CCC91]	2.416 (B)	-1.9

Os modelos empíricos podem ser usados para determinar a variação do índice de refração com a pressão a partir da relação proposta e da variação medida para a banda de energia proibida.

A Fig.V-2 apresenta uma comparação entre os resultados experimentais para  $n(P)$  e os resultados calculados a partir dos modelos empíricos, utilizando os dados da Tabela V-4 para  $E_g(P)$ .

Para o diamante e c-BN, a banda de energia proibida aumenta e o índice de refração diminui com a pressão, o que está de acordo com o caráter inversamente proporcional dos modelos empíricos apresentados. Portanto todas as relações conduzem à tendência correta para o comportamento do índice de refração com a pressão, sendo

razoável a concordância com os dados experimentais, exceto no caso da relação linear de Gupta e Ravindra, cuja taxa de decréscimo é muito grande comparada ao resultado experimental medido. É interessante notar ainda que a relação original proposta por Moss, baseada no fato de que os níveis eletrônicos são inversamente proporcionais ao quadrado da constante dielétrica, é a que melhor descreve o comportamento experimental de  $n(P)$  para estes dois compostos.

A absorção de energia para os três materiais superduros começa a ocorrer de forma indireta, ou seja, os extremos das bandas de valência e de condução não correspondem ao mesmo vetor de onda  $k$  da Zona de Brillouin, sendo necessária a participação de um fônon da rede para fornecer o momentum adicional. O processo pode ocorrer de duas maneiras: (a) um elétron na banda de valência absorve um fóton, passando para um estado intermediário na banda de condução com o mesmo vetor de onda, onde um fônon é absorvido ou emitido e o elétron atinge o estado final; (b) um fóton excita um elétron da banda de valência de um estado diretamente abaixo do mínimo da banda de condução, e a lacuna gerada é transferida para o máximo da banda de valência através da emissão ou absorção de um fônon.

No presente trabalho a energia da radiação incidente, da ordem de 1.8 eV, é pequena comparada à banda de energia proibida do diamante e do c-BN (cerca de 6 eV), sendo desprezível a probabilidade de ocorrência de uma transição indireta. O efeito da pressão na região estudada (até 10 GPa) será o de aumentar o caráter isolante destes compostos, diminuindo o índice de refração de acordo com os modelos empíricos, sem alterar apreciavelmente o coeficiente de absorção de energia.

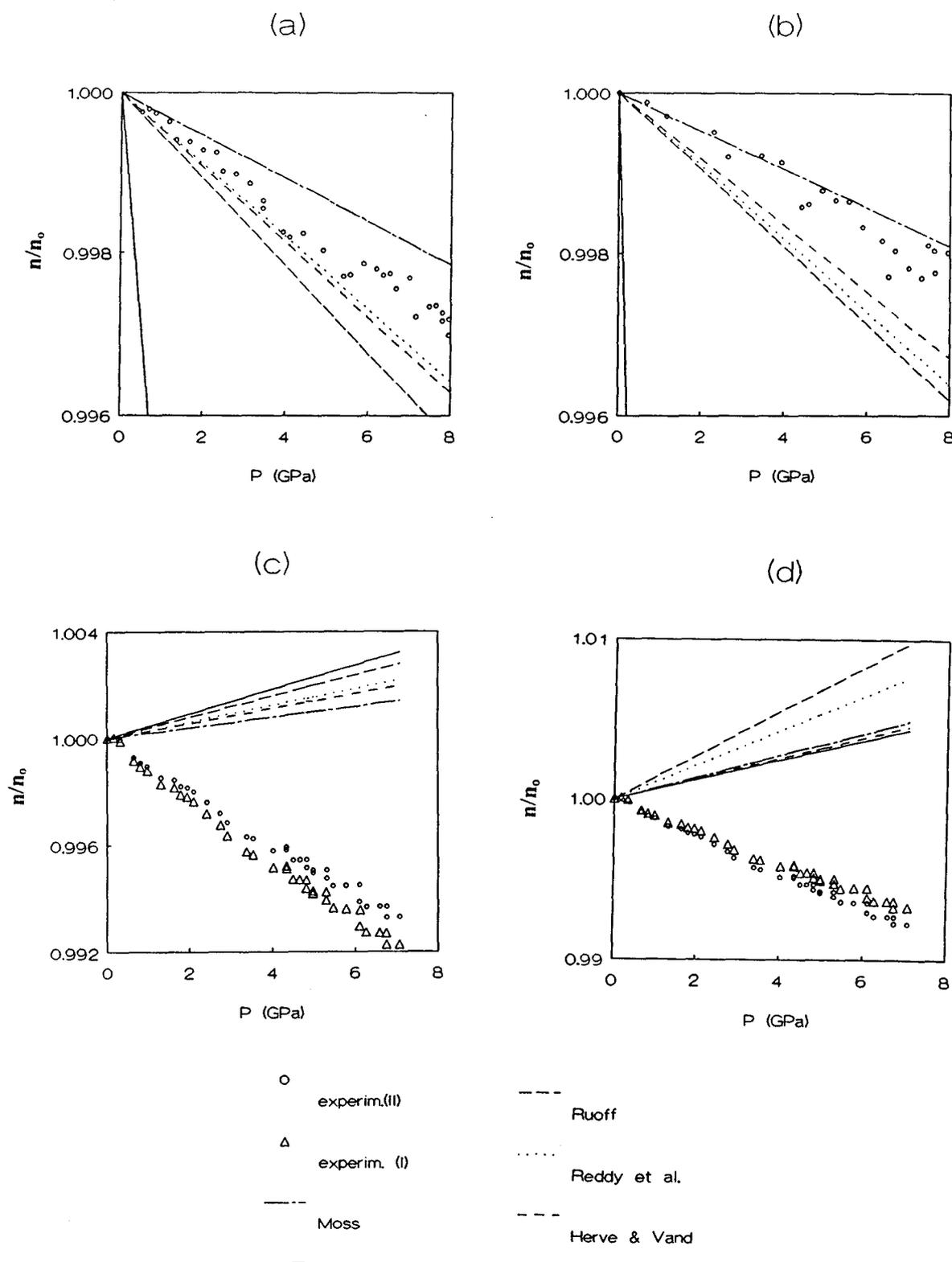
No caso do semicondutor 3C-SiC, contrariamente à previsão esperada a partir dos modelos empíricos, tanto a banda de energia proibida quanto o índice de refração diminuem com a pressão, (Fig.V-2 (c)). Fica claro que os modelos propostos para

semicondutores, baseados na dependência entre os níveis eletrônicos e a constante dielétrica, ou na teoria oscilatória para o movimento dos átomos, não servem para descrever a relação entre o “band gap” e o índice de refração durante a variação do volume do material. Neste caso, a energia da radiação incidente é da ordem de  $E_g$ , ou seja, a probabilidade de ocorrência de transições indiretas começa a ser considerável, apesar do material continuar a ser transparente à luz visível. Como a interação ocorre entre elétron, campo incidente e fônon, é necessário utilizar Teoria de Perturbação em segunda ordem para calcular o coeficiente de absorção para transições indiretas [Le60]. O resultado obtido não conduz a uma relação simples entre o índice de refração e a banda de energia proibida, que possa ser testada com os resultados experimentais disponíveis.

É interessante fazer uma comparação entre os comportamentos de  $E_g$  e  $n$  com a pressão para outros semicondutores semelhantes ao 3C-SiC. A Tabela V-5 apresenta os resultados experimentais encontrados na literatura para GaAs e GaP, juntamente com os resultados para o 3C-SiC.

**Tabela V-5** Índice de refração e banda de energia proibida em função da pressão para GaAs, GaP e 3C-SiC

Composto	Intervalo proibido de energia (eV)	Índice de refração
GaAs	$E_g(P)=1.93-1.35 \times 10^{-2} P$ [GSS+87]	$n=3.3-0.014P$ [GSS+89]
GaP	$E_g(P)=2.22-1.1 \times 10^{-2} P$ [SVK+86]	$n=3.2-0.018P$ [SVC85]
3C-SiC	$E_g(P)=2.4-1.9 \times 10^{-3} P$ [CCC91]	$n=2.55-0.024P$ (presente trabalho)



**Fig.V-2** Comparação entre os resultados experimentais para  $n(P)$  e o comportamento calculado a partir dos modelos empíricos relacionando índice de refração e banda de energia proibida. (a) diamante; (b) c-BN; (c) 3C-SiC com  $E_g(P)$  de Kobayashi et al., e (d) 3C-SiC com  $E_g(P)$  de Cheong et al.

Como pode ser visto na tabela, tanto a banda de energia proibida quanto o índice de refração, diminuem com a pressão para estes três semicondutores. Entretanto, os valores destes parâmetros à pressão ambiente são tais que o composto que apresenta maior valor de  $E_g(0)$ , possui o menor índice de refração (3C-SiC), e vice-versa (GaAs), de acordo com os modelos empíricos. Esta ordem não é alterada com a pressão até 10 GPa, uma vez que os dois parâmetros diminuem com a pressão para os três compostos.

A conclusão desta análise em termos dos modelos empíricos pode ser resumida da seguinte maneira: os modelos servem para classificar os materiais em geral, de acordo com os valores de  $E_g$  e  $n$ . Quando a energia da radiação incidente for pequena comparada à banda de energia proibida do material, de forma que a probabilidade de ocorrência de algum tipo de absorção de energia seja desprezível, os modelos também poderiam ser usados para correlacionar a variação de  $E_g$  e  $n$  com a pressão. Este é o caso para c-BN e diamante, com exceção do modelo linear proposto por Gupta e Ravindra. O modelo de Moss, baseado na dependência inversamente proporcional entre os níveis eletrônicos e o quadrado da constante dielétrica, é o que conduz ao comportamento mais próximo do determinado experimentalmente. Por outro lado, se a energia incidente for comparável à banda de energia proibida, começa a ocorrer absorção de energia, cuja taxa será função da pressão. Nestes casos, os modelos empíricos não descrevem de forma adequada a relação entre  $E_g$  e  $n$  de um material submetido à variação de volume.

## VI- VIABILIDADE DO USO DO MÉTODO INTERFEROMÉTRICO PARA MEDIDA DE ALTAS PRESSÕES

A medida de altas pressões no interior de câmaras que possuam uma janela ótica, pode ser executada através da técnica de fluorescência do rubi (capítulo III). Uma das limitações desta técnica é o alargamento das raiais de fluorescência para temperaturas acima de 600 K. Como a quantidade de experiências que envolvem simultaneamente altas pressões e altas temperaturas é considerável, torna-se necessário pesquisar novos calibrantes que possam ser usados em altas temperaturas.

O método interferométrico utilizado neste trabalho poderia, em princípio, ser usado nestes casos, sendo necessário determinar também o comportamento dos interferômetros submetidos a altas temperaturas. Durante o trabalho de Mestrado investigamos a possibilidade de utilizar um micro-interferômetro de MgO como calibrante de pressão [BJ91]. No presente trabalho, estendemos a análise a todos os compostos estudados, considerando seu comportamento sob altas pressões.

O deslocamento relativo das franjas de interferência é proporcional à pressão aplicada ao material, e pode ser usado para definir uma função de calibração  $g(P)$  para os micro-interferômetros (ver eq. III-12):

$$g(P) \equiv \frac{\Delta\lambda_m}{\lambda_m(0)}$$

$$= \frac{n(P) l(P)}{n(0) l(0)} - 1$$

A variação da espessura, no caso de materiais cúbicos, pode ser escrita em termos da equação de Murnaghan, eq. (IV-1), enquanto que a variação do índice de refração com a pressão pode ser escrita em termos da relação de Lorentz-Lorenz:

$$\frac{n(P, \lambda_0)}{n(0, \lambda_0)} = A' \left[ \frac{A + 2 \left( \frac{\alpha / \alpha_0}{V / V_0} \right)}{A - \left( \frac{\alpha / \alpha_0}{V / V_0} \right)} \right]^{1/2}$$

onde  $A = (n_0^2 + 2)/(n_0^2 - 1)$  e  $A' = [(A-1)/(A+2)]^{1/2}$ . Usando o parâmetro de Mueller para a respectiva variação da polarizabilidade e levando-se em conta a dispersão do índice de refração devido à variação do comprimento de onda:

$$n(P) = n(P, \lambda_0) + \left( \frac{\partial n}{\partial \lambda} \right)_{P=0} \Delta \lambda$$

chega-se à seguinte expressão para a função de calibração para materiais cúbicos:

$$g(P) = \frac{\left[ \frac{A + 2x^{3(\Lambda_0 - 1)}}{A - x^{3(\Lambda_0 - 1)}} \right]^{1/2} A' x - 1}{1 - x \frac{\partial \ln n}{\partial \ln \lambda}} \quad (\text{VI-1})$$

onde  $x = I(P)/I(0)$ . A temperatura pode ser incluída nesta função através da equação de estado, onde  $x = x(P, T)$ , e levando-se em conta a possível variação provocada no parâmetro de Mueller.

Esta função descreve o deslocamento das franjas de interferência com a pressão, que é praticamente linear para todos os materiais estudados. As franjas deslocam-se no sentido de menores comprimentos de onda, ou seja,  $g(P) < 0$  quando a pressão aumenta.

É importante ressaltar que o deslocamento das franjas é independente da espessura inicial do interferômetro. A largura das franjas é definida a partir da qualidade do polimento e do coeficiente de reflexão das superfícies paralelas, e se mantém constante no intervalo de comprimento de onda considerado (cerca de 20 nm), independente do deslocamento provocado pela pressão.

A variação da temperatura provocaria um deslocamento nas franjas de interferência, correspondente às variações da espessura e do índice de refração da

amostra. Além do interesse a nível de pesquisa básica, estas variações deveriam ser determinadas de forma independente e precisa, para que os resultados fossem incorporados à função de calibração,  $g(P)$ . A inércia química, tanto do material, como do depósito metálico e do meio transmissor de pressão devem ser levadas em conta, bem como o ponto de fusão do material metálico usado para recobrir as superfícies do interferômetro.

Mesmo à temperatura ambiente um sensor interferométrico como o descrito pode ser mais vantajoso que o rubi, pela sua sensibilidade e precisão, potencialmente maiores. Podemos definir a sensibilidade  $S$  dos interferômetros como sendo proporcional ao deslocamento dos picos,  $d\lambda/dP$ , e inversamente proporcional à largura de linha  $\Gamma$  dos mesmos:

$$S \equiv (1/\Gamma) |d\lambda/dP| \quad (\text{VI-2})$$

A Tabela VI-1 compara os valores de  $S$  para os interferômetros estudados com o valor correspondente ao caso do rubi. Foram usados os valores de  $\Gamma$  e  $(d\lambda/dP)$  apresentados na Tabela IV-2. No caso do MgO e de uma das componentes da zircônica monoclinica, pode-se chegar a obter uma sensibilidade cerca de 4 vezes maior do que a do rubi. Melhorias no processo de polimento e deposição do filme metálico nas superfícies paralelas podem reduzir significativamente a largura de linha do espectro de interferência, aumentando consideravelmente a sensibilidade do método.

Já no caso do rubi, a qualidade do espectro de fluorescência depende do sistema de detecção e da fonte de excitação utilizados. No presente trabalho, obtivemos espectros de fluorescência excitada com laser de Ar, cuja largura de linha atingia o limite de nosso espectrômetro, ou seja, 0.45 nm. Já o deslocamento dos picos com a pressão é relativamente pequeno, comparado aos deslocamentos das franjas de interferência.

**Tabela VI-1** Sensibilidade dos micro-interferômetros durante a variação da pressão, comparada ao rubi.

<b>Composto</b>	<b>S(GPa<sup>-1</sup>)</b>
LiF	0.8
MgF <sub>2</sub>	0.65
CaF <sub>2</sub>	1
3C-SiC	0.2
c-BN	0.4
diamante	0.5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.2
c-ZrO <sub>2</sub>	0.63
m-ZrO <sub>2</sub> // b	2.0
m-ZrO <sub>2</sub> // a	0.55
MgO*	2.0
Rubi	0.5

Os principais pontos negativos do método interferométrico para a medida de pressão são: a dificuldade de preparação das amostras e de alinhamento no interior da câmara, a necessidade de seguir uma determinada franja de interferência durante a variação da pressão, o que se torna difícil devido à indistinguibilidade das franjas entre si (para pequenas variações de pressão é possível acompanhar uma franja de forma segura, mas para grandes variações, a probabilidade de erro torna-se considerável).

---

\* trabalho de Mestrado

## CONCLUSÕES

Neste trabalho foram apresentados e analisados os resultados de um estudo experimental sistemático sobre a variação do índice de refração com a pressão para três grupos de materiais: fluoretos, óxidos e materiais superduros. Foi utilizado e aperfeiçoado um método interferométrico em conjunto com a câmara de altas pressões do tipo bigornas de diamante, que viabilizou a obtenção de resultados experimentais até pressões da ordem de 10 GPa. Os poucos resultados encontrados na literatura estão na região abaixo de 0,7 GPa.

A escolha dos materiais estudados esteve baseada na simplicidade e estabilidade estruturais, com equação de estado previamente determinada; na região de transparência do material e na representatividade de situações físicas diferentes. Foram estudados materiais tipicamente iônicos, como os fluoretos, materiais tipicamente covalentes, como os superduros, e materiais parcialmente iônicos, como os óxidos.

Foi apresentada uma revisão teórica sobre as diferentes abordagens referentes ao índice de refração, considerando os pontos de vista da Mecânica Clássica e da Mecânica Quântica. Por um lado, o índice de refração pode ser descrito em termos da polarizabilidade eletrônica do sistema, que possui caráter localizado e individual, e está relacionada às propriedades atômicas do sistema. Existe uma série de modelos semi-empíricos para a polarizabilidade, relacionando-a ao raio atômico, à distância interatômica e a outros parâmetros característicos do material. Por outro lado, o índice de refração também está ligado a propriedades de caráter coletivo do sistema, como a banda de energia proibida do material. Neste caso, os cálculos partindo-se de primeiros princípios conduzem a expressões complexas, restritas a casos particulares. Existem

vários modelos empíricos relacionando o índice de refração à banda de energia proibida. São expressões logarítmicas ou com expoentes que obtêm uma constante a partir do produto destes dois parâmetros. O objetivo é encontrar uma relação que seja aplicável a um grande número de compostos. Nenhum dos modelos apresentados nesta revisão teórica foi testado anteriormente usando resultados obtidos em altas pressões.

Os resultados experimentais obtidos no presente trabalho para o comportamento do índice de refração sob pressão, foram os seguintes: no caso dos fluoretos, LiF, CaF<sub>2</sub> e MgF<sub>2</sub>, o índice de refração aumenta de forma praticamente linear com a pressão. Para os materiais superduros, c-BN, diamante e 3C-SiC, o índice de refração diminui com a pressão. Para os óxidos: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, c-ZrO<sub>2</sub> e m-ZrO<sub>2</sub>, o índice de refração também diminui com a pressão, com exceção do caso da zircônica monoclinica, a qual é birrefringente e uma das componentes do índice de refração aumenta com a pressão. A análise destes resultados experimentais foi feita à luz dos modelos apresentados.

Os resultados experimentais obtidos para  $n(P)$ , praticamente linear em todos os casos, e a equação de estado dos compostos estudados, foram usados para determinar a variação da polarizabilidade durante a compressão da rede, segundo a relação de Lorentz-Lorenz. Para todos os materiais estudados, obteve-se um decréscimo praticamente linear da polarizabilidade na ampla região de pressão investigada. Este comportamento pôde ser descrito por um único parâmetro característico do material, o parâmetro de Mueller, o que permite modelar de forma simples o comportamento do índice de refração durante a variação da pressão.

Os valores encontrados para este parâmetro permitem fazer a seguinte classificação dos materiais estudados:

- para os fluoretos, o parâmetro de Mueller é menor do que um, ou seja, a variação relativa da polarizabilidade eletrônica é menor do que a variação do volume, e o

índice de refração aumenta com a pressão. Esta situação corresponde aos materiais fortemente iônicos, onde os átomos podem ser representados por esferas pouco deformáveis.

- para os óxidos, onde o ânion apresenta grande deformabilidade, o parâmetro de Mueller é maior do que um e o índice de refração diminui com a pressão. Nestes casos, as interações de curto alcance devem ter papel importante durante a redução da distância interatômica. Para a zircônia monoclinica birrefringente, a assimetria da rede cristalina e, conseqüentemente, das interações entre os átomos, é tal que uma das componentes do índice de refração aumenta e a outra diminui com a pressão. A análise quantitativa torna-se mais complicada neste caso, porém é razoável supor que, numa direção a redução da polarizabilidade seja relativamente grande, e na direção perpendicular a esta a redução seja menor, deformando elipsoidalmente o átomo.

- para os materiais superduros, o conceito de polarizabilidade eletrônica deve ser entendido de forma diferente da utilizada na abordagem clássica de Lorentz-Lorenz, devido à direcionalidade das ligações covalente. Os elétrons responsáveis pela polarização do sistema não estão localizados em átomos individuais, mas são compartilhados na região de ligação, existindo um caráter direcional na deformabilidade destas ligações. A carga transversal efetiva é um parâmetro que serve como medida da localização dos elétrons em torno dos átomos. Para os três materiais estudados, foi possível encontrar a seguinte correlação entre os comportamentos de  $e_T^*$  e  $\alpha$  com a pressão: para o 3C-SiC,  $e_T^*$  aumenta com a pressão, o que, somado ao efeito da redução do volume, diminui ainda mais a polarizabilidade do sistema. Como consequência, o decréscimo do índice de refração é o mais acentuado. Para o c-BN,  $e_T^*$  decresce com a pressão, diminuindo o efeito da redução do volume sobre a polarizabilidade. Neste caso, o decréscimo do índice de refração é o menor. Para o

diamante, por ser homopolar,  $e_T^*$  é nula e a diminuição de  $\alpha$  é devida exclusivamente à compressão da rede, correspondendo ao caso intermediário.

O teste dos modelos empíricos para os fluoretos e óxidos com estrutura cúbica, relacionando diretamente a polarizabilidade dos íons negativos à distância interatômica, permitiu chegar à seguinte conclusão: estes modelos podem ser aplicados para materiais tipicamente iônicos como os fluoretos, onde os íons são pouco deformáveis. Para os óxidos, entretanto, como o oxigênio é bastante deformável, os modelos conduzem a valores negativos ou exageradamente grandes para a polarizabilidade do ânion livre,  $\alpha^\circ$ , o que não é fisicamente aceitável. Os modelos de Coker, com  $m=4$ , que consideram que os elétrons responsáveis pela polarização estejam distribuídos ao longo de uma casca esférica, conduzem aos valores mais razoáveis para  $\alpha^\circ$ .

No contexto de polarizabilidade eletrônica, a conclusão final da análise feita neste trabalho, é que o comportamento de um determinado íon em diferentes compostos depende das interações interatômicas, e não é uma propriedade inerente apenas ao íon, como sugerem alguns autores. Ao reduzir a distância interatômica, a diminuição da polarizabilidade será diferente para cada íon e dependerá do ambiente cristalino onde ele estiver presente. A diminuição relativa da polarizabilidade com o volume ocorre de forma praticamente linear para os átomos considerados nos três grupos distintos de materiais, *e pode ser descrita por um único parâmetro, constante até 10 GPa, para todos os casos estudados*. Os materiais fortemente covalentes apresentam a mesma tendência no comportamento de  $\alpha(V)$  que os materiais iônicos.

Os resultados experimentais foram usados para testar os modelos empíricos propostos na literatura, que relacionam o índice de refração à banda de energia proibida dos materiais. Estes modelos não levam em conta as variações de  $n$  e  $E_g$  com a pressão. Com os resultados obtidos no presente trabalho para  $n(P)$  e os resultados experimentais

da literatura para  $E_g(P)$ , foi possível o teste destes modelos para os três materiais superduros submetidos à variação da distância interatômica. Da análise feita, pode-se concluir que nenhuma das relações propostas consegue descrever simultaneamente os comportamentos observados para o diamante, c-BN e 3C-SiC. Entretanto, foi possível identificar a seguinte situação: para o diamante e c-BN, onde a banda de energia proibida é relativamente grande comparado à energia da radiação incidente, os modelos descrevem de forma razoável a correlação entre  $E_g(P)$  e  $n(P)$ , com exceção da relação linear proposta por Gupta e Ravindra. Para o 3C-SiC, onde  $E_g$  é comparável à energia incidente, nenhum dos modelos descreve adequadamente a correlação entre estes dois parâmetros, tanto que se observa um comportamento inverso ao previsto para  $n(P)$ . O mesmo ocorre para outros semicondutores, conforme resultados encontrados na literatura para GaAs e GaP, que apresentam bandas de energia proibidas semelhantes ao do 3C-SiC. A justificativa proposta é que nestes casos a probabilidade de ocorrência de transições indiretas deve ser significativa e tem contribuição importante sobre os comportamentos de  $E_g$  e  $n$  durante a variação da distância interatômica. Portanto, a relação inversamente proporcional entre os níveis eletrônicos e o quadrado da constante dielétrica, ou a teoria oscilatória para o movimento dos átomos, usados como base física para alguns dos modelos considerados, não são suficientes para descrever o que ocorre durante a variação com a pressão, do índice de refração e da banda de energia proibida, quando a energia incidente for comparável a este intervalo proibido.

O uso do método interferométrico para medida de altas pressões em sistemas com janelas óticas pode ter uma sensibilidade significativamente maior do que a técnica de fluorescência do rubi, além de poder ser usado, em princípio, em altas temperaturas. Existem, entretanto, algumas desvantagens no que diz respeito à falta de praticidade do método em si.

Dando continuidade ao trabalho, pretendemos implantar a técnica de carregamento de gás (Hélio) na DAC, usado como meio transmissor de pressão (“gas loading”), o que permitirá estender consideravelmente o limite de hidrostaticidade pura, sem ser necessário esperar o tempo de relaxação do sistema a cada variação de pressão. Por exemplo, acima de 14 GPa o gás He congelado ainda permanece bastante macio e permite atingir pressões acima de 60 GPa num regime de quasi-hidrostaticidade. Além disso, a inércia química do gás usado viabiliza o estudo de outros materiais como o NaCl, por exemplo, que são higroscópicos e não podem ser estudados na mistura líquida por dissolverem em água. Esperamos com isto estender os resultados obtidos para uma região ainda maior de pressão em busca de eventuais não linearidades.

Outros objetivos para o futuro são: correlacionar as medidas da variação da polarizabilidade com o volume, com resultados obtidos via espectroscopia Raman das amostras submetidas à pressão; estudar outros materiais superduros, acompanhando simultaneamente a variação da banda de energia proibida com a pressão; explorar o efeito da temperatura, tanto do ponto de vista básico, no que diz respeito à polarizabilidade e à banda de energia proibida, como do ponto de vista de medida de alta pressão em altas temperaturas; investigar o comportamento da hiperpolarizabilidade de materiais sob pressão.

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- [AGS+89] ALEKSANDROV, J.V.; GONCHAROV, A.F.; STISHOV, S.M.; YAKOVENKO, E.Y., Equation of state and Raman scattering in cubic BN and SiC at high pressures. JETP Letters, v.50, n.3, p.127-131, Aug.1989.
- [AGZ+87] ALEKSANDROV, I.V.; GONCHAROV, A.N.; ZISMAN, A.N.; STISHOV, S.M., Diamond at high pressures: Raman scattering of light, equation of state, and high pressure scale. Soviet Physics JETP, v.66, n.2, p. 384-390, Aug. 1987.
- [An93] ANGEL, R.J., The high pressure, high temperature equation of state of calcium fluoride, CaF<sub>2</sub>. Journal of Physics: Condensed Matter v.5, p.L141-L144, 1993.
- [AS73] AGRAWAL, L.D. & SHANKER, J., Polarizabilities & radii of ions in alkali halide crystals. Indian Journal of Pure & Applied Physics, v.11, p. 734-736, Oct. 1973.
- [Ba88] BALZARETTI, N.M. Comportamento do índice de refração do composto MgO em altas pressões. Dissertação de Mestrado, Instituto de Física, UFRGS, junho 1988.
- [BBP73] BARNET, J.D.; BLOCK, S.; PIERMARINI, G.J., An optical fluorescence system for quantitative pressure measurements in the diamond anvil cell. Review of Scientific Instruments, v.44, n.1, p. 1-9, 1973.
- [BDJ93] BALZARETTI, N.M., DENIS, J.P.; JORNADA, J.A.H., Variation of the refractive index and polarizability of sapphire under high pressures. Journal of Applied Physics, v.73, n.3, p.1426-1429, Feb. 1993.
- [BJ90] BALZARETTI, N.M. & JORNADA, J.A.H., Volume dependence of the electronic polarizability of magnesium oxide. High Pressure Research, v.2, p. 183-191, 1990.
- [BJ91] BALZARETTI, N.M. & JORNADA, J.A.H., Interferometric method for high pressure measurements. High Pressure Research, v.7, p.85-87, 1991.

[BJ94] BALZARETTI, N.M. & JORNADA, J.A.H., Pressure dependence of the refractive index and electronic polarizability of LiF, MgF<sub>2</sub> and CaF<sub>2</sub>. Aceito para publicação no Journal of Physics and Chemistry of Solids.

[BJ95a] BALZARETTI, N.M. & JORNADA, J.A.H., Pressure dependence of the refractive index of monoclinic and yttria-stabilized cubic zirconia. Aceito para publicação no Physical Review B.

[BJ95b] BALZARETTI, N.M. & JORNADA, J.A.H., Pressure dependence of the refractive index of diamond, cubic silicon carbide and cubic boron nitride. Submetido para publicação em Solid State Communication.

[Ca64] CALLAWAY, J., Energy Band Theory, Academic Press, New York, pp: 283-9, 1964.

[CC80] CHUNG, S. & CARLETON, H.R., In: TOPICAL CONFERENCE ON BASIC OPTICAL PROPERTIES OF MATERIALS, Gaithersburg, MD, May 5-7, 1980. Basic Optical Properties of Materials Summaries of Papers. Photoelastic properties of magnesium fluoride. Washington, Center for Materials Science, 1980.

[CCC91] CHEONG, B.H., CHANG, K.J., COHEN, M.L., Pressure dependences of band gaps and optical-phonon frequency in cubic SiC. Physical Review B, v.44, n.3, p.1053-1056, July 1991.

[CKH86] CHURCHER, N.; KUNC, K.; HEINE, V., Calculated ground-state properties of silicon carbide. Journal of Physics C: Solid State Physics, v.19, p. 4413-4426, 1986.

[Co76] COKER, H. Empirical free-ion polarizabilities of the alkali metal, alkaline earth metal, and halide ions. Journal of Physical Chemistry, v.80, n.19, p.2078-2084, 1976.

[Da66] DAVYDOV, A.S. Quantum Mechanics. Michigan, Neo Press, 1966.

[DH86] DENTENEER, P.J.H. & van HAERINGER, W., Ground state properties of polytypes of silicon carbide. Physical Review B, v.33, n. 4, p. 2831-2834, Feb. 1986.

[DO58] DICK, Jr. B.G. & OVERHAUSER, A.W., Theory of the dielectric constant of alkali halide crystals. Physical Review, v. 112, n.1, p.90-103, Oct. 1958.

[DV67] DAVIS, T.A. & VEDAM, K., Photoelastic properties of sapphire ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Journal of Applied Physics, v.38, p. 4555-4556, 1967.

[DV68] DAVIS, T.A. & VEDAM, K., Pressure dependence of the refractive index of the tetragonal crystals: ADP, KDP, CaMoO<sub>4</sub> and rutile. Journal of Optical Society of American, v.58, n.11, p.1446- 1451, Nov. 1968.

[Fo75] FOWLES, G.R. Introduction to Modern Optics. Holt, Rinehart and Winston, EUA, 1975.

[GR80] GUPTA, V.P. & RAVINDRA, N.M., Comments on the Moss formula. Physica Status Solidi (b), v.100, n. 2, p.715-19, 1980.

[GSS+87] GOÑI, A.R., STRÖSSNER, K., SYASSEN, K., CARDONA, M., Pressure dependence of direct and indirect optical absorption in GaAs. Physical Review B, v.36, n.3, p.1581-1587, July 1987.

[GSS+87] GOÑI, A.R., SYASSEN, K., STRÖSSNER, K., CARDONA, M., Pressure dependence of the direct optical gap and refractive index of Ge and GaAs. Semiconductor Science and Technology, v.4, p. 246-247, 1989.

[Ha80] HARRISON, W.A., Electronic Structure and the properties of solids, W.H. Freeman and Company, San Francisco, 1980, edited by P. Renz, pp. 218-220.

[Ha82] HARGREAVES, W.A., Magnesium Fluoride: update and summary of optical properties. Laser Focus, p.86-93, September 1982.

[HV94] HERVÉ, P. & VANDAMME, L.K.J., General relation between refractive index and energy gap in semiconductors. Infrared Physics and Technology, v.35, n.4, p. 609-615, 1994.

- [Ja83] JAYARAMAN, A. Diamond anvil cell and high-pressure physical investigations. Review of Modern Physics, v. 55, n. 1, p.65-108, Jan. 1983.
- [Ja86] JAYARAMAN, A. Optical spectroscopy in the diamond cell. Review of Scientific Instruments, v.57, n.6, p.1013-1031, 1986.
- [JBP84] JORNADA, J.A.H.; BLOCK, S.; PIERMARINI, G.J. Interferometric high pressure gauge for the diamond anvil cell useful at high temperatures. Applied Physics Letters, v.45, n.6, p. 700-702, Sept. 1984.
- [Ki67] KITTEL, C., Introduction to Solid State Physics, 3<sup>a</sup> edição, John Wiley & Sons Inc., EUA, 1967.
- [KWJ+89] KNITTLE, E.; WENTZCOVITCH, R.M.; JEANLOZ, R.; COHEN, M.L., Experimental and theoretical equation of state of cubic boron nitride. Nature, v. 337, n.26, p. 349-352, Jan. 1989.
- [KYS89] KOBAYASHI, M., YAMANAKA, M., SHINOHARA, M., High-pressure studies of absorption and luminescence spectra in 3C-SiC. Journal of the Physical Society of Japan, v. 58, n. 8, p. 2673-2676, Aug. 1989.
- [LCP93] LI, P.; CHEN, I.W.; PENNER-HAHN, J.E., X-ray-absorption studies of zirconia polymorphs I. characteristic local structures. Physical Review B, v.48, n.14, p. 10063-10073, Oct. 1993.
- [Le60] McLEAN, T.P., Progress in Semiconductors, v.5, John Wiley & Sons Inc., ed. A.F. Gibson, pp.56-73, 1960.
- [Le69] LEDOVSKAYA, E.M., The electronic polarizability of ions in alkali halide crystals. Physica Status Solidi, v.31, n.2, p.507-513 , 1969.
- [LL60] LANDAU, L.D. & LIFSHITZ, E.M., Electrodynamics of Continuous Media, Pergamon Press, Addison-Wesley Pub. Co., Inc., 1960, pp.256-262.

[LPF+87] LIU, D.W.; PERRY, C.H.; FEINBERG, A.A.; CURRAT, R., Neutron-scattering studies in disordered cubic zirconia at elevated temperatures. Physical Review B, v.36, n. 17, p. 9212-9218, 1987.

[LTA+93] LEGER, J.M.; TOMAZEWSKI, P.E.; ATOUF, A.; PEREIRA, A.S., Pressure-induced structural phase transitions in zirconia under high pressures. Physical Review B, v. 47, p.14075-14083, June 1993.

[LRC90] LEGER, J.M.; REDON, A.M.; CHATEAU, C., Compressions of synthetic pyrope, spessartite and uvarovite garnets up to 25 GPa. Physics and Chemistry of Minerals, v.17, p.161-167, 1990.

[Mo50] MOSS, T.S., Proceedings of Physics Society, v. B63, p.167, 1950.

[Mo85] MOSS, T.S., Relations between the refractive index and energy gap of semiconductors, Physica Status Solidi (b), v.131, p.415-427, 1985.

[Mu35] MUELLER, H., Theory of the photoelastic effect of cubic crystals. Physical Review, v. 47, p. 947-957, 1935.

[Mu37] MURNAGHAN, F.D., American Journal of Mathematical, v.49, p.235, 1937.

[OCV82] OLEGO, D.; CARDONA, M.; VOGL, P., Pressure dependence of the optical phonons and transverse effective charge in 3C-SiC. Physical Review B, v. 25, n.6, p. 3878-3888, March 1982.

[OHF+91] ONODERA, A., HASEGAWA, M., FURUNO, K., KOBAYASHI, M., NISIDA, Y., SUMIYA, H., YAZU,S., Pressure dependence of the optical absorption edge of diamond. Physical Review B, v.44, n.22, p.12176-12179, Dec. 1991.

[ONK+93] ONODERA, A., KOBAYASHI, M., NISIDA, Y., MISHIMA, O., Pressure dependence of the optical-absorption edge of cubic boron nitride. Physical Review B, v. 48, n. 4, p. 2777-2780, July 1993.

[Pa27] PAULING, L., Proceedings of Royal Society (London) v. A114, p. 181, 1927.

[PB75] PIERMARINI, G.J. & BLOCK, S., Ultrahigh pressure diamond anvil cell and several semiconductors phase transition pressures in relation to the fixed point pressure scale. Review of Scientific Instruments, v. 46, n.8, p.973-979, Aug. 1975.

[PBB+75] PIERMARINI, G.J.; BLOCK, S.; BARNETT, J.D.; FORMAN, R. Calibration of the pressure dependence of the  $R_1$  ruby fluorescence line to 195 kbar. Journal of Applied Physics, v. 46, n.6, p.2774-2780, 1975.

[PJ94] PEREIRA, A.S. & JORNADA, J.A.H., Environment and time dependent hardness in zirconia. Journal of Material Research, v. 9, p.1059- 1062, Jan. 1994.

[PK64] PIRENNE, J. & KARTHEUSER, E., On the refractivity of ionic crystals. Physica (Utretch), v. 30, p.2005-2018 , 1964.

[PLJ94] PEREIRA, A.S.; LEGER, J.M.; JORNADA, J.A.H., Environment and temperature effects on the phase stability of  $ZrO_2$  under high pressure. Acta Metallurgica et Materialia, v. 42, n.8, p. 2701-2708, 1994.

[Ru63]RUFFA, A.R., Theory of polarizability of ions in crystals: application to the alkali halide crystals. Physical Review, v.130, n.4, p.1412-1423, 1963.

[Ru84] RUOFF, A., Empirical relationship between energy band gap and the refractive index in closed-shell systems. Materials Research Society Symposium Proceedings 22, p. 287-90, 1984. Published by Elsevier Science.

[RAS93] REDDY, R.R., ANJANEYULU, S., SARMA, C.L., Relationship between energy gap, refractive index, bond energy and the Szigeti charge in polyatomic binary compounds and semiconductors. Journal of Physics and Chemistry of Solids, v. 54, n.5, p.635-637, 1993.

[RMC82] REITZ, J.R.; MILFORD, F.J.; CHRISTY, R.W. Fundamentos da Teoria Eletromagnética. 3 ed. Rio de Janeiro, Ed. Campus, 1982. 516 p.

- [SAJ80] SHANKER, J.; AGRAWAL, S.C.; JAIN, V.K., Electronic polarizabilities and radii of ions in rutile-type crystals. Indian Journal of Pure & Applied Physics, v.18, p.961-963, Dec. 1980.
- [SAS77] SHANKER, J.; AGRAWAL, S.C.; SHARMA, O.P., Variation of electronic polarizability and sizes of ions in crystals under hydrostatic pressure. Journal of Chemistry and Physics, v. 67, n.12, p. 5452-5455, Dec. 1977.
- [SB71] SON, P.R. & BARTELS, R.A. Journal of Physics and Chemistry of Solids, v.33, p.819-828, 1972.
- [Sc68] SCHIFF, L.I., Quantum Mechanics, 3<sup>a</sup> edição, McGraw Hill Book Company, New York, 1968.
- [Sc72] SCHMIDT, E.D.D., Ph. D. Thesis, Solid State Science, Pennsylvania State University, 1972.
- [SA79] SATO, Y. & AKIMOTO, S., Hydrostatic compression of four corundum-type compounds:  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Journal of Applied Physics, v.50, n.8, p.5285-5291, July 1979.
- [SKV68] SCHMIDT, E.D.D., KIRK, J.L., VEDAM, K., Variation of the refractive index of diamond with hydrostatic pressure to 7 kilobars. The American Mineralogist, v. 53, p.1404-1406, July 1968.
- [SLV+83] SANJURJO, J.A.; LOPEZ-CRUZ, E.; VOGL, P.; CARDONA, M., Dependence on volume of the phonon frequencies and the ir effective charges of several III-V semiconductors. Physical Review B, v.28, n.8, p.4579-4584, Oct. 1983.
- [SMS74] SUBBARAO, E.C.; MAITI, H.S.; SRIVASTAVA, K.K., Martensitic transformation in zirconia. Physica Status Solidi (a), v. 21, n.1, p.9-40, Jan.1974.

[SV66] SCHMIDT, E.D.D. & VEDAM, K., Variation of the refractive indices of  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$  and  $\beta\text{-PbF}_2$  with pressure to 7 kbar. Journal of Physics and Chemistry of Solids, v. 27, p. 1563-1566, 1966.

[SV76] SHANKER, J. & VERMA, M.P., Correlation between electronic polarizability and ionic radii in alkali halides. Journal of Physics and Chemistry of Solids, v. 37, p. 883-885, 1976.

[SVC85] STRÖSSNER, K., VES, S., CARDONA, M., Refractive index of GaP and its pressure dependence. Physical Review B, v. 32, n.10, p. 6614-6619, Nov. 1985.

[SVK+86] STRÖSSNER, K., VES, S., KIM, C.K., CARDONA, M., Dependence of the direct and indirect gap of AlSb on hydrostatic pressure. Physical Review B, v. 33, n. 6, p.4044-4053, March 1986.

[TKS53] TESSMAN, J.R., KAHN, A.H.; SHOCKLEY, W., Electronic polarizabilities of ions in crystals. Physical Review, v. 92, n.4, p. 890-895, 1953.

[Va85] VASSILIOU, J.K., Pressure dependence of the elastic moduli of single crystal  $\text{MgF}_2$  to 1 GPa. Journal of Applied Physics, v. 57, n.10, p.4543-4547, May 1985.

[VK71] VAIDYA S.N. & KENNEDY, G.C., Compressibility of 27 halides to 45 kbar. Journal of Physics and Chemistry of Solids, v.32, p. 951-64, 1971.

[VS66] VEDAM, K. & SCHMIDT, E.D.D., Variation of the refractive index of  $\text{MgO}$  with pressure to 7 kbar. Physical Review, v. 146, n.2, p. 548-554, 1966.

[WC70] WILSON, J.N. & CURTIS, R.M., Dipole polarizability of ions in alkali halide crystals. Journal of Physical Chemistry, v. 74, n.1, p. 187-195, Jan. 1970.

[We57] WENTORF Jr, R.H., Preparation of semiconducting cubic boron nitride. Journal of Chemistry and Physics, v.36, n.8, p.1990-1991, April 1962.

[Wy63] WYCKOFF, R.W.G, Crystal Structures, 2<sup>nd</sup> edition, v. 1 e 2, Interscience Publ. Inc., 1963.

[YAG+89] YAKOVENKO, E.V.; ALEKSANDROV, I.V.; GONCHAROV, A.F.;  
STISHOV, S.M., Cubic boron nitride at high pressures: equation of state and Raman  
light scattering. Soviet Physics JETP, v.68, n.6, p.1213-1215, June 1989.

[YOU+93] YOSHIDA, M.; ONODERA, A.; UENO, M.; TAKEMURA, K.;  
SHIMOMURA, O., Pressure-induced phase transition in SiC. Physical Review B, v.48,  
n.4, p.10587-10590, Oct. 1993.