

Estudos de Monocristais de Trifluoretos de Ítrio
e de Lantanídeos e Tetrafluoretos de Sódio e
Lantanídeos por Espectroscopias Raman e
Infravermelho.

Márcio Martins Lage Júnior

Estudos de Monocristais de Trifluoretos de Ítrio e de Lantanídeos e Tetrafluoretos de Sódio e Lantanídeos por Espectroscopias Raman e Infravermelho.

Márcio Martins Lage Júnior

Orientador: Roberto Luiz Moreira

Tese apresentada à UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS, como requisito parcial à obtenção do grau de DOUTOR EM CIÊNCIAS.

Novembro de 2004

Não sou nada.

Nunca serei nada.

Não posso querer ser nada.

À parte isso,

tenho em mim todos os sonhos do mundo.

Álvaro de Campos, Tabacaria.

Agradeço:

- Ao Prof. Dr. Roberto Luiz Moreira pela orientação e apoio sempre dedicados, pelo conhecimento transmitido, por todas as oportunidades a mim concedidas e também pelo exemplo de profissionalismo;

- Ao Dr. J.-Y. Gesland da Université du Maine-Cristallogénèse, Le Mans, França, pela colaboração e pelas excelentes amostras cedidas;

- Aos Professores Dr. Klaus Krambrock e Dr. Franklin Massami Matinaga, que me aceitaram em seus laboratórios e colaboraram de maneira fundamental para a realização de várias medidas;

- Aos Professores Dra Ariete Righi, Dr. Alejandro Ayala e Dr. Carlos Willian pelas discussões produtivas;

- Aos funcionários das oficinas mecânica e eletrônica, dos laboratórios de R-X e Criogenia, das secretarias e da biblioteca do DF, pelas prestativas colaborações;

- Aos amigos companheiros de laboratório Cezar, Carla e Nayara pelo companheirismo, apoio, incentivo e variada ajuda;

- Aos, felizmente, inúmeros amigos, pela amizade, tolerância, compreensão, cerveja, pelo apoio imprescindível e pelos constantes exemplos;

- À CAPES pelo financiamento deste trabalho;

- Ao povo brasileiro que financia esta universidade;

- À família pela compreensão e constante apoio.

Índice

RESUMO	viii
ABSTRACT	1
1 Introdução	2
2 Os cristais das famílias LnF_3 e NaLnF_4	6
2.1 Introdução	6
2.2 Estrutura cristalográfica do cristal YF_3 e da família LnF_3	7
2.3 Espectroscopia Raman e Infravermelho de Cristais com Estrutura Tisonita	11
2.4 Espectroscopia Raman em Cristais $\beta\text{-YF}_3$	12
2.5 Estudos por EPR de Trifluoretos de Lantanídeos	14
2.6 Estrutura de Cristais da Família NaLnF_4	15
3 Técnicas experimentais	18
3.1 Introdução	18
3.2 Espectroscopia Infravermelho	18
3.3 Espectroscopia Raman	25
3.4 Crescimento, Orientação e Preparação das Amostras	31
4 Espectroscopia vibracional de cristais com estrutura $\beta\text{-YF}_3$	34
4.1 Introdução	34
4.2 Espectroscopia Raman dos Cristais YF_3 e LnF_3	35
4.3 Reflectância no Infravermelho dos Cristais YF_3 e LnF_3	52
5 Espectroscopia vibracional de cristais da família NaLnF_4	62
5.1 Introdução	62
5.2 Espectroscopia Raman e Infravermelho dos Cristais NaLnF_4	63
6 Conclusões	85

Lista de Figuras

2.1	Círculo formado por seis prismas tricápedes na estrutura cristalina ortorrômbica β -YF ₃	8
2.2	Fases estruturais apresentadas pelos LnF ₃ da temperatura ambiente a alta temperatura.	9
2.3	Projeções da a) célula ortorrômbica da estrutura β -YF ₃ ao longo do eixo b e b) célula trigonal da estrutura tisonita ao longo do eixo c. As esferas pequenas representam os íons Ln ⁺³ e as esferas maiores os íons F ⁻¹ ocupando diferentes sítios.	10
2.4	Célula unitária da estrutura hexagonal dos cristais NaLnF ₄ considerando o grupo espacial a) P $\bar{6}$ [40] e b) P6 ₃ /m [44].	16
3.1	Partes real $\text{Re}\varepsilon(\omega)$ e imaginária $\text{Im}\varepsilon(\omega)$ da constante dielétrica, parte imaginária do inverso da constante dielétrica $\text{Im}1/\varepsilon(\omega)$ e partes real $n(\omega)$ e imaginária $k(\omega)$ do índice de refração.	23
3.2	Esquema óptico do espectrômetro Bomem DA8.	25
3.3	Esquema óptico do espectrômetro Jobin-Yvon T64000.	29
3.4	Diagrama de fases do sistema Li-YF ₃ [51].	32
4.1	Espectros Raman dos cristais LnF ₃ nas polarizações a) $k_1(\text{aa})k_2$, b) $k_1(\text{bb})k_2$. Os modos estão numerados de acordo com a designação apresentada na tabela 4.2. De cima para baixo, os cristais estão em ordem crescente de deformação elástica da célula ortorrômbica.	38
4.2	Espectros Raman dos cristais LnF ₃ nas polarizações a) $k_1(\text{cc})k_2$, a) $k_1(\text{ab})k_2$. Os modos estão numerados de acordo com a designação apresentada na tabela 4.2. De cima para baixo, os cristais estão em ordem crescente de deformação elástica da célula ortorrômbica.	39
4.3	Espectros Raman dos cristais LnF ₃ nas polarizações a) $k_1(\text{ac})k_2$, b) $k_1(\text{bc})k_2$. Os modos estão numerados de acordo com a designação apresentada na tabela 4.2. De cima para baixo, os cristais estão em ordem crescente de deformação elástica da célula ortorrômbica.	41
4.4	Variação dos modos vibracionais com o volume da célula unitária - a) Grupo1 e b) Grupo2.	42

4.5	Movimentos dos íons do LuF_3 nos modos A_g #1, 2, 3 e 4, obtidos a partir dos operadores projeção.	44
4.6	Movimentos dos íons do LuF_3 nos modos A_g #5, 6, 7 e B_{1g} #1, obtidos a partir dos operadores projeção.	45
4.7	Movimentos dos íons dos LuF_3 e do YF_3 nos modos B_{1g} #2, 3, 4 e 5, obtidos a partir dos operadores projeção.	46
4.8	Movimentos dos íons do LuF_3 nos modos B_{2g} #1, 2, 3 e 4, obtidos a partir dos operadores projeção.	47
4.9	Movimentos dos íons do LuF_3 nos modos B_{2g} #5, 6 e 7 e B_{3g} #1, obtidos a partir dos operadores projeção.	48
4.10	Movimentos dos íons do LuF_3 nos modos B_{3g} #2, 3, 4 e 5, obtidos a partir dos operadores projeção.	49
4.11	Variações das intensidades Raman dos modos A_g (#2) e (#3) na polarização (cc) e do modo B_{2g} dos cristais LnF_3 , como funções da distorção elástica ortorrômbica ε . A intensidade de cada banda foi normalizada pela área total de todas as bandas do espectro correspondente.	51
4.12	Para os cristais LnF_3 ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Yb}$ e Lu) e YF_3 na direção cristalográfica a ; a)-Curvas de reflectância experimental (linha pontilhada) e calculada (linha contínua) e b)-Variação com a frequência da parte imaginária da função dielétrica ε'' (linha cheia - modos TO) e da parte imaginária do inverso da função dielétrica η'' (linha pontilhada - modos LO).	53
4.13	Para os cristais LnF_3 ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Yb}$ e Lu) e YF_3 na direção cristalográfica b ; a)-Curvas de reflectância experimental (linha pontilhada) e calculada (linha contínua) e b)-Variação com a frequência da parte imaginária da função dielétrica ε'' (linha cheia - modos TO) e da parte imaginária do inverso da função dielétrica η'' (linha pontilhada - modos LO).	54
4.14	Para os cristais LnF_3 ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Yb}$ e Lu) e YF_3 na direção cristalográfica c ; a)-Curvas de reflectância experimental (linha pontilhada) e calculada (linha contínua) e b)-Variação com a frequência da parte imaginária da função dielétrica ε'' (linha cheia - modos TO) e da parte imaginária do inverso da função dielétrica η'' (linha pontilhada - modos LO).	55
5.1	Curvas $C \times F$ obtidas para o NaLaF_4 nas direções Z e X	64
5.2	Espectros Raman do cristal NaLaF_4 obtidos nas polarizações $Z(\overline{XX})\overline{Z}$, $Y(\overline{XX})\overline{Y}$, $Z(\overline{XY})\overline{Z}$, $Y(\overline{XZ})\overline{Y}$, $X(\overline{YZ})\overline{X}$ e $X(\overline{ZZ})\overline{X}$. Os modos estão numerados de acordo com a designação apresentada na tabela 5.4. O símbolo \bullet indica uma fuga do espectro $Z(\overline{XX})\overline{Z}$	65
5.3	Curvas de reflectância no infravermelho distante obtidas para o cristal NaLaF_4 nas direções cristalográficas X , Y e Z	66

5.4	Variacão com a frequência da parte imaginária da funo dielétrica ϵ'' na direo cristalográfica Z (linha cheia - modos TO) e espectro Raman $X(ZZ)\bar{X}$ do NaLaF ₄ (linha pontilhada).	69
5.5	Variacão com a frequência da parte imaginária da funo dielétrica ϵ'' na direo cristalográfica X (linha cheia - modos TO) e espectro Raman $Z(XY)\bar{Z}$ do NaLaF ₄ (linha pontilhada).	70
5.6	Variacão com a frequência, da parte imaginária do inverso da funo dielétrica η'' na direo cristalográfica X (linha cheia - modos LO) e espectro Raman $Y(XZ)\bar{Y}$ do NaLaF ₄ (linha pontilhada).	71
5.7	Parte imaginária da constante dielétrica ϵ'' e parte imaginária do inverso da constante dielétrica η'' , ambas calculadas na direo X	73
5.8	Espectros Raman do cristal NaCeF ₄ obtidos nas polarizaes $Z(XX)\bar{Z}$, $Y(XX)\bar{Y}$, $Z(XY)\bar{Z}$, $Y(XZ)\bar{Y}$, $X(YZ)\bar{X}$ e $X(ZZ)\bar{X}$	78
5.9	Espectros Raman do cristal NaEuF ₄ obtidos nas polarizaes $Z(XX)\bar{Z}$, $Y(XX)\bar{Y}$, $Z(XY)\bar{Z}$, $Y(XZ)\bar{Y}$, $X(YZ)\bar{X}$ e $X(ZZ)\bar{X}$	79
5.10	Espectros Raman do cristal NaGdF ₄ obtidos nas polarizaes $Z(XX)\bar{Z}$, $Y(XX)\bar{Y}$, $Z(XY)\bar{Z}$, $Y(XZ)\bar{Y}$, $X(YZ)\bar{X}$ e $X(ZZ)\bar{X}$	80
5.11	Espectros Raman do cristal NaPrF ₄ obtidos nas polarizaes $Z(XX)\bar{Z}$, $Y(XX)\bar{Y}$, $Z(XY)\bar{Z}$, $Y(XZ)\bar{Y}$, $X(YZ)\bar{X}$ e $X(ZZ)\bar{X}$	81
5.12	Espectros Raman do cristal NaSmF ₄ obtidos nas polarizaes $Z(XX)\bar{Z}$, $Y(XX)\bar{Y}$, $Z(XY)\bar{Z}$, $Y(XZ)\bar{Y}$, $X(YZ)\bar{X}$ e $X(ZZ)\bar{X}$	82
5.13	Curvas de reflectância experimental (linha pontilhada) e calculada (linha contínua) obtidas para os tetrafluoretos nas direes cristalográficas X e Z	83

Lista de Tabelas

2.1	Análise pelo grupo fator de cristais LnF_3 com estrutura $\beta\text{-YF}_3$	11
2.2	Análise por grupo fator de cristais de tetrafluoreto de lantanídeo e sódio, considerando a estrutura $\text{P}\bar{6}$	16
2.3	Análise por grupo fator de cristais de tetrafluoreto de lantanídeo e sódio, considerando a estrutura $\text{P}6_3/\text{m}$	17
4.1	Parâmetros experimentais utilizados na obtenção dos espectros Raman de cada monocristal, isto é, os comprimentos de onda utilizados em cada um deles, as potências de cada linha laser e as aberturas da fenda (slit), por onde entra a luz espalhada no primeiro estágio do espectrômetro.	36
4.2	Designação dos modos ativos em Raman em cm^{-1} , obtidos para os cristais YF_3 e LnF_3 . Entre parênteses encontram-se as respectivas larguras dos modos em cm^{-1} . Na primeira linha estão os trifluoretos em ordem crescente de número atômico dos lantanídeos e do ítrio.	37
4.3	Raios iônicos, em ordem crescente, dos Ln^{3+} e Y^{3+} para uma coordenação igual a nove nos cristais com estrutura tipo $\beta\text{-YF}_3$ [52]. São mostrados também os números atômicos, os parâmetros de rede (base de dados JCPDS-ICDD), volume das células unitárias e distorção elástica ortorrômbica dos LnF_3 e do YF_3	43
4.4	Parâmetros obtidos através do melhor ajuste dos espectros de reflectância no infravermelho dos cristais TbF_3 e DyF_3	56
4.5	Parâmetros obtidos através do melhor ajuste dos espectros de reflectância no infravermelho dos cristais ErF_3 e YF_3	58
4.6	Parâmetros obtidos através do melhor ajuste dos espectros de reflectância no infravermelho dos cristais YbF_3 e LuF_3	59
4.7	Valores do parâmetro de estrutura fina b_2^0 para os cristais LiYF_4 , YF_3 , LuF_3 e LaF_3 dopados com Gd^{+3} e distâncias médias dos primeiros vizinhos ao íon ativo.	59
4.8	Cargas efetivas calculadas para íons dos elementos Y, Lu, La e F nos cristais LiYF_4 [55], YF_3 , LuF_3 and LaF_3	60
4.9	Cargas efetivas calculadas para íons dos elementos Tb, Dy, Er, Yb e F nos cristais TbF_3 , DyF_3 , ErF_3 , YbF_3	60

5.1	Parâmetros experimentais utilizados na obtenção dos espectros Raman de cada monocristal, isto é, os comprimentos de onda utilizados em cada um deles, as potências de cada linha laser e as aberturas da fenda (slit), por onde entra a luz espalhada no primeiro estágio do espectrômetro.	66
5.2	Nesta tabela são mostrados os quatro GL que possuem eixo C_6 e os respectivos GP que apresentam nas fotos de Laue simetrias correspondentes aos primeiros.	67
5.3	Possíveis grupos de ponto e simetrias dos modos obtidos, por Infravermelho e Raman, em diferentes configurações de medidas para cada um deles. . . .	67
5.4	Designação dos modos ativos em Raman em cm^{-1} , obtidos para os cristais NaLnF_4 e as respectivas larguras em cm^{-1} . Na primeira linha estão os lantanídeos, em ordem crescente de número atômico, que compõem cada tetrafluoreto.	72
5.5	Parâmetros obtidos através do melhor ajuste dos espectros de reflectância no infravermelho do cristal NaLaF_4 . As frequências (ω) e os amortecimentos (γ) estão em cm^{-1} . $\Delta\varepsilon$ é a força do oscilador correspondente.	75
5.6	Resumo da análise comparativa entre resultados espectroscópicos para diferentes GP e os resultados encontrados para o NaLaF_4	76
5.7	Parâmetros obtidos através do melhor ajuste dos espectros de reflectância no infravermelho do cristal NaCeF_4 . As frequências (ω) e os amortecimentos (γ) estão em cm^{-1} . $\Delta\varepsilon$ é a força do oscilador correspondente.	77
5.8	Parâmetros obtidos através do melhor ajuste dos espectros de reflectância no infravermelho dos cristais NaEuF_4 e NaGdF_4 . As frequências (ω) e os amortecimentos (γ) estão em cm^{-1} . $\Delta\varepsilon$ é a força do oscilador correspondente.	77
5.9	Parâmetros obtidos através do melhor ajuste dos espectros de reflectância no infravermelho dos cristais NaPrF_4 e NaSmF_4 . As frequências (ω) e os amortecimentos (γ) estão em cm^{-1} . $\Delta\varepsilon$ é a força do oscilador correspondente.	84
5.10	Quantidade de modos previstos com cálculo de teoria de grupos a partir da estrutura com GP C_{3h} proposta pela literatura e quantidade de modos encontrados por espectroscopia Raman e Infravermelho.	84

Resumo

Espectros polarizados de Infravermelho e Raman foram obtidos para os cristais trifluoretos de ítrio YF_3 e de lantanídeos LnF_3 ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Yb}$ e Lu) e também para os tetrafluoretos de lantanídeos e sódio NaLnF_4 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Eu}$ e Gd). Os trifluoretos possuem a estrutura cristalina ortorrômbica conhecida como $\beta\text{-YF}_3$, com o grupo de espaço Pnma (D_{2h}^{16}). Pela primeira vez foram obtidos espectros Raman para DyF_3 e LuF_3 e espectros de reflectância no infravermelho para trifluoretos com estrutura $\beta\text{-YF}_3$. Todos os modos observados foram designados de acordo com as representações irredutíveis do grupo de pontos da estrutura. Foi feito um estudo do comportamento dos modos nos espectros Raman dos diferentes trifluoretos. Com uma análise da evolução espectral Estes modos foram separados em dois grupos, um composto por modos mais influenciados pelos movimentos do íon Ln^{+3} e o outro por modos mais influenciados pelos movimentos do íon F^{-1} . As intensidades de alguns modos, mostraram-se dependentes da distorção elástica ortorrômbica. Dos espectros de reflectância no infravermelho, foram obtidas as separações em frequências dos modos TO-LO, usadas para o cálculo de cargas efetivas dos íons. Os resultados deste cálculo foram usados para uma discussão da potencialidade de ação *Laser* dos cristais com estrutura tipo $\beta\text{-YF}_3$. Na literatura há uma divergência quanto à estrutura cristalina dos tetrafluoretos. Com uma extensa análise das medidas obtidas por Raman e infravermelho, foi encontrado o grupo de pontos, GP, mais provável para estes cristais. Este GP se mostrou condizente com uma das propostas existentes na literatura para a estrutura. Foram calculados os modos ativos e designados todos os modos encontrados, utilizando o método da análise do grupo fator de Rouseau. As poucas divergências entre esta estrutura encontrada e os resultados experimentais são explicadas.

Abstract

Polarized Raman and Infrared spectra have been obtained for lanthanide trifluoride crystals YF_3 , LnF_3 ($\text{Ln} = \text{Tb, Dy, Er, Yb}$ and Lu) and also for the sodium lanthanide tetrafluoride crystals NaLnF_4 ($\text{Ln} = \text{La, Ce, Pr, Sm, Eu}$ and Gd). The trifluoride crystals exhibit an orthorhombic symmetry belonging to the Pnma (D_{2h}^{16}) space group, known as $\beta\text{-YF}_3$. The Raman spectra of DyF_3 and LuF_3 and infrared-reflectivity spectra of $\beta\text{-YF}_3$ crystals have been obtained for the first time. The observed modes have been assigned in accordance with the irreducible representations of the point group of the structure. A study of the modes behavior in the Raman spectra of the different trifluoride was made. By analysing the spectral evolutions with the Ln mass and volume, we have shown that some modes are more influenced by the motion of the Ln^{+3} ions, others by the F^{-1} ones. The intensity of some modes has shown to be quite dependent on the orthorhombic elastic distortion parameter. The frequency splitting of TO-LO modes have been used in the ionic effective charges calculations. The results were used to discuss the potentiality of crystals with structure $\beta\text{-YF}_3$ as laser matrices. There is a controversy in the literature concerning the tetrafluoride structure. Based on the analysis of the Raman and infrared measurements, we found the most likely point group, PG, for these crystals. This PG confirms one of the structures reported in the literature. The factor group analysis of Rouseau was employed to predict the number and assignment of the vibrational modes for this structure. The few divergences between this structure and the experimental results is explained.

Capítulo 1

Introdução

O desenvolvimento e o estudo de fluoretos cristalinos têm despertado grande interesse devido à possibilidade destes materiais serem usados como matrizes na construção de lasers de estado sólido sintonizáveis. Em geral, estes materiais possuem um espectro de fônons com frequência de corte baixa (abaixo de 600 cm^{-1}) se comparada com o *gap* de energia entre os níveis eletrônicos dos metais de transição e dos lantanídeos, que são centros ativos utilizados em matrizes de lasers de estado sólido. Esta característica é importante numa matriz laser, pois um espectro de fônons amplo favorece o aparecimento de transições não radiativas, diminuindo a eficiência *laser* do material. Outra aplicação para este tipo de material é em cintiladores devido, além da propriedade já citada, à estabilidade apresentada frente às radiações ionizantes. Um bom exemplo do uso desses fluoretos cristalinos são *lasers* que usam matrizes de LiYF_4 (YLF), que são capazes de emitir radiação coerente intensa no infravermelho próximo.

Neste trabalho nos propusemos ao estudo de duas famílias de fluoretos monocristalinos: os trifluoretos YF_3 e LnF_3 ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Yb}$ e Lu) e os tetrafluoretos NaLnF_4 ($\text{Ln} =$

La, Ce, Pr, Sm, Eu e Gd), por espectroscopias Raman e Infravermelho. Todos estes cristais foram crescidos em Le Mans, França, pelo Dr. Jean-Yves Gesland, utilizando um processo especial empregando a técnica Czochralski. A estrutura cristalina dos trifluoretos aqui estudados já é conhecida há relativamente bastante tempo. Entretanto, estudos por técnicas óticas são bem mais recentes, devido à dificuldade de obtenção de amostras monocristalinas com tamanho e qualidade ótica necessárias a estes estudos, consequência de uma transição de fase ferroelstica destrutiva a alta temperatura, sofrida por vários trifluoretos de lantanídeos. Na literatura são relatados estudos por espectroscopia Raman para quase todos os trifluoretos à exceção do DyF_3 e do LuF_3 . Contudo, medidas de reflectância no infravermelho foram feitas nestes materiais pela primeira vez, neste trabalho. Com a obtenção dos espectros Raman de todos esses trifluoretos, incluindo o DyF_3 e o LuF_3 , e com um estudo mais detalhado do comportamento dos modos nos diferentes cristais, nós completamos e extendemos os estudos prévios desses materiais por espectroscopia Raman. Parâmetros obtidos a partir das medidas de reflectância no infravermelho foram utilizados no cálculo das cargas efetivas dos íons dos cristais. Este cálculo foi especialmente importante para o estudo dos cristais YF_3 e LuF_3 , ajudando a resolver uma divergência existente na literatura, relacionada ao valor do parâmetro de estrutura fina b_2^0 e à potencialidade dos cristais de serem usados como matriz *laser*.

Há pouca informação na literatura sobre os cristais NaLnF_4 e não existe um consenso sobre sua estrutura cristalina. Alguns cristais dessa família de tetrafluoretos trincaram durante o crescimento, indicando uma possível transição de fases a alta temperatura. Isto aliado à falta de consenso na literatura, fez com que inicialmente acreditássemos que os cristais da família de tetrafluoretos não fossem isoestruturais. A proximidade química com o YLF faz destes materiais importantes candidatos a matrizes de *lasers* do estado

sólido. Pela primeira vez foi feito um estudo vibracional destes tetrafluoretos. A partir deste estudo fizemos uma investigação sobre a estrutura cristalina dos NaLnF_4 .

Descrevemos no capítulo 2, a estrutura cristalográfica de todos os trifluoretos de lantanídeos LnF_3 ($\text{Ln}=\text{La-Lu}$, à exceção do $\text{Ln}=\text{Pm}$, que é radioativo), inclusive em altas temperaturas. Apresentamos os modos ativos em Raman e no Infravermelho. Fazemos também uma revisão bibliográfica de trabalhos prévios nestes trifluoretos feitos por Raman, Infravermelho e Ressonância Paramagnética Eletrônica. Dos tetrafluoretos, descrevemos a controvérsia existente na literatura quanto a estrutura cristalográfica destes materiais. E também apresentamos uma previsão dos modos ativos, considerando a única estrutura relatada na literatura, com as posições de Wyckoff descritas. No capítulo 3, apresentamos as técnicas experimentais usadas no estudo das duas séries de cristais, uma descrição do preparo das amostras e, de maneira sucinta, o método de crescimento empregado para a obtenção dos cristais. Os resultados obtidos por espectroscopia Raman e de Infravermelho para a série dos trifluoretos são apresentados no capítulo 4. Com uma análise do comportamento dos modos ativos com o aumento do volume da célula unitária (do LuF_3 ao TbF_3), separamos estes modos em dois grupos. Propomos uma explicação para o comportamento anômalo de um dos modos, quando comparado ao comportamento do restante do grupo ao qual este pertence. Exploramos, também a variação das intensidades de alguns modos com o íon lantanídeo que compõe cada cristal. Dos resultados obtidos por Infravermelho, apresentamos, além dos espectros e respectivos ajustes, os resultados do cálculo das cargas efetivas e a relação da ionicidade com o parâmetro de estrutura fina, b_2^0 . No capítulo 5, são apresentados os resultados obtidos para os tetrafluoretos. Utilizamos tais resultados para investigarmos a estrutura cristalina destes materiais. Assim, inicialmente, pré-selecionamos oito prováveis grupos de ponto (GP) entre os trinta

e dois existentes, baseados em fotos de Laue e em medidas de ressonância piezoelétrica. Dando seqüência a essa investigação, fazemos comparações entre os espectros Raman obtidos em diferentes configurações de medidas. Finalmente, comparamos funções dielétricas calculadas a partir de reflectâncias no infravermelho, com espectros Raman afim de elucidarmos as divergências acerca da estrutura cristalina dos materiais. Por fim, no capítulo 6 apresentamos nossas conclusões finais.

Capítulo 2

Os cristais das famílias LnF_3 e NaLnF_4

2.1 Introdução

Neste capítulo apresentamos uma revisão bibliográfica acerca dos materiais investigados nesta tese. Inicialmente, descrevemos a estrutura cristalográfica dos trifluoretos de lantanídeos LnF_3 ($\text{Ln}=\text{La-Lu}$, à exceção do Pm) e do YF_3 , apresentando inclusive as transições de fase estruturais que vários deles sofrem com o aumento da temperatura. Apresentamos também estudos prévios de alguns destes cristais por espectroscopia Raman e Infravermelho bem como por Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR), feitos por diversos autores. Como não há relatos de estudos de propriedades vibracionais para os cristais da família dos tetrafluoretos de lantanídeos e sódio NaLnF_4 , destes materiais mostraremos apenas uma controvérsia existente na literatura quanto à estrutura cristalina.

2.2 Estrutura cristalográfica do cristal YF_3 e da família LnF_3

A temperatura ambiente, o trifluoreto de ítrio, YF_3 , apresenta uma estrutura centrosimétrica, ortorrômbica, com grupo de espaço Pnma (D_{2h}^{16}) e quatro fórmulas por célula unitária ($Z=4$) [1, 2], que é conhecida como $\beta\text{-YF}_3$. Acima de 1350K este cristal sofre uma transição de fase estrutural (TFE) para uma fase trigonal de simetria $\text{P}\bar{3}\text{ml}$ (D_{3d}^3) e com uma fórmula por célula unitária conhecida como $\alpha\text{-YF}_3$ [3-7]. A estrutura de cristais $\beta\text{-YF}_3$ pode ser descrita por poliedros formados por um íon Y^{+3} no centro e nove íons F^{-1} ao redor (o número de coordenação do Y^{+3} , NC é igual a 9). Três destes íons F^{-1} , os F1, estão no plano ac e outros seis, F2, estão nos vértices de um prisma trigonal irregular (em ambos os casos $\text{NC}=3$), cada um em frente a uma face deste prisma trigonal, dando ao poliedro de coordenação a forma de um prisma tricápede. Círculos formados por seis prismas tricápedes se sobrepõem nas três direções cristalográficas [8]. Em cada círculo, dois pares de prismas se formam com ligações através das faces e os outros dois prismas se ligam a esses pares através dos lados. A estrutura ortorrômbica com um círculo formado pelos primas tricápedes pode ser vista na figura 2.1.

Os cristais da família LnF_3 com lantanídeos de baixo número atômico (Z de 57 ao 60, i.e. La, Ce, Pr e Nd), apresentam uma estrutura trigonal, conhecida como tisonita e com grupo de espaço $\text{P}\bar{3}\text{cl}$ (D_{3d}^4 , com $Z=6$), estável a temperatura ambiente [9-11]. Para todos os cristais LnF_3 com número atômico entre 62 e 71 (do Sm ao Lu) a estrutura estável a mesma temperatura é ortorrômbica, do tipo $\beta\text{-YF}_3$. À exceção dos cristais TbF_3 , DyF_3 e HoF_3 , todos os trifluoretos de lantanídeos sofrem transições de fase estruturais TFE com o aumento da temperatura [5-7,12,13]. Os trifluoretos compostos por Sm, Eu e Gd

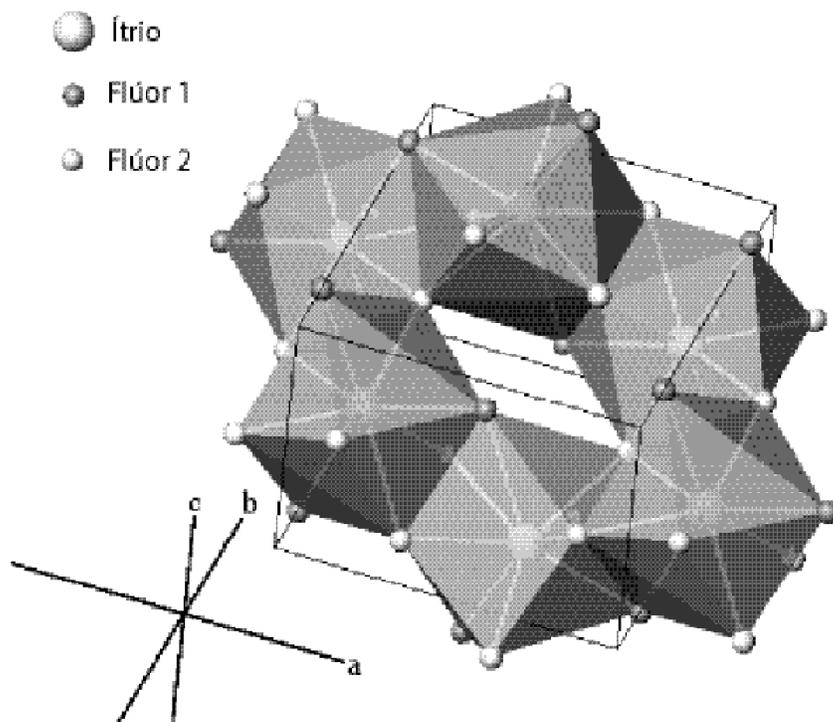


Figura 2.1: Círculo formado por seis prismas tricápedes na estrutura cristalina ortorrômbica β -YF₃. (Z=62, 63 e 64 respectivamente) sofrem uma TFE destrutiva, com quebra do cristal, para a estrutura tisonita. Os trifluoretos com lantanídeos de maior número atômico (Z de 68 ao 71, Ln=Er, Tm, Yb e Lu), assim como o YF₃, sofrem uma TFE destrutiva para a estrutura α -YF₃. Além destas transições, segundo Greis *et al.* [7], os trifluoretos que possuem estrutura tisonita a alta temperatura, à exceção do GdF₃, sofrem uma TFE para a estrutura hexagonal P6₃/mmc, com duas fórmulas por célula unitária (Z=2). A figura 2.2 mostra, com a dependência da temperatura, todas as fases estruturais apresentadas pelos trifluoretos de lantanídeos. Todos os trifluoretos de lantanídeos LnF₃ (Ln=Tb, Dy, Er, Yb e Lu) além do próprio YF₃ estudados aqui, apresentam então, a estrutura β -YF₃ a temperatura ambiente. A célula unitária da estrutura β -YF₃ pode ser entendida como a rede do LaF₃ distorcida [14]. Isto fica evidente observando-se as figuras 2.3 a) e 2.3 b), onde são mostradas as projeções das estruturas ortorrômbica β -YF₃ ao longo do eixo

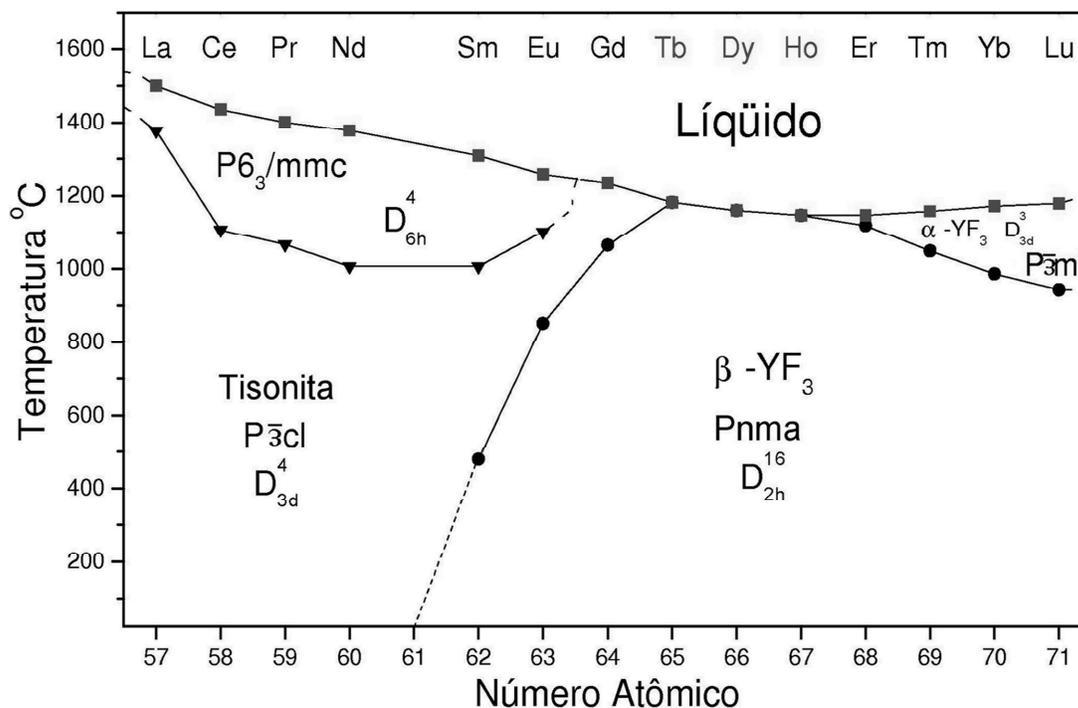


Figura 2.2: Fases estruturais apresentadas pelos LnF₃ da temperatura ambiente a alta temperatura.

b e trigonal tisonita ao longo do eixo c. Na figura 2.3 a) está mostrada além da célula unitária da estrutura ortorrômbica uma célula trigonal hipotética e, igualmente, na figura 2.3 b) além da célula unitária da estrutura trigonal que ela representa há também uma célula hipotética, neste caso a ortorrômbica. A relação entre estas duas estruturas não é dada por uma relação grupo-subgrupo, mas sim pelo super-grupo comum D_{6h}.

Para possibilitar uma discussão, apresentada no capítulo 4, a respeito das implicações da similaridade dessas estruturas nos espectros Raman de cristais da família LnF₃, é importante definirmos um parâmetro que quantifique a distorção entre a estrutura de cada cristal dessa família (considerando as diferenças entre os parâmetros de rede dos cristais) e a estrutura tisonita. Para tanto, consideremos um ângulo de distorção, ε , dado pela diferença entre o ângulo de 60° no plano hexagonal e o ângulo correspondente na célula distorcida, isto é, $\varepsilon = \tan^{-1}[(\sqrt{3}c - a)/(c + \sqrt{3}a)]$, já que o parâmetro b da célula ortorrômbica é paralelo ao eixo principal da célula trigonal [14, 13]. Os valores das

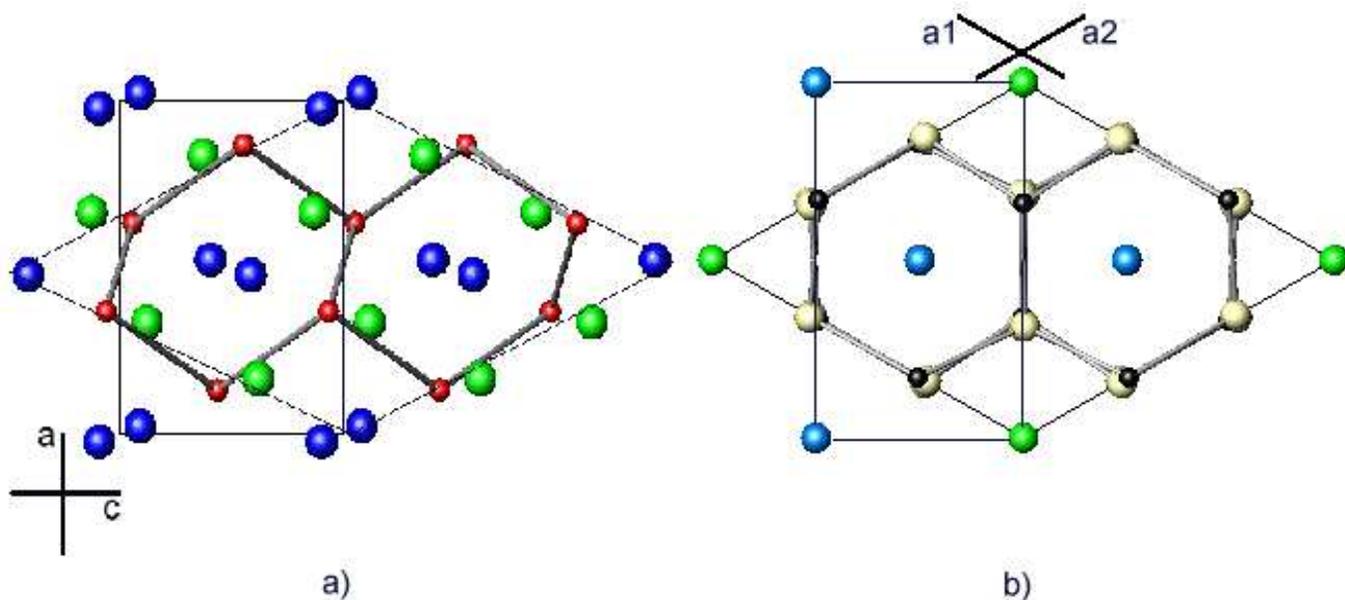


Figura 2.3: Projeções da a) célula ortorrômbica da estrutura β - YF_3 ao longo do eixo b e b) célula trigonal da estrutura tisonita ao longo do eixo c . As esferas pequenas representam os íons Ln^{+3} e as esferas maiores os íons F^{-1} ocupando diferentes sítios.

distorções elásticas ortorrômbicas calculadas para os cristais YF_3 e LnF_3 , os parâmetros de rede e volumes das células unitárias de cada um deles, bem como números atômicos dos lantanídeos e do ítrio e raios iônicos dos Ln^{+3} e do Y^{+3} , são mostrados na tabela 4.3 do capítulo 4. Tendo o grupo espacial e as posições de Wyckoff [15] dos íons na célula unitária, usamos a análise de grupo fator de Rousseau *et al.* [16] para encontrarmos o número de modos vibracionais e a designação de cada um deles na estrutura β - YF_3 . Nesta estrutura, os íons F^{-1} ocupam dois sítios não equivalentes, o íon denominado F1 ocupa o sítio com simetria (4)c e o íon F2 ocupa o sítio (8)d (o número entre parênteses indica a multiplicidade de cada sítio na célula unitária). Os íons Ln^{+3} (ou Y^{+3}) também ocupam sítios de simetria (4)c. Entre os 48 modos previstos 24 são ativos em Raman, 16 no infravermelho, 3 são acústicos e 5 são opticamente inativos. Na tabela 2.1 são apresentadas as simetrias dos sítios e os modos normais no centro da zona de Brillouin.

Tabela 2.1: Análise pelo grupo fator de cristais LnF_3 com estrutura $\beta\text{-YF}_3$.

Íon	Posições de Wyckoff	Representações irreduzíveis
Ln^{+3}	4c	$2A_g \oplus B_{1g} \oplus 2B_{2g} \oplus B_{3g} \oplus A_u \oplus 2B_{1u} \oplus B_{2u} \oplus 2B_{3u}$
F^-	4c	$2A_g \oplus B_{1g} \oplus 2B_{2g} \oplus B_{3g} \oplus A_u \oplus 2B_{1u} \oplus B_{2u} \oplus 2B_{3u}$
F^-	8d	$3A_g + 3B_{1g} + 3B_{2g} + 3B_{3g} + 3A_u + 3B_{1u} + 3B_{2u} + 3B_{3u}$
	Total	$\Gamma = 7A_g \oplus 5B_{1g} \oplus 7B_{2g} \oplus 5B_{3g} \oplus 5A_u \oplus 7B_{1u} \oplus 5B_{2u} \oplus 7B_{3u}$
	Raman	$\Gamma_R = 7A_g \oplus 5B_{1g} \oplus 7B_{2g} \oplus 5B_{3g}$
	Infravermelho	$\Gamma_{IR} = 6B_{1u} \oplus 4B_{2u} \oplus 6B_{3u}$

2.3 Espectroscopia Raman e Infravermelho de Cristais com Estrutura Tisonita

Os trifluoretos de lantanídeos com estrutura tisonita ($\text{Ln} = \text{La-Nd}$) não apresentam transições de fases destrutivas a alta temperatura. Deste modo, há muito tempo são crescidos monocristais de grande volume e com qualidade ótica suficiente para serem investigados por espectroscopias Raman e Infravermelho. Um estudo por espectroscopia Raman destes trifluoretos foi feito por Bauman *et al.* [17]. Eles fizeram medidas a baixa temperatura e a temperatura ambiente, sem constatar qualquer transição de fase. Usando a designação dos modos obtidos, eles confrontaram as propostas existentes até então, para a estrutura destes cristais. Oftedal [18] havia proposto uma estrutura com simetria D_{6h}^3 e seis moléculas por célula unitária. Segundo Schiyter [19], a tisonita teria uma célula bimolecular com estrutura D_{6h}^3 e Zalkin *et al.* e Mansmann [20, 21] constataram que a célula unitária realmente possuiria seis moléculas, porém a simetria seria D_{3d}^4 . Os espectros Raman obtidos por Bauman *et al.* apresentaram ao todo 17 modos, sendo 5 modos com simetria A_{1g} e 12 modos E_g , evidenciando que a estrutura destes trifluoretos de terras raras ($\text{Ln} = \text{La-Nd}$) tem grupo de espaço D_{3d}^4 ($P\bar{3}cl$) como haviam sugerido Mansman e Zalkin *et al.*. Um estudo, com dependência da temperatura da reflectância no infravermelho destes trifluoretos com estrutura tisonita foi feito por Lowndes *et al.* [22]. Com o campo

elétrico da luz incidente paralelo ao eixo c ($\mathbf{E} // c$), eles encontraram cinco bandas a baixa temperatura (7K) e com o campo elétrico perpendicular a c ($\mathbf{E} \perp c$) encontraram 10 bandas. Com o aumento da temperatura houve o enfraquecimento de bandas, fazendo com que a temperatura ambiente os espectros com $\mathbf{E} // c$ e $\mathbf{E} \perp c$ apresentassem somente 4 e 7 bandas, respectivamente. O enfraquecimento das bandas foi um processo contínuo com o aumento da temperatura e não houve evidência de transição de fase. Os modos encontrados a baixa temperatura com $\mathbf{E} \perp c$ estão próximos dos modos encontrados por Rast *et al.* [23] em espectros de emitância não polarizados, a 4.2K e observados paralelamente ao eixo c . Entretanto, os modos vistos por Lowndes *et al.* com $\mathbf{E} // c$ não têm boa correspondência com os obtidos no espectros de emitância que foram observados perpendicularmente ao eixo c . Isto se deve ao fato de que estes são uma mistura das duas polarizações ($\mathbf{E} // c$ e $\mathbf{E} \perp c$) [22].

2.4 Espectroscopia Raman em Cristais β -YF₃

O cristal YF₃, na sua fase ortorrômbica (Pnma), foi estudado por espectroscopia Raman por Rotureau *et al.* [8]. Eles fizeram medidas à 20K e 300K não encontrando evidência de transição de fase. Em ambas temperaturas observaram 22 dos 24 modos Raman ativos esperados para a estrutura β -YF₃.

O primeiro estudo Raman de uma série de trifluoretos de lantanídeos com estrutura β -YF₃ a temperatura ambiente (Ln = Sm, Tb, Ho and Yb), foi feito por Wilmarth *et al.*. Entretanto, eles usaram amostras policristalinas (à exceção do TbF₃ que foi mal orientada), o que impediu uma designação correta dos modos observados [24]. A transição de fase destrutiva a alta temperatura, indicada pela linha cheia com círculos na figura 2.2, sofrida por vários trifluoretos de lantanídeos, impedia a obtenção de amostras

monocristalinas com tamanho e qualidade ótica suficientes para estudos por técnicas óticas. Entretanto, uma técnica especial de crescimento, que será descrita no capítulo 3, permitiu a obtenção de tais monocristais. Três desses trifluoretos além do trifluoreto de térbio, que não sofre transição alguma, (GdF_3 , TbF_3 , ErF_3 e YbF_3), foram estudados por espectroscopia Raman por Rotereau *et al.*. Eles fizeram medidas na fase ortorrômbica desses cristais, à 10 K e a temperatura ambiente, com a luz espalhada sendo coletada à 90° da luz incidente. Dos 24 modos Raman esperados, apenas um com simetria B_{2g} e outro B_{3g} não foram observados em espectros de nenhum dos quatro cristais. Rotereau *et al.* representaram as freqüências dos modos observados em função dos raios iônicos dos Ln^{+3} . Então, separaram os modos de vibração em dois grupos. Um primeiro grupo cujas freqüências dos modos são mais influenciadas pelos movimentos do F^{-1} e um segundo cujos modos são mais sensíveis às massas dos lantanídeos, dependendo fracamente dos raios iônicos [12]. Embora os espectros obtidos mostrassem, através da variação das intensidades de alguns modos, uma possível dependência do lantanídeo que compõe cada cristal, nenhum estudo desta dependência foi apresentado pelos autores.

Para um estudo do mecanismo da transição de fase do trifluoreto de samário, SmF_3 , da estrutura ortorrômbica para a trigonal, veja a figura 2.2, Rotereau *et al.* obtiveram espectros Raman não polarizados, por retroespalhamento com a luz na direção do plano *ac* (plano de clivagem na fase ortorrômbica), a 20°C , 500°C e 600°C . Eles conseguiram fazer a atribuição de 11 modos à temperatura ambiente, dos 22 modos Raman esperados como ativos na fase ortorrômbica. O espectro obtido no mesmo plano à 600°C apresentou três bandas que foram comparadas àquelas encontradas por Baumann *et al.* [17] em espectros Raman do cristal LaF_3 , já que, a alta temperatura o SmF_3 deve apresentar a estrutura tisonita. Eles constataram que essas bandas se mostraram semelhantes às

bandas presentes no espectro de configuração (yx) (luz incidente polarizada na direção y e luz espalhada polarizada na direção x) do LaF_3 . Essa similaridade sugere que o plano de clivagem do SmF_3 na fase ortorrômbica (plano ac), no qual foram feitas as medidas Raman, pode ser associado à direção [001] da fase tisonita. Conseqüentemente, a direção [010] da fase ortorrômbica torna-se a [001] da fase trigonal [13] como também sugere a figura 2.3.

2.5 Estudos por EPR de Trifluoretos de Lantanídeos

Além das técnicas Raman e Infravermelho a Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) também tem sido utilizada para o estudo de cristais da família LnF_3 . Misra *et al.* [25, 26] estudaram por EPR monocristais LnF_3 (Ln=La-Nd) dopados com Gd^{+3} em várias temperaturas. Eles obtiveram os parâmetros de estrutura fina que compõem o Hamiltoniano de spin. Em particular encontraram o valor do parâmetro b_2^0 em cada cristal. Este parâmetro varia proporcionalmente ao desdobramento de campo zero do nível de spin do estado fundamental do íon terra rara. Altos valores do módulo desse parâmetro indicam alto potencial de atividade laser [9, 27, 28]. Então, os baixos valores para o módulo de b_2^0 encontrados por eles, explicam a baixa eficiência laser destes cristais com estrutura tisonita tipo LaF_3 [10, 29]. O mesmo parâmetro foi encontrado por Guedes *et al.* para o YF_3 e o LuF_3 também dopados com Gd^{+3} [30]. Entretanto, estes cristais apresentaram um b_2^0 bem mais alto em módulo, similares ao da conhecida matriz laser LiYF_4 . O número de coordenação do sítio do Gd^{+3} é nove tanto nos cristais com estrutura tisonita quanto nos de estrutura tipo $\beta\text{-YF}_3$ e as distâncias médias aos primeiros vizinhos ligados ao íon paramagnético são praticamente iguais em ambas. Então, não é compreensível a grande diferença entre os valores de b_2^0 nas duas estruturas [31, 32]. Na seção 4.3 apresentamos

um estudo da relação entre covalência e o valor do parâmetro b_2^0 nestes cristais, que explica a grande diferença entre os valores obtidos para as duas estruturas.

2.6 Estrutura de Cristais da Família NaLnF_4

Um número considerável de estudos sobre a estrutura de tetrafluoretos de lantanídeos (ou ítrio) e sódio NaLnF_4 tem sido realizado. Um estudo feito por Hund mostrou que o NaYF_4 tem uma estrutura cúbica a alta temperatura, enquanto a baixa temperatura cristaliza em uma estrutura de mais baixa simetria, porém indeterminada [11]. Sobolev *et al.* determinaram tal estrutura como sendo do tipo gagarinita com grupo espacial $P6_3/m$ [33]. A estrutura cristalina dos cristais NaLnF_4 foi estudada por Burns [34], que encontrou uma simetria hexagonal com grupo espacial $P\bar{6}$ ($Z=1.5$) para os $\text{Ln}=\text{La-Nd, Eu-Tb, Ho}$ e Er e $P6_3/m$ ($Z=1$) para $\text{Ln}=\text{Y, Sm}$ e Tm . Por outro lado, dois cristais diferentes de NaDyF_4 , mostraram, cada um, uma dessas estruturas. Os diagramas de fases dos cristais NaLnF_4 ($\text{Ln}=\text{La-Lu, Y}$) foram também determinados por Thoma *et al.*, que encontraram uma fase hexagonal a temperatura ambiente para todos os Ln [35]. Recentemente, outros estudos da estrutura da família NaLnF_4 foram feitos, mostrando, no entanto, divergências quanto ao grupo espacial. Federov *et al.* [36, 37, 38] obtiveram os diagramas de fases para os cristais NaLnF_4 ($\text{Ln}=\text{La-Nd, Sm, Tb, Dy, Er, Tm, Yb}$ e Lu), encontrando uma fase com estrutura gagarinita a temperatura ambiente. Zakaria *et al.* [39, 40] determinaram a estrutura do NaEuF_4 como sendo hexagonal $P\bar{6}$, assim como Burns. Esta mesma estrutura foi encontrada por Grzechnik *et al.* [41] para NaYF_4 , além de outros autores que a atribuem à todos cristais da série [39, 42, 43]. A estrutura $P6_3/m$ ($Z=1$) foi proposta por Karl *et al.* para amostras não estequiométricas dos cristais $\text{Na}_{3x}\text{Ln}_{2-x}\text{F}_6$ ($x \simeq 0.5$) [44].

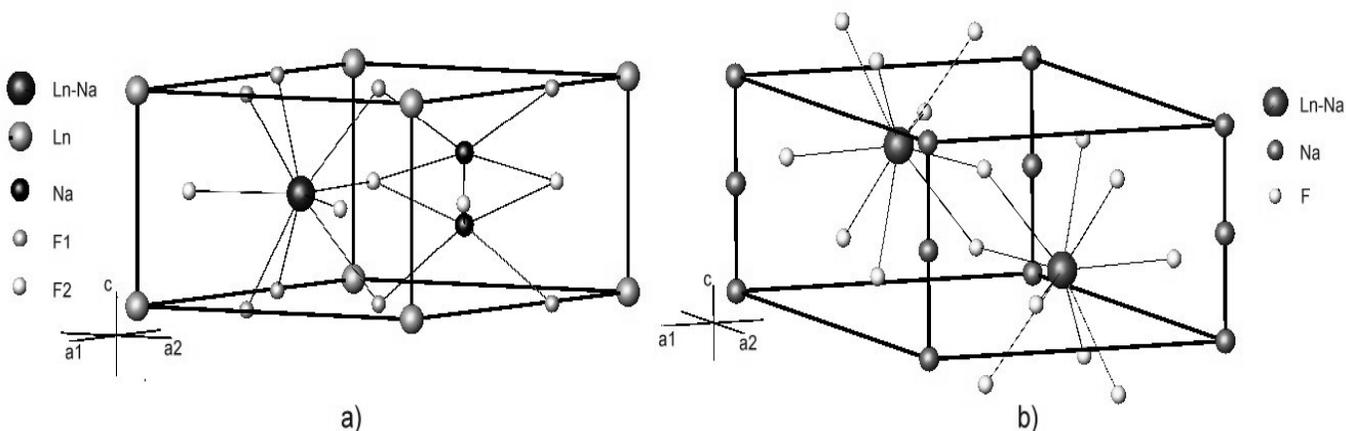


Figura 2.4: Célula unitária da estrutura hexagonal dos cristais NaLnF_4 considerando o grupo espacial a) $P\bar{6}$ [40] e b) $P6_3/m$ [44].

No modelo estrutural com simetria hexagonal pertencente ao grupo espacial $P\bar{6}$, existem três diferentes sítios cristalográficos para os cátions Ln^{+3} e Na^{+1} . Dois deles são coordenados por nove íons F^- . O sítio 1a é ocupado por Ln^{+3} , o sítio 1f é ocupado aleatoriamente por íons Ln^{+3} e Na^{+1} e um terceiro sítio 2h é meio ocupado por Na^{+1} , apresentando uma coordenação igual a seis, enquanto os seis F^{-1} ocupam sítios 3j e 3k [34, 40]. No modelo estrutural com grupo espacial $P6_3/m$ o cátion Ln^{+3} ocupa apenas o sítio 2c e é parcialmente substituído pelo Na^{+1} nesse sítio. Outros Na^{+1} ocupam o sítio 2b que é coordenado por um octaedro distorcido e os F^{-1} ocupam o sítio 6h [44]. As células unitárias hexagonais para esses dois grupos espaciais são mostradas na figura 2.4.

Tabela 2.2: Análise por grupo fator de cristais de tetrafluoreto de lantanídeo e sódio, considerando a estrutura $P\bar{6}$.

Íon	Posições de Wyckoff	Representação irreduzível
Eu^{+3}	1(a)	$A'' \oplus E'$
$\text{Eu}^{+3}, \text{Na}^{-1}$	1(f)	$A'' \oplus E'$
$\text{Na}^{-1}, \text{Vacância}$	2(h)	$A' \oplus A'' \oplus E' \oplus E''$
F^{-1}	3(j)	$2A' \oplus A'' \oplus 2E' \oplus E''$
F^{-1}	3(k)	$2A' \oplus A'' \oplus 2E' \oplus E''$
	Total	$\Gamma = 5A' \oplus 5A'' \oplus 7E' \oplus 3E''$
	Raman	$\Gamma_R = 5A'(xx+yy,zz) \oplus 6E'(xx^x-yy^x,xy^y,xx^y-yy^y,xy^x) \oplus 3E''(xz,yz)$
	Infravermelho	$\Gamma_{IR} = 4A''(z) \oplus 6E'(x,y)$

Para determinarmos o número de modos vibracionais ativos e suas simetrias, utilizamos a análise de grupo fator de Rousseau *et al.* [16]. Nas tabelas 2.2 e 2.3 são mostrados a simetria do sítio de cada íon e suas representações irredutíveis, para a estrutura hexagonal do NaLnF_4 com grupos espaciais $\text{P}\bar{6}$ e $\text{P6}_3/\text{m}$, respectivamente. No capítulo 5 estas tabelas serão de fundamental importância na análise dos dados e como subsídio para confirmação dos grupos espaciais corretos dos monocristais.

Tabela 2.3: Análise por grupo fator de cristais de tetrafluoreto de lantanídeo e sódio, considerando a estrutura $\text{P6}_3/\text{m}$.

Íon	Posições de Wyckoff	Representação irredutível
Na^{-1} , vacância	2(b)	$A_u \oplus B_u \oplus E_{1u} \oplus E_{2u}$
$\text{Y}^{+3}, \text{Na}^{-1}$	2(c)	$A_u \oplus B_g \oplus E_{1u} \oplus E_{2g}$
F^{-1}	6(h)	$2A_g \oplus A_u \oplus B_g \oplus 2B_u \oplus E_{1g} \oplus 2E_{1u} \oplus 2E_{2g} \oplus E_{2u}$
Total		$\Gamma = 2A_g \oplus 2B_g \oplus E_{1g} \oplus 3E_{2g} \oplus 3A_u \oplus 3B_u \oplus 4E_{1u} \oplus 2E_{2u}$
Raman		$\Gamma_R = 2A_g (xx + yy, zz) \oplus E_{1g} (xz, yz) \oplus 3E_{2g} (xx - yy, xy)$
Infravermelho		$\Gamma_{IR} = 2A_u (z) \oplus 3E_{1u} (x, y)$

Capítulo 3

Técnicas experimentais

3.1 Introdução

Neste capítulo apresentamos as técnicas experimentais que foram utilizadas no estudo dos monocristais das famílias dos trifluoretos de lantanídeos LnF_3 ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Yb}$ e Lu) e de ítrio YF_3 e de tetrafluoretos de lantanídeos e sódio NaLnF_4 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$ e Gd). Apresentamos também uma descrição sucinta dos métodos empregados no crescimento e na orientação de todos os cristais e o preparo das amostras usadas nas espectroscopias Infravermelho e Raman.

3.2 Espectroscopia Infravermelho

Um modo de vibração é ativo no infravermelho quando provoca uma variação no momento de dipolo permanente do meio, fazendo com que este oscile com uma frequência na faixa do infravermelho. Ao se incidir uma radiação com essa mesma frequência no meio, ela será absorvida. O método de análise do grupo fator de Rousseau *et al* [16], já comentado no item anterior, também possibilita-nos encontrar as simetrias dos fônons ativos no

infravermelho para uma determinada estrutura cristalográfica. Quando uma onda plana incide sobre uma superfície plana de um cristal, parte da energia é absorvida e o restante é refletido. A refletividade de um material é dada por:

$$R(w) = \left| \frac{N - 1}{N + 1} \right|^2 = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2}, \quad (3.1)$$

onde n e k , são respectivamente, as partes real e imaginária do índice de refração N do material [45],

$$N(w) = n(w) - ik(w) \quad (3.2)$$

que, por sua vez, está ligado à função dielétrica do material, por

$$\varepsilon(w) = N^2(w). \quad (3.3)$$

Como

$$\varepsilon(w) = \varepsilon'(w) - i\varepsilon''(w), \quad (3.4)$$

e separando as partes real e imaginária de $\varepsilon(w)$

$$\varepsilon'(w) = n^2(w) - k^2(w) \quad (3.5)$$

e

$$\varepsilon''(w) = 2n(w)k(w). \quad (3.6)$$

De modo inverso podemos escrever as componentes de $N(w)$:

$$n(w) = \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon'^2(w) + \varepsilon''^2(w)} + \varepsilon'}{2}} \quad (3.7)$$

e

$$k(w) = \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon'^2(w) + \varepsilon''^2(w)} - \varepsilon'}{2}}. \quad (3.8)$$

Logo, dados da refletividade de um cristal nos permitem conhecer o comportamento, com a frequência, da função dielétrica complexa do meio cristalino. Ao se incidir radiação infravermelha sobre um cristal, haverá uma interação do campo elétrico da radiação incidente com um modo transversal óptico (TO) e parte da energia que esse modo receberá será transferida para outros fônons. Esta interação pode ser descrita pela equação de movimento de um oscilador harmônico amortecido 3.9 [46]

$$\mu\ddot{\mathbf{x}} + \mu\gamma\dot{\mathbf{x}} + \mu\omega_{TO}^2\mathbf{x} = e_T\mathbf{E}. \quad (3.9)$$

Na equação anterior, μ é a massa reduzida, ω_{TO} é a frequência do modo TO, e_T é a carga efetiva e \mathbf{E} é o campo elétrico da luz incidente. Substituindo a solução do tipo onda plana $x = x_0 e^{i\omega t}$ em 3.9 encontramos,

$$x = \frac{e_T\mathbf{E}}{\mu(\omega_{TO}^2 - \omega^2) + i\gamma_{TO}\omega\mu} \quad (3.10)$$

então, a polarização do meio pode ser dada por

$$P = \frac{e_T^2\mathbf{E}N/V}{\mu(\omega_{TO}^2 - \omega^2) + i\gamma_{TO}\omega\mu} = \varepsilon_0\chi\mathbf{E}, \quad (3.11)$$

onde N/V é o número de osciladores por unidade de volume e χ suscetibilidade elétrica do meio. A suscetibilidade pode ser separada nas contribuições eletrônica e iônica tendo a sua dependência com a constante dielétrica dada por

$$\varepsilon = 1 + \chi_{elet} + \chi_{ion}. \quad (3.12)$$

Os dois primeiros termos da equação 3.12 dão a constante dielétrica a altas frequências, é então usual escrevê-la como

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty + \chi_{ion}. \quad (3.13)$$

Da equação 3.11 obtemos o termo χ_{ion} para um único oscilador. Podemos reescrever 3.13 como

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon\omega_{TO}^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2 + i\gamma_{TO}\omega}, \quad (3.14)$$

onde $\Delta\varepsilon$ é a força do oscilador dada por

$$\Delta\varepsilon = \frac{e_T^2 N}{\varepsilon_0 \mu V \omega_{TO}^2}. \quad (3.15)$$

Deduzimos então, partes real e imaginária de ε dadas em 3.5 como

$$\varepsilon'(w) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon\omega_{TO}^2 (\omega_{TO}^2 - \omega^2)}{(\omega_{TO}^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2} \quad (3.16)$$

$$\varepsilon''(w) = \frac{\Delta\varepsilon\omega_{TO}^2 \gamma\omega}{(\omega_{TO}^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2}. \quad (3.17)$$

A função dielétrica dada por 3.14 possui zeros e pólos para os seguintes valores de ω :

$$\varepsilon(\omega) = 0 \Rightarrow \omega = \frac{i\gamma}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\Delta\varepsilon\omega_{TO}^2}{\varepsilon_\infty} + \omega_{TO}^2\right) - \frac{\gamma^2}{4}} \quad (3.18)$$

$$\varepsilon(\omega) = \infty \Rightarrow \omega = \frac{i\gamma}{2} \pm \sqrt{\omega_{TO}^2 - \frac{\gamma^2}{4}}, \quad (3.19)$$

onde o termo entre parênteses dentro da raiz na equação 3.18 dá o quadrado da frequência do modo longitudinal ótico, isto é,

$$\omega_{LO} = \sqrt{\frac{\Delta\varepsilon\omega_{TO}^2}{\varepsilon_\infty} + \omega_{TO}^2}. \quad (3.20)$$

Então, a partir da equação 3.14, desprezando-se o amortecimento, podemos obter as frequências dos modos transversal ótico (TO) e longitudinal ótico (LO). Levando a igualdade

$\Delta\varepsilon = \varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$ à equação 3.20, obtemos a importante relação de Lyddane-Sachs-Teller:

$$\frac{\omega_{LO}^2}{\omega_{TO}^2} = \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty}. \quad (3.21)$$

Como $\varepsilon_0 > \varepsilon_\infty$, ω_{LO} será sempre maior que ω_{TO} . A figura 3.1 mostra a dependência, com a frequência ω , da reflectância e de algumas funções óticas. Podemos ver que no intervalo entre as frequências transversal ótica TO e longitudinal ótica LO, ε' é negativo e o índice de refração só possui a parte imaginária. Conseqüentemente, neste intervalo a reflectância é igual a um. É importante ressaltar também que a parte imaginária da constante dielétrica $\varepsilon''(\omega)$ e parte imaginária do inverso da constante dielétrica $\eta''(\omega)$ têm picos em $\omega = \omega_{TO}$ e $\omega = \omega_{LO}$, respectivamente. Essas funções óticas podem ser obtidas com a ajuda das relações matemáticas de Kramers-Krönig KK. Com estas relações podemos encontrar, por exemplo, a parte imaginária de uma função $\text{Im } R(\omega)$ se conhecemos sua parte real $\text{Re } R(\omega)$. A reflectância medida experimentalmente pode ser escrita como

$$R(\omega) = |r(\omega)e^{i\theta(\omega)}|^2. \quad (3.22)$$

Da equação 3.1 temos

$$r(\omega)e^{i\theta(\omega)} = \frac{n + ik - 1}{n + ik + 1}, \quad (3.23)$$

onde $r(\omega)$ é módulo do coeficiente de reflexão e $\theta(\omega)$ é a diferença de fase entre o campo elétrico da luz refletida e o da luz incidente. Se conhecemos $R(\omega)$, encontramos $\theta(\omega)$ pela relação KK de acordo com

$$\theta(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\log R(\omega t)^{1/2}}{\omega t^2 - \omega^2} d\omega t, \quad (3.24)$$

onde P representa a parte principal da integral. Assim, medindo a reflectância $R(\omega)$ podemos, a partir das relações de Kramers-Krönig, obter $\theta(\omega)$ e então, encontrar as partes real n e imaginária k do índice de refração como funções da reflectância R e de θ . Tendo o índice de refração encontramos ε a partir da equação 3.5. Em 3.14, para considerar a

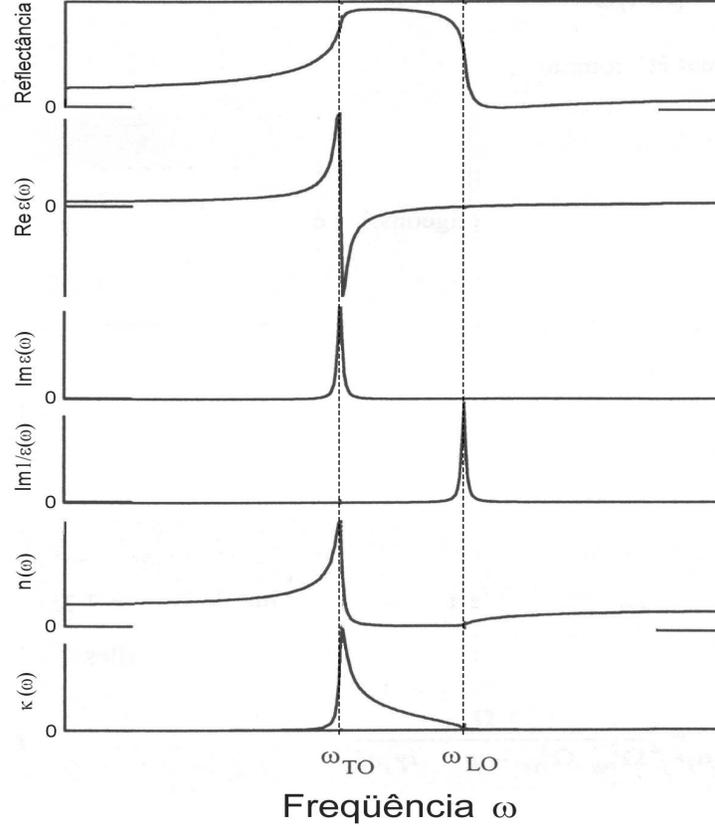


Figura 3.1: Partes real $\text{Re}\epsilon(\omega)$ e imaginária $\text{Im}\epsilon(\omega)$ da constante dielétrica, parte imaginária do inverso da constante dielétrica $\text{Im}1/\epsilon(\omega)$ e partes real $n(\omega)$ e imaginária $\kappa(\omega)$ do índice de refração.

contribuição de vários osciladores basta fazermos a soma sobre a contribuição de cada um deles, o que leva a

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_j \frac{\Delta\epsilon_j \omega_{TOj}^2}{\omega_{TOj}^2 - \omega^2 + i\gamma_{TOj}\omega}. \quad (3.25)$$

Quando $\omega = 0$ a equação 3.25 nos mostra que $\epsilon(0)$ é dada por

$$\epsilon_0 = \epsilon_\infty + \sum_j \Delta\epsilon_j. \quad (3.26)$$

O modelo de quatro parâmetros da função dielétrica, diferentemente daquele representado pela equação 3.14 e por sua generalização 3.25, considera amortecimentos γ diferentes para os modos TO e LO. A forma da função dielétrica neste modelo é dada por Gervais

e Echegut [47] como

$$\epsilon(w) = \epsilon_\infty \prod_j \frac{w_{jLO}^2 - w^2 + iw\gamma_{jLO}}{w_{jTO}^2 - w^2 + iw\gamma_{jTO}}, \quad (3.27)$$

onde w_{jTO} e w_{jLO} são as freqüências dos j -ésimos modos transversal e longitudinal, γ_{jTO} e γ_{jLO} sendo os fatores de amortecimento correspondentes. Quando γ_{LO} e γ_{TO} são iguais a equação 3.27 se reduz à forma 3.14. A força, $\Delta\epsilon_j$, do j -ésimo modo é calculada a partir da equação

$$\Delta\epsilon_j = \frac{\epsilon_\infty}{w_{jTO}^2} \times \frac{\prod_k w_{kLO}^2 - w_{jTO}^2}{\prod_{k \neq j} w_{kTO}^2 - w_{jTO}^2}. \quad (3.28)$$

Obtivemos os espectros de reflectância no infravermelho utilizando um espectrômetro infravermelho por transformada de Fourier Bomem DA8, veja figura 3.2. Basicamente, este espectrômetro é composto pela fonte da radiação, por um interferômetro de Michelson (contendo o divisor de feixe) e pelo detector. A luz proveniente da fonte chega ao Michelson onde é dividida em duas partes iguais, cada uma delas sendo direcionada a um braço do interferômetro (um móvel e outro fixo), elas são então, refletidas de volta para o divisor de feixes onde se recombinam formando um feixe de saída. O feixe formado é direcionado para a amostra e a luz refletida por ela é finalmente detectada. Para as medidas no infravermelho médio, utilizamos uma fonte de SiC (Globar), um divisor de feixes de KBr e um detector de HgCdTe (MCT) refrigerado a nitrogênio líquido e no distante, uma fonte de Hg, o divisor Hiperspliter (mylar de $6\mu\text{m}$ revestido com película metálica) e um detector do tipo bolômetro de Si refrigerado a HE líquido. Para focalizarmos o feixe na amostra, utilizamos um acessório de reflectância especular Harrick, com ângulo externo fixo de $11,5^\circ$. A polarização da luz foi realizada por polarizador de ZnSe (infravermelho médio) ou de polietileno (infravermelho distante). Esta técnica de espectroscopia infravermelha por transformada de Fourier (FTIR) não é dispersiva. A

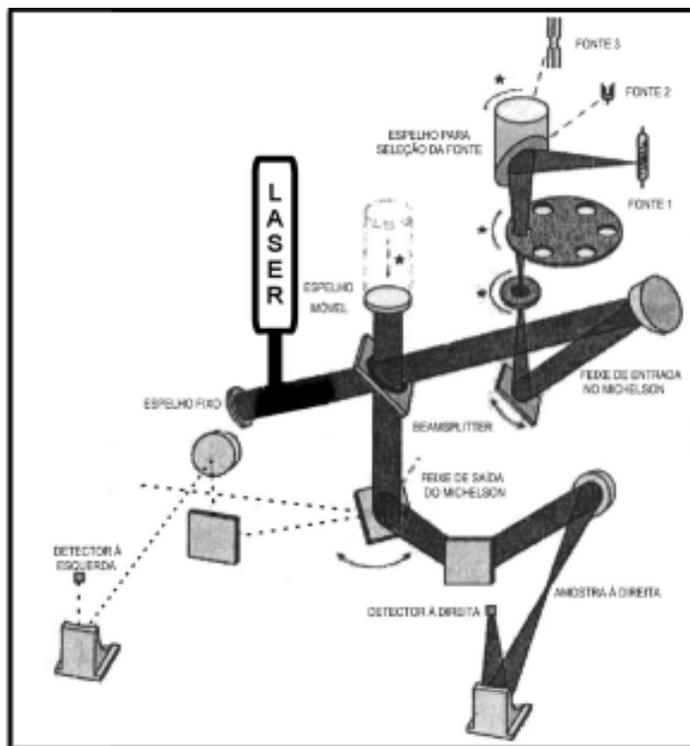


Figura 3.2: Esquema óptico do espectrômetro Bomem DA8.

intensidade do feixe de saída é modulada de acordo com o distanciamento do espelho móvel e as frequências contidas na radiação incidente. A separação das frequências é feita com um cálculo computacional de transformada de Fourier. Detalhes do cálculo envolvido na espectroscopia por transformada de Fourier podem ser encontrados na referência [48].

3.3 Espectroscopia Raman

O espalhamento inelástico de luz foi confirmado experimentalmente por C. V. Raman em 1928. Este último, observou que o espectro da luz espalhada por uma amostra, continha além da banda da frequência da luz incidente (espalhamento elástico), outras bandas dispostas, aos pares, simetricamente ao redor desta (espalhamento inelástico). O espalhamento inelástico de luz por vibrações moleculares e vibrações em cristais recebe o nome de espalhamento Raman.

Em um experimento de espalhamento Raman, ao se incidir luz polarizada em um cristal, a interação de um fóton de energia $\hbar\omega_i$ com a rede cristalina provocará a criação ou destruição de um fônon de frequência ω_k . O fóton espalhado terá energia $\hbar\omega_S$ ($\hbar\omega_S < \hbar\omega_i$) se houver a criação de um fônon e energia $\hbar\omega_{aS}$ ($\hbar\omega_{aS} > \hbar\omega_i$) se houver a destruição. Então, no efeito Raman há duas possibilidades, ou o fóton espalhado possui uma energia menor que a do fóton incidente ou possui uma energia maior. Estes processos são denominados espalhamento Stokes e anti-Stokes respectivamente. A energia do fóton espalhado é dada pela equação

$$\hbar\omega = \hbar\omega_i \mp \hbar\omega_k, \quad (3.29)$$

onde ω é a frequência do fóton espalhado.

Ao se incidir luz de frequência ω_i sobre um cristal, há o aparecimento de uma polarização \mathbf{P} induzida no meio, que classicamente pode ser escrita como

$$\mathbf{P} = \alpha \mathbf{E}, \quad (3.30)$$

onde α é a polarizabilidade do meio e \mathbf{E} o campo elétrico da luz incidente. Sendo a polarizabilidade função das posições instantâneas dos átomos da rede cristalina, podemos escrevê-la como a expansão

$$\alpha = \alpha_0 + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k + \frac{1}{2} \sum_{kk'} \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial Q_k \partial Q_{k'}} \right)_0 Q_k Q_{k'} + \dots \quad (3.31)$$

Sendo as coordenadas normais dos fônons dadas por

$$Q(\mathbf{r}, t) = Q_{k0} \cos(\mathbf{q}\mathbf{r} - \omega_k t) \quad (3.32)$$

e o campo elétrico da luz incidente dado por

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos(\mathbf{K}\mathbf{r} - \omega_i t), \quad (3.33)$$

podemos reescrever \mathbf{P} como

$$\begin{aligned} \mathbf{P} = & \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos(\mathbf{K}\mathbf{r} - \omega_I t) + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 \mathbf{E}_0 Q_{k0} \\ & \times \frac{1}{2} \{ \cos[(\mathbf{K} - \mathbf{q})\mathbf{r} - (\omega_i - \omega_k)t] + \cos[(\mathbf{K} + \mathbf{q})\mathbf{r} - (\omega_i + \omega_k)t] \}. \end{aligned} \quad (3.34)$$

O primeiro termo da equação 3.34 corresponde ao espalhamento elástico (espalhamento Rayleigh). O segundo termo evidencia o aparecimento de componentes de luz espalhada com frequências diferentes da frequência da luz incidente. A luz espalhada com frequência $(\omega_i - \omega_k)$ e vetor de onda igual a $(\mathbf{K} - \mathbf{q})$ é a componente Stokes e a de frequência $(\omega_i + \omega_k)$ e vetor de onda $(\mathbf{K} + \mathbf{q})$ é a componente anti-Stokes; ambas correspondem ao espalhamento inelástico. Pela equação 3.34 vemos que é necessário que haja variação da polarizabilidade do meio devido a alguma vibração normal, para que aconteça o espalhamento inelástico. A componente Stokes refere-se à transição do meio para um estado vibracional superior e a anti-Stokes à um abaixamento do estado vibracional do meio.

A intensidade da luz espalhada numa determinada direção é proporcional à denominada eficiência de espalhamento. Isto é,

$$I \propto |\mathbf{e}_i \alpha^k \mathbf{e}_e|^2, \quad (3.35)$$

onde \mathbf{e}_i e \mathbf{e}_e são as direções dos campos elétricos da luz incidente e da luz espalhada, respectivamente e α^k é o tensor polarizabilidade (Tensor Raman) do meio. Para um meio cristalino, a forma deste tensor depende da classe cristalográfica à qual pertence o cristal e das simetrias dos fônons ativos nela [45]. As direções de polarização e de propagação da luz incidente e espalhada, especificam a geometria de espalhamento num experimento Raman. Então, como mostra a equação 3.35, dependendo da forma do tensor Raman e da geometria de espalhamento, um certo fônon poderá não ser ativo em um cristal.

Isto evidencia a existência de regras de seleção para a luz espalhada, consequência da simetria do cristal em estudo [45, 49]. A notação usada para especificar uma medida de espalhamento Raman é a notação proposta por Porto [17], que descreve a geometria de espalhamento como $\vec{k}_1(\vec{x}_1 \vec{x}_2) \vec{k}_2$, indicando que a luz incidente se propaga na direção \vec{k}_1 sendo polarizada na direção \vec{x}_1 e a luz espalhada se propaga na direção \vec{k}_2 , por sua vez polarizada na direção \vec{x}_2 . Com o conhecimento do grupo espacial da estrutura de um cristal, do número de fórmulas moleculares na célula unitária e dos sítios cristográficos ocupados (posições de Wyckoff) podemos, usando a análise do grupo fator de Rousseau *et al.* [16], encontrar a representação redutível dos fônons ativos em Raman nesta estrutura, e sua decomposição nas representações irredutíveis do cristal (ou molécula).

O tratamento quântico da espectroscopia Raman leva aos mesmos resultados no que se refere às posições e lugares das linhas. No entanto, devido à maior população de fônons de baixa energia, seguindo a estatística de Bose-Einstein, os resultados clássico e quântico relativos às intensidades das linhas Stokes só são coincidentes a 0K. Para as linhas anti-Stokes a situação é ainda mais drástica, os resultados quânticos levam ao progressivo anulamento destas linha em baixas temperaturas, pois a população de fônons térmicos tende a desaparecer[50]. Ao se fazer o tratamento quântico, o efeito Raman é considerado como devido aos choques inelásticos entre fótons e fônons com conservação de momento e energias. Encontrando-se os mesmos resultados para os w_k (Stokes e anti-Stokes) e se pode interpretar as larguras de linha (γ_k) como o recíproco do tempo de fônon se propagando na rede. Para se corrigir as intensidades frente às diferentes populações de fônons de diferentes energias (e portanto obter-se um espectro relativamente normalizado) o espectro experimental deve ser dividido por $\{1 + [\exp(\hbar\omega/kT) - 1]^{-1}\}$ conhecido como fator de Bose-Einstein. Outro efeito útil e interessante com a razão de intensidades entre as

linhas Stokes e anti-Stokes. Enquanto o resultado clássico diz que estas seriam idênticas, o resultado quântico diz que as primeiras são sempre maiores que as segundas de acordo com $I_S(\omega_k)/I_aS(\omega_k) = \exp(\hbar\omega_k/kT)$.

Para obtenção dos espectros Raman, utilizamos um espectrômetro triplo Jobin-Yvon T64000. Este espectrômetro é composto de três estágios, veja figura 3.3. No primeiro

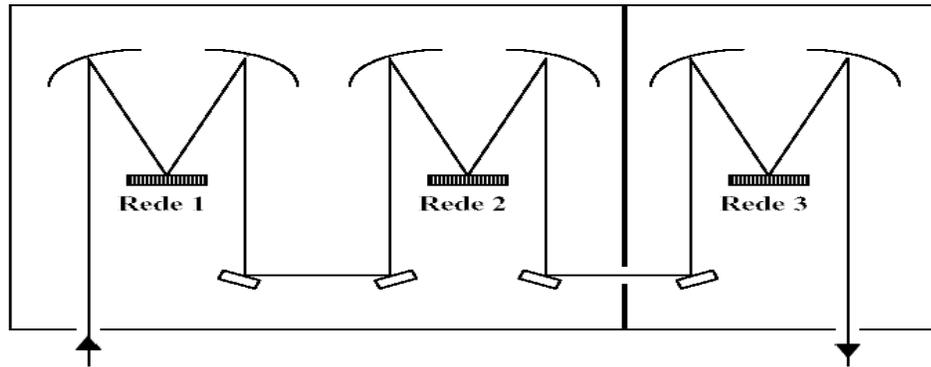


Figura 3.3: Esquema óptico do espectrômetro Jobin-Yvon T64000.

estágio uma grade de difração, grade 1, dispersa a luz e uma fenda seleciona uma banda espectral. Esta ao chegar ao segundo estágio é recombinada por uma segunda grade e finalmente chega ao terceiro estágio, contendo apenas os comprimentos de onda da banda anteriormente selecionada, onde é novamente dispersa pela grade 3 e detectada por uma câmera do tipo CCD refrigerada com nitrogênio líquido. Os dois primeiros estágios formam o pré-monocromador e funcionam como um filtro, passa banda, cortando a parte da luz que não interessa, sobretudo a forte linha de espalhamento elástico. O sistema é composto também por um microscópio Olympus BX41 que focaliza a luz incidente no cristal e encaminha a luz espalhada à entrada do espectrômetro. As três grades de difração são de 1800 linhas/mm, quadradas com 10cm de lado, totalizando 180000 linhas. O

número de linhas, a distância focal após o primeiro estágio, a abertura da fenda na entrada deste, o número de *pixels* por centímetro na CCD e o comprimento de onda definem a resolução espectral instrumental, tipicamente entre 2 e 3 cm^{-1} . Em nossos experimentos utilizamos como fonte excitadora diferentes linha de *laser* de argônio (modelo Spectra Physics).

3.4 Crescimento, Orientação e Preparação das Amostras

O fluoreto de ítrio sofre uma transição de fase estrutural destrutiva a 1077°C , entre uma simetria trigonal de alta temperatura ($\alpha\text{-YF}_3$) e uma estrutura de simetria ortorrômbica de baixa temperatura ($\beta\text{-YF}_3$), o que impede o crescimento de monocristais diretamente nesta última fase a partir da fase líquida do YF_3 . O diagrama de fases do sistema LiF-YF_3 mostrado na figura 3.4 sugere, entretanto, que YF_3 cristalino poderia ser crescido de uma fase líquida, com uma composição de $0,8\text{YF}_3 + 0,2\text{LiF}$. Utilizando esta composição, Jean-Yves Gesland, da Universidade de Le Mans/França cresceu, pela técnica Czochralski, YF_3 monocristalino bem como monocristais de uma série de trifluoretos de lantanídeos, que possuam diagramas de fases similares. Para estes, a proporção de LiF variou de 20 à 40%, utilizando-se o mínimo necessário de LiF para que se encontrassem fora da zona de cristalização do $\alpha\text{-YF}_3$ [8, 12]. Todos os cristais foram crescidos na direção perpendicular ao plano de clivagem ac , isto é, na direção ortorrômbica b , que se revela aquela de maior velocidade de crescimento (detalhes sobre a estrutura dos cristais podem ser vistos no capítulo 2).

Todos os cristais da família dos trifluoretos, estudados neste trabalho, LnF_3 ($\text{Ln}=\text{Tb, Dy, Er, Yb e Lu}$) e YF_3 , são ortorrômbicos. Para orientá-los, usamos o fato deles possuírem um plano de clivagem e serem biaxiais. Para isto, utilizamos um microscópio com dois polarizadores cruzados (condição de extinção total da luz), distanciados 10 cm um do outro e posicionados entre uma fonte de luz branca e a objetiva. Inserimos entre os dois polarizadores uma amostra previamente clivada e com o plano ac paralelo a eles. Inicialmente, isso causava a passagem da luz através dos dois polarizadores, mas ao girarmos a amostra em torno de seu eixo b , voltávamos à condição de extinção total da

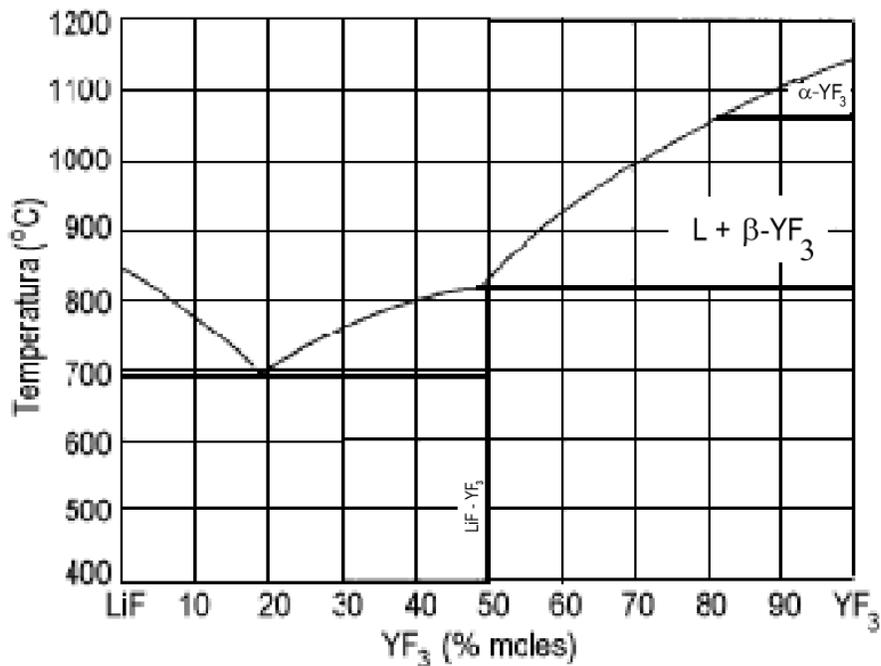


Figura 3.4: Diagrama de fases do sistema Li-YF₃ [51].

luz em dois momentos. Então, tínhamos a certeza de termos encontrado os eixos a e c da amostra. Finalmente, a amostra era marcada, na direção do eixo de um dos polarizadores. Este procedimento foi aplicado a todos os trifluoretos.

Os cristais tetrafluoretos de sódio e lantanídeos NaLnF₄ (Ln= La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu e Gd) foram crescidos também por Jean-Yves Gesland, pela primeira vez, pela técnica Czochralski, por um processo parecido com o utilizado na obtenção dos trifluoretos, porém mais complexo. Os diagramas de fases desta família também apresentam ponto de fusão incongruente. Entretanto, possuem uma região com uma fase líquida e outra sólida (L + NaLnF₄) bem mais estreita que aquela (L + LnF₃) presente nos diagramas dos trifluoretos. Os cristais NaLnF₄ não apresentam planos de clivagem. Então, para orientá-los, inicialmente foram cortados perpendicularmente à direção de crescimento, com a finalidade de encontrarmos o plano preferencial no qual se deu este crescimento. Em todas as amostras, assim cortadas, foi tentada a técnica de orientação com os polarizadores, na

esperança de que alguns dos cristais tivesse simetria ortorrômbica. Infelizmente, não foi possível orientá-las dessa maneira. Então, elas passaram a ser orientadas utilizando-se fotos de Laue. Em todas as amostras, a primeira foto foi feita na face obtida com o corte feito inicialmente. As fotos posteriores foram feitas em regiões da amostra perpendiculares à esta face. Para a orientação das amostras diante do feixe de raio X (RX), foi projetado e executado um goniômetro e para se obter os planos encontrados com as fotos de Laue, foi projetada uma "mini politriz". Em média, foram tiradas seis fotos de Laue de cada cristal, para a orientação e confirmação dos três planos obtidos. Para esta confirmação, eventualmente, foram feitos também difratogramas RX das faces. Todas as faces obtidas de todos os cristais foram polidas para que se pudesse fazer as medidas de Raman e Infravermelho. Para este polimento, foram usadas lixas com as granulações 800, 1000, 1200 e 1500 e pasta diamantada de $1\mu\text{m}$ e $1/4\mu\text{m}$.

Capítulo 4

Espectroscopia vibracional de cristais com estrutura β -YF₃

4.1 Introdução

Neste capítulo serão apresentados estudos feitos pelas técnicas de espalhamento Raman e reflectância no infravermelho (FTIR), descritas no capítulo 3, a temperatura ambiente, dos cristais YF₃ e LnF₃ (Ln = Tb, Dy, Er, Yb e Lu). A essa temperatura estes cristais apresentam estrutura do tipo β -YF₃ com simetria ortorrômbica e grupo de espaço Pnma (D_{2h}^{16}). Pelo cálculo de teoria de grupos (vide capítulo 2) são esperados 24 modos vibracionais ativos em Raman ($7A_g + 5B_{1g} + 7B_{2g} + 5B_{3g}$) e 16 modos ativos no infravermelho ($6B_{3u} + 4B_{2u} + 6B_{1u}$). Todas as amostras utilizadas têm dimensões de aproximadamente 3x3x3mm, cortadas a partir de cristais crescidos pela técnica Czochralski e preparadas com qualidade óptica (detalhes no capítulo 3).

4.2 Espectroscopia Raman dos Cristais YF_3 e LnF_3

Usando o método de retro-espalhamento obtivemos os espectros Raman para os trifluoretos de lantanídeos e de ítrio com estrutura $\beta\text{-YF}_3$. A equação 3.35 do capítulo 3 mostra a necessidade de uma escolha adequada da geometria de espalhamento para se obter cada simetria de modo prevista. Os tensores polarizabilidade dos modos ativos em Raman estão mostrados abaixo (para o grupo de ponto D_{2h}).

$$A_g \begin{pmatrix} a & . & . \\ . & b & . \\ . & . & c \end{pmatrix} , \quad B_{1g} \begin{pmatrix} . & d & . \\ d & . & . \\ . & . & . \end{pmatrix} ,$$

$$B_{2g} \begin{pmatrix} . & . & e \\ . & . & . \\ e & . & . \end{pmatrix} \quad e \quad B_{3g} \begin{pmatrix} . & . & . \\ . & . & f \\ . & f & . \end{pmatrix}$$

Então, os modos do tipo A_g são observados nas polarizações paralelas $k_1(aa)k_2$, $k_1(bb)k_2$ and $k_1(cc)k_2$ e os modos do tipo B_{1g} , B_{2g} e B_{3g} nas cruzadas $k_1(ab)k_2$, $k_1(ac)k_2$ e $k_1(bc)k_2$ respectivamente, não importando as direções de propagação da luz incidente k_1 e da luz espalhada detectada k_2 (característica de materiais centro-simétricos). Sendo assim, foi necessário obter espectros Raman em cada uma dessas seis diferentes geometrias de espalhamento para a obtenção de todos os modos presentes na representação irreduzível dos modos ativos em Raman, Γ_R . Para isso, utilizamos um espectrômetro Jobin-Yvon T64000. Este espectrômetro é composto de três estágios veja figura 3.3 do capítulo 3. No primeiro uma grade de difração, grade 1, dispersa a luz e uma fenda seleciona uma banda

espectral; esta, ao chegar ao segundo estágio, é recombinada por uma segunda grade e finalmente chega ao terceiro estágio, contendo apenas os comprimentos de onda da região espectral anteriormente selecionada, onde é novamente dispersa pela grade 3 e detectada por uma câmera do tipo CCD. Os dois primeiros estágios funcionam como um filtro, cortando a parte do espectro que não interessa. Utilizamos parâmetros experimentais que proporcionaram espectros sem linhas adicionais, provenientes da luminescência de impurezas de outras terras raras presentes nos cristais [8]. Os parâmetros utilizados na obtenção dos espectros Raman de cada cristal estão descritos na tabela 4.1.

Tabela 4.1: Parâmetros experimentais utilizados na obtenção dos espectros Raman de cada monocristal, isto é, os comprimentos de onda utilizados em cada um deles, as potências de cada linha laser e as aberturas da fenda (slit), por onde entra a luz espalhada no primeiro estágio do espectrômetro.

	$\lambda(\text{nm})$	P(mW)	slit(μm)
YF ₃	514,50	230	200
TbF ₃	514,50	280	200
DyF ₃	488,10	200	300
ErF ₃	457,90	50	300
YbF ₃	488,10	190	200
LuF ₃	488,10	200	50

Nas figuras 4.1, 4.2 e 4.3 são mostrados todos os espectros, obtidos para os cristais, reunidos por polarizações. Algumas linhas pouco intensas são encontradas numa dada polarização, em apenas alguns cristais. Estas linhas são fugas de outras polarizações, consequência sobretudo de imprecisões experimentais na orientação das amostras. Elas são indicadas pelos símbolos \bullet , \blacktriangle , ∇ e \diamond quando se referem às fugas das polarizações A_g , B_{1g} , B_{2g} e B_{3g} respectivamente.

Na tabela 4.2 são mostradas as frequências e respectivas larguras dos modos Raman de todos os cristais LnF₃ estudados aqui e do YF₃. Podemos observar que a grande maioria dos modos previstos pela teoria de grupos foi observada em todos os trifluoretos.

Tabela 4.2: Designação dos modos ativos em Raman em cm^{-1} , obtidos para os cristais YF_3 e LnF_3 . Entre parênteses encontram-se as respectivas larguras dos modos em cm^{-1} . Na primeira linha estão os trifluoretos em ordem crescente de número atômico dos lantanídeos e do ítrio.

Modos	#	YF_3	TbF_3	DyF_3	ErF_3	YbF_3	LuF_3
A_g	1	118(8)	86(11)	86(9)	91(15)	93(8)	86(12)
	2	145(6)	107(7)	106(8)	108(10)	110(6)	111(6)
	3	171(9)	160(9)	164(11)	174(12)	178(12)	178(9)
	4	244(11)	241(12)	240(13)	244(12)	247(12)	246(9)
	5	351(14)	336(12)	341(12)	350(14)	363(14)	367(12)
	6	367(11)	360(13)	364(15)	375(16)	385(14)	385(17)
	7	444(21)	432(18)	439(19)	451(19)	455(27)	464(23)
B_{1g}	1	138(10)	125(7)	-	-	-	-
	2	221(10)	185(10)	187(10)	189(13)	191(12)	191(10)
	3	295(9)	274(9)	278(7)	285(12)	283(10)	280(10)
	4	367(11)	331(11)	337(15)	347(16)	356(24)	358(12)
	5	391(12)	381(17)	387(20)	396(19)	401(25)	398(19)
B_{2g}	1	120(9)	89(7)	88(11)	92(7)	89(10)	85(8)
	2	188(8)	196(12)	194(15)	191(15)	180(16)	169(11)
	3	-	207(8)	205(11)	210(11)	214(10)	210(10)
	4	350(9)	340(10)	344(11)	352(13)	355(13)	345(9)
	5	373(17)	354(13)	363(22)	-	-	355(16)
	6	514(27)	506(23)	510(25)	522(29)	530(26)	528(20)
B_{3g}	1	149(9)	-	-	-	-	-
	2	190(8)	166(8)	170(11)	174(15)	175(11)	175(8)
	3	262(9)	255(11)	262(14)	270(10)	278(18)	281(10)
	4	341(10)	333(9)	342(13)	348(9)	352(16)	351(8)
	5	-	-	-	-	427(15)	428(19)

Os modos de simetria B_{1g} e B_{3g} de mais baixa frequência, são exceções. O primeiro atribuído apenas para o cristal YF_3 e o TbF_3 e o último apenas para o YF_3 . Outras duas exceções são o quinto modo B_{3g} que foi atribuído somente para o YbF_3 e o LuF_3 e um dos sete B_{2g} previstos que não foi observado em nenhum dos trifluoretos. Os demais modos B_{2g} foram observados para o TbF_3 , DyF_3 e LuF_3 e apenas um deles não foi atribuído para os outros trifluoretos. Os espectros para o DyF_3 e LuF_3 não são relatados na literatura, estando condizentes com aqueles encontrados para os outros cristais da família e estes

com os resultados apresentados por Rotereau *et al.* [8] [12].

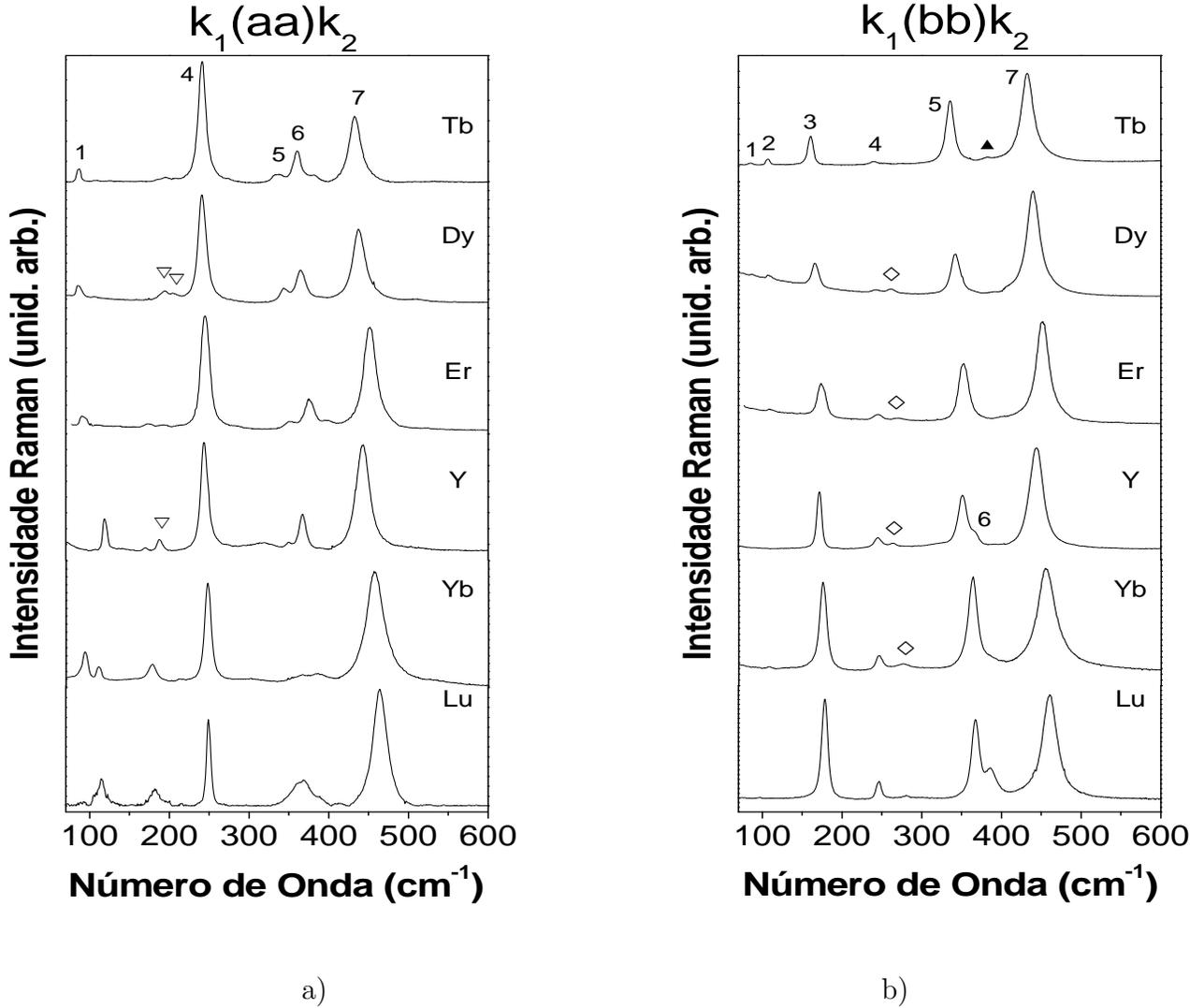


Figura 4.1: Espectros Raman dos cristais LnF_3 nas polarizações a) $k_1(aa)k_2$, b) $k_1(bb)k_2$. Os modos estão numerados de acordo com a designação apresentada na tabela 4.2. De cima para baixo, os cristais estão em ordem crescente de deformação elástica da célula ortorrômbica.

Sete modos A_g foram observados em cada cristal como foi previsto pela teoria de grupos. Observando os espectros referentes às polarizações paralelas figuras 4.1 a) e b) e 4.2 a), vemos que nenhum dos modos A_g se apresenta igualmente intenso nas três polarizações. Normalmente cada um dos modos é relativamente pouco intenso ou ausente em uma delas e mais intenso nas outras duas. Este comportamento também é observado

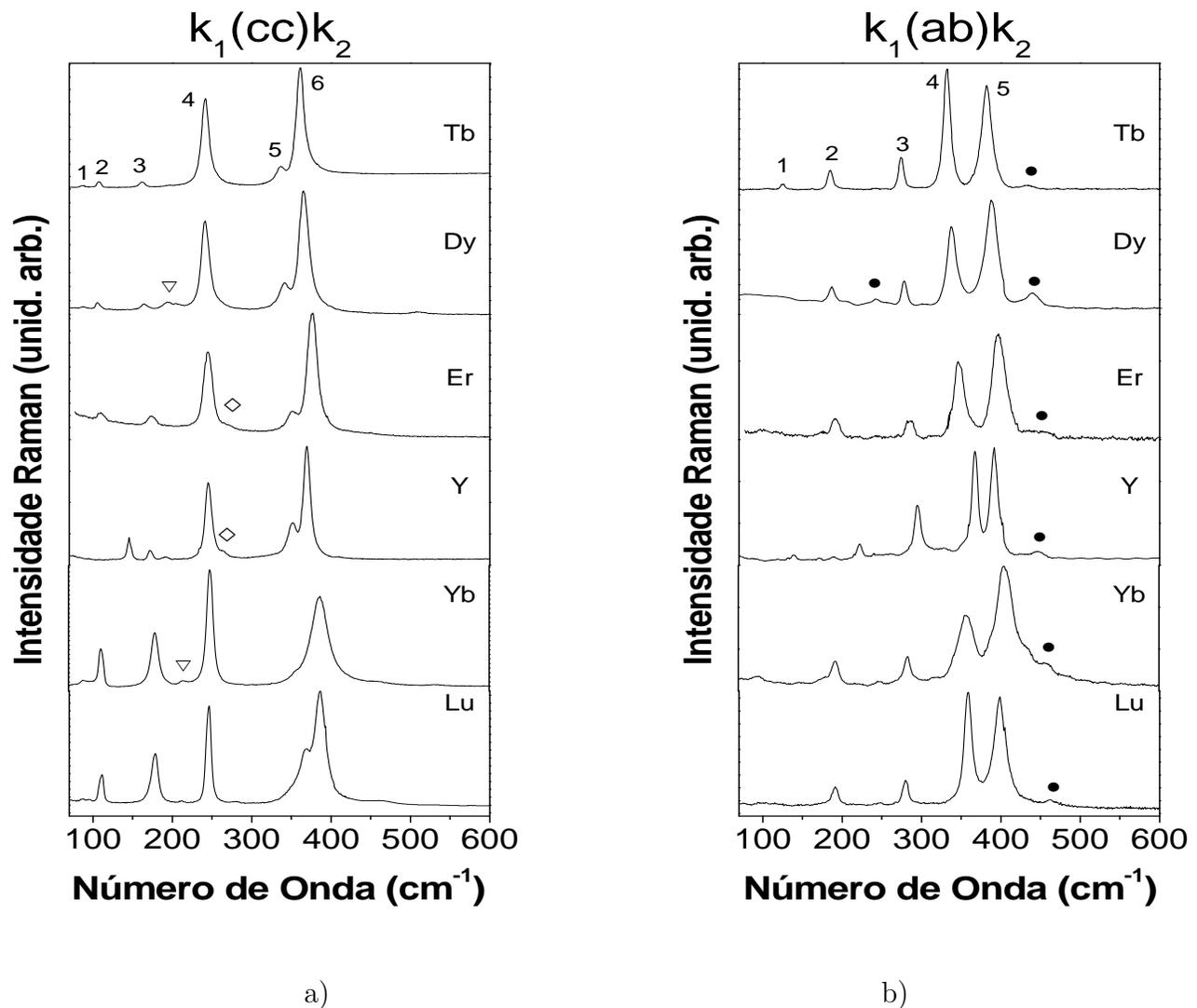


Figura 4.2: Espectros Raman dos cristais LnF_3 nas polarizações a) $k_1(cc)k_2$, a) $k_1(ab)k_2$. Os modos estão numerados de acordo com a designação apresentada na tabela 4.2. De cima para baixo, os cristais estão em ordem crescente de deformação elástica da célula ortorrômbica.

nos espectros das referências [8] e [12], que foram obtidos com a luz espalhada a 90° graus da luz incidente, para os trifluoretos de ítrio, térbio, érbio e itérbio. Então, ele é próprio do sistema $\beta\text{-YF}_3$ e ocorre independentemente do íon terra rara que compõe cada cristal, do comprimento de onda do laser incidente e da direção de propagação do fônon. Como exemplo, observe o modo A_g de mais alta frequência, intenso em (aa) e (bb) e ausente em (cc). Um comportamento semelhante é visto em cristais moleculares nos quais a simetria das moléculas impõe restrições às intensidades das linhas Raman totalmente

simétricas. Estas passam a depender da orientação de cada molécula no cristal [45]. Nessa família LnF_3 , o poliedro de coordenação do íon lantanídeo Ln, mostrado na figura 2.1 do capítulo 2, tem orientação bem definida, já que apresenta ao redor do íon Ln os três íons F_1 paralelos ao plano ac [31]. Isto torna perfeitamente compreensível as diferenças nos modos totalmente simétricos A_g quando observados em polarizações diferentes. Contudo o cálculo, pelo método empregado em cristais moleculares, das intensidades relativas das linhas Raman dos trifluoretos de lantanídeos torna-se bastante complicado e de difícil verificação experimental (pois não temos o espectro da molécula, isto é, dos poliedros isolados).

Há modos na tabela 4.2 que apresentam frequências mais altas no YF_3 do que nos trifluoretos de lantanídeos e outros modos cujas frequências aumentam com a diminuição do número atômico. Isto sugere uma dependência das frequências dos modos com o volume da célula unitária, que como pode ser visto na tabela 4.3, aumenta à medida que o número atômico diminui, acompanhando o aumento dos parâmetros a e b enquanto c diminui. Esta diminuição de volume implica numa proximidade maior dos íons e portanto, numa interação iônica maior, embora alguns ângulos de ligação também mudem devido ao comportamento diferente dos parâmetros de rede. O efeito dessa diminuição de volume no espectro Raman é similar ao comportamento com o abaixamento da temperatura, isto é, em temperaturas mais baixas os modos tendem a apresentar frequências maiores. Para estudarmos essa dependência dos modos com o volume da célula unitária, construímos o gráfico das frequências dos modos pelos volumes das células unitárias dos trifluoretos de lantanídeos e de ítrio. Isto nos permitiu fazer uma análise relacionando essa dependência com a contribuição dos íons Ln^{+3} , Y^{+3} e F^{-1} , para cada modo encontrado.

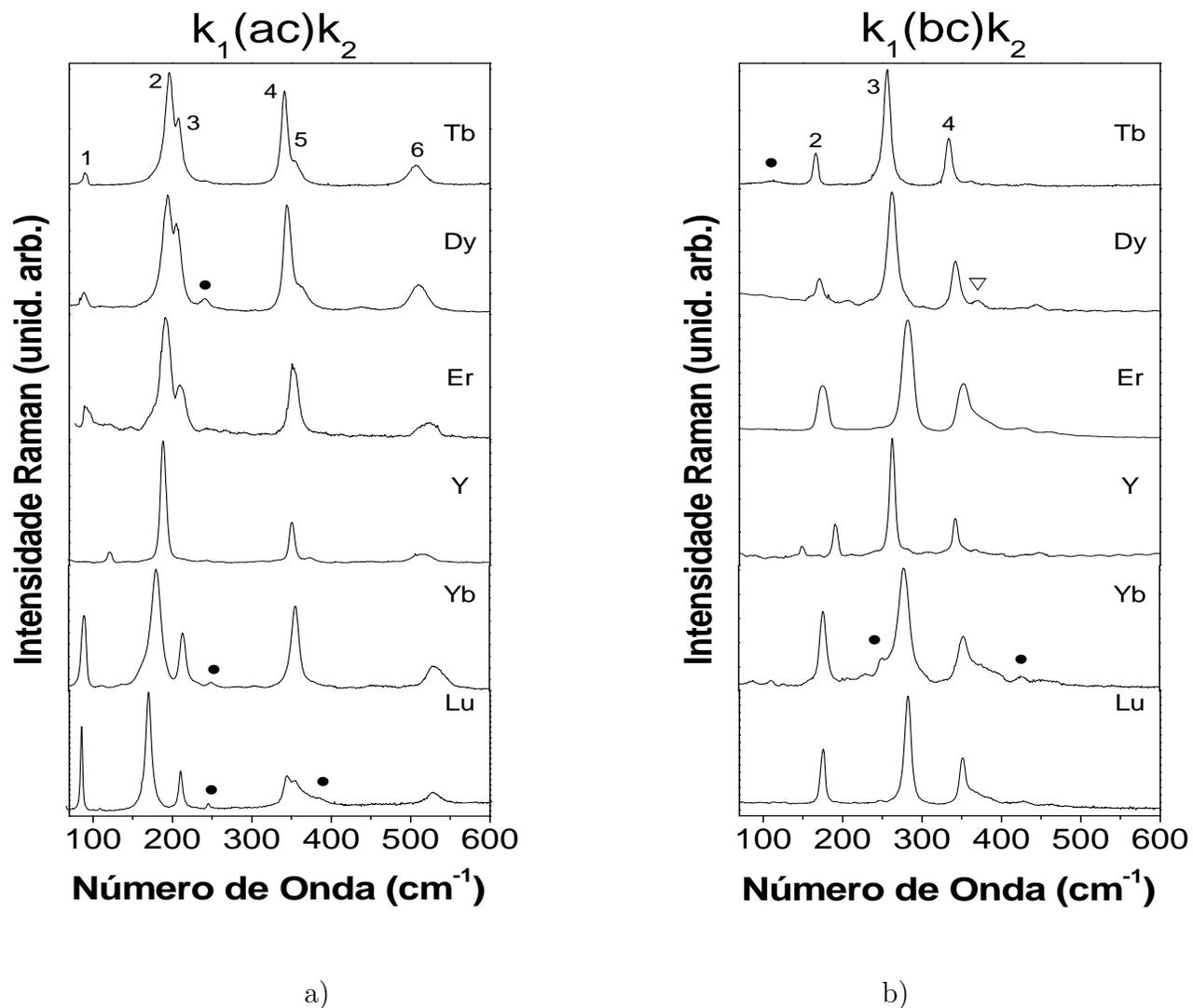


Figura 4.3: Espectros Raman dos cristais LnF_3 nas polarizações a) $k_1(ac)k_2$, b) $k_1(bc)k_2$. Os modos estão numerados de acordo com a designação apresentada na tabela 4.2. De cima para baixo, os cristais estão em ordem crescente de deformação elástica da célula ortorrômbica.

Na figura 4.4 mostramos a variação das frequências dos modos (em cm^{-1}) com os volumes das células unitárias em (\AA^3). Em frente às curvas existem números que correspondem àqueles da segunda coluna da tabela 4.2. Os símbolos \bullet , \blacktriangle , ∇ e \diamond se referem aos modos com simetrias A_g , B_{1g} , B_{2g} e B_{3g} , respectivamente. As curvas encontradas podem ser separadas em dois grupos. Em um deles, grupo 1 figura 4.4a, as frequências dos modos diminuem com a aumento do volume da célula unitária. Este comportamento mostra que os modos desse grupo têm uma dependência maior dos movimentos dos íons

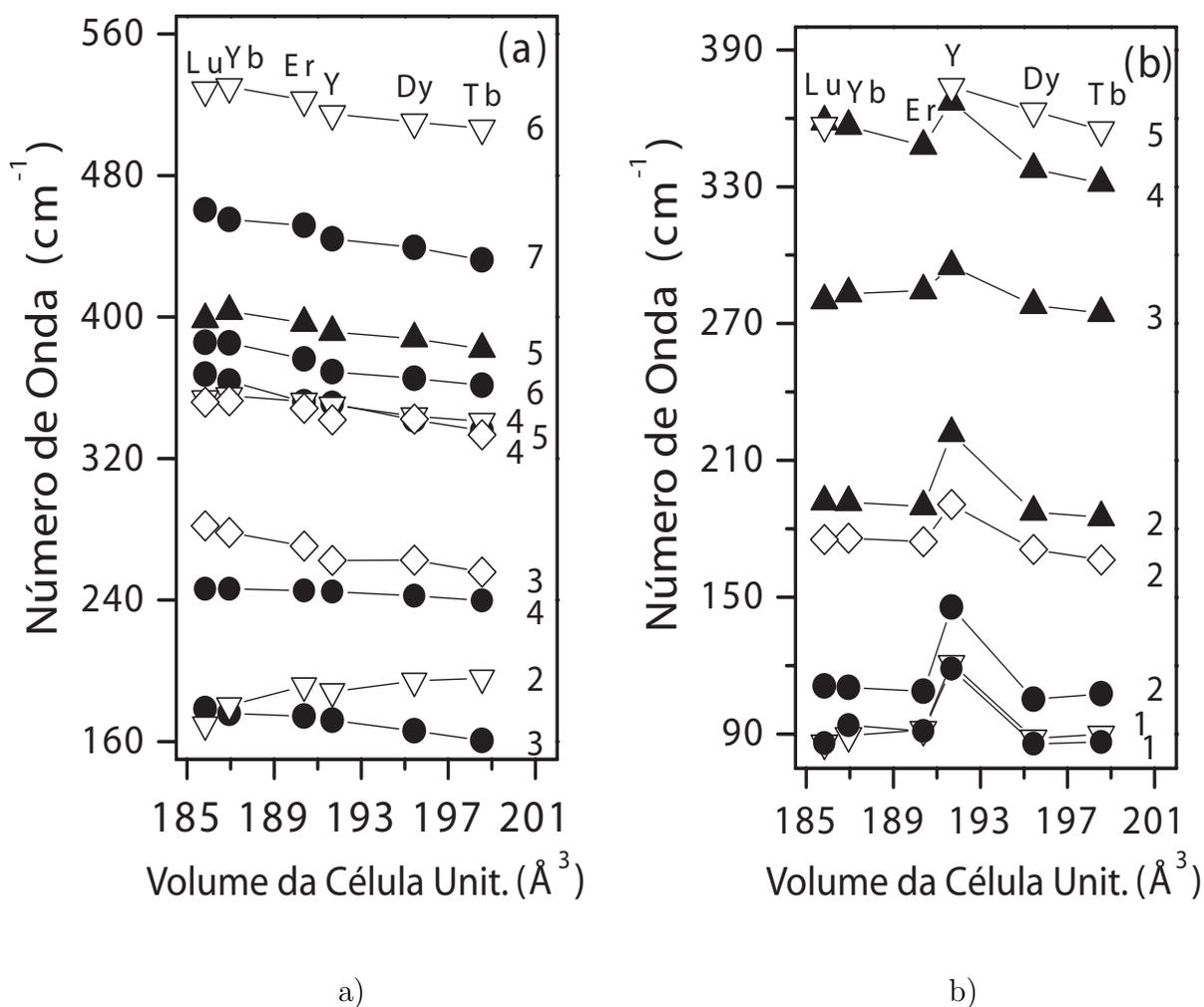


Figura 4.4: Variação dos modos vibracionais com o volume da célula unitária - a) Grupo1 e b) Grupo2.

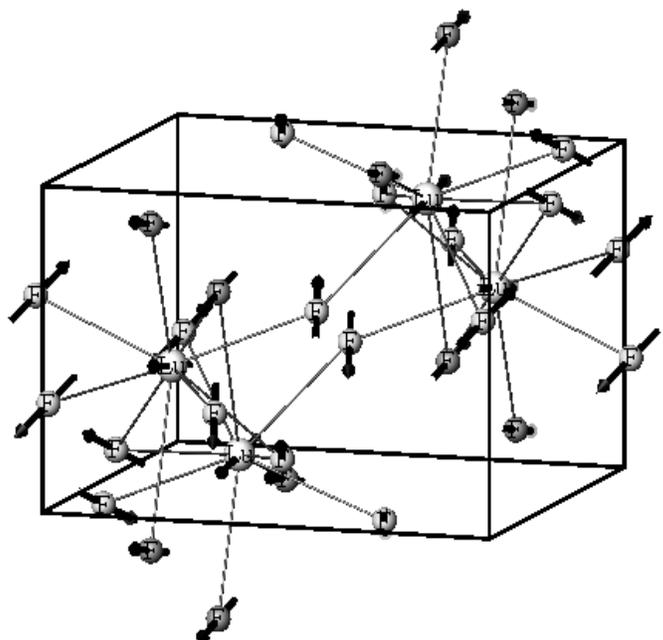
F^{-1} . De outra forma, se esses modos fossem mais influenciados pelos movimentos dos íons Ln^{+3} , as frequências aumentariam com o volume, já que a massa dos Ln^{+3} diminui, como mostra a tabela 4.3. Além disto, as frequências dos modos medidos no YF_3 seriam bem mais altas, pois a massa do Y^{+3} é menor do que as dos Ln^{+3} . A exceção desse grupo 1 é o modo B_{2g} #2 que apresenta um comportamento oposto aos dos outros modos. Entretanto, a frequência deste modo quando medida no YF_3 não apresenta um valor superior aos encontrados para os LnF_3 . Uma maneira de explicar esse comportamento anômalo, é analisando os movimentos de todos os íons associados a esse modo. Usando o operador projeção, verificamos que esses movimentos acontecem preferencialmente ao

Tabela 4.3: Raios iônicos, em ordem crescente, dos Ln^{3+} e Y^{3+} para uma coordenação igual a nove nos cristais com estrutura tipo $\beta\text{-YF}_3$ [52]. São mostrados também os números atômicos, os parâmetros de rede (base de dados JCPDS-ICDD), volume das células unitárias e distorção elástica ortorrômbica dos LnF_3 e do YF_3 .

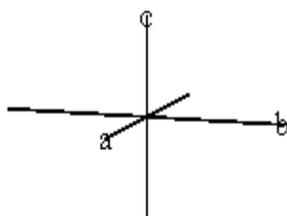
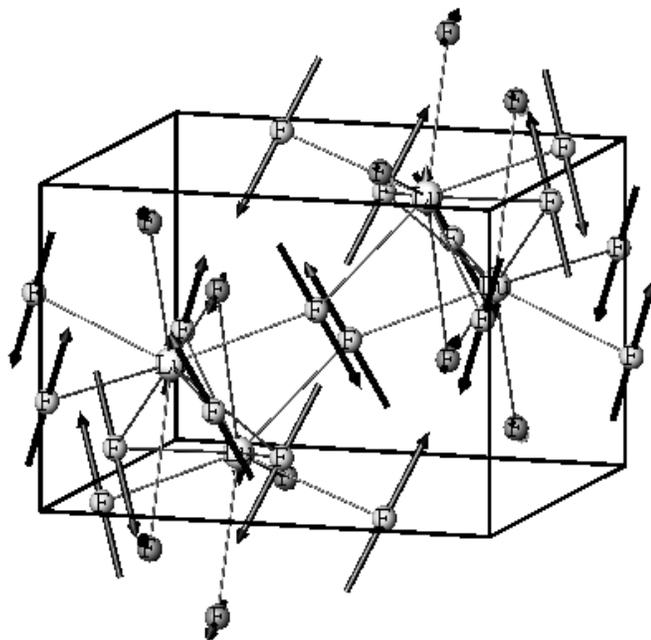
Ion Lantanídeo	Lu^{3+}	Yb^{3+}	Er^{3+}	Y^{3+}	Dy^{3+}	Tb^{3+}
Raio Iônico (Å)	1.032	1.042	1.062	1.075	1.083	1.095
Número Atômico	71	70	68	39	66	65
a (Å)	6.151	6.216	6.349	6.365	6.458	6.508
b (Å)	6.761	6.786	6.843	6.857	6.908	6.948
c (Å)	4.469	4.432	4.382	4.392	4.381	4.391
V (Å ³)	185.83	186.94	190.38	191.67	195.44	198.54
ϵ (graus)	6.022	5.506	4.623	4.617	4.160	4.014

longo de c . Pode ser visto nas figuras 4.5-4.10, que apresentam os movimentos atômicos nos 24 modos ativos em Raman, que tal comportamento ocorre somente no modo B_{2g} #2. Isto faz com que este modo, e somente ele, seja mais sensível à contração do parâmetro c do que ao aumento do volume da célula unitária. No segundo grupo, figura 4.4 b), estão apenas modos de vibração de frequências mais baixas. Nos modos deste grupo as frequências variam pouco com o volume da célula unitária, mas quando medidas no YF_3 têm um aumento considerável, destacando-se das frequências para os trifluoretos de lantanídeos. Há então, uma dependência da massa do íon, lantanídeo ou ítrio, que compõe o trifluoreto. Como entre os lantanídeos a massa varia pouco as frequências permaneceram quase constantes e para o ítrio que é mais leve houve o aumento na frequência. Isto mostra que os modos deste grupo são mais influenciados pelos íons Ln^{+3} e pelo Y^{+3} do que pelos F^{-1} . Podemos notar que os modos B_{1g} #4 e B_{2g} #5 da figura 4.4 b) claramente dependem de ambos, da massa da terra rara e do volume da célula unitária. Os modos B_{1g} #1, B_{2g} #3 e B_{3g} #1 e 5 não foram relacionados em nenhum dos grupos porque não temos informação suficiente para decidirmos a qual grupo eles pertecem.

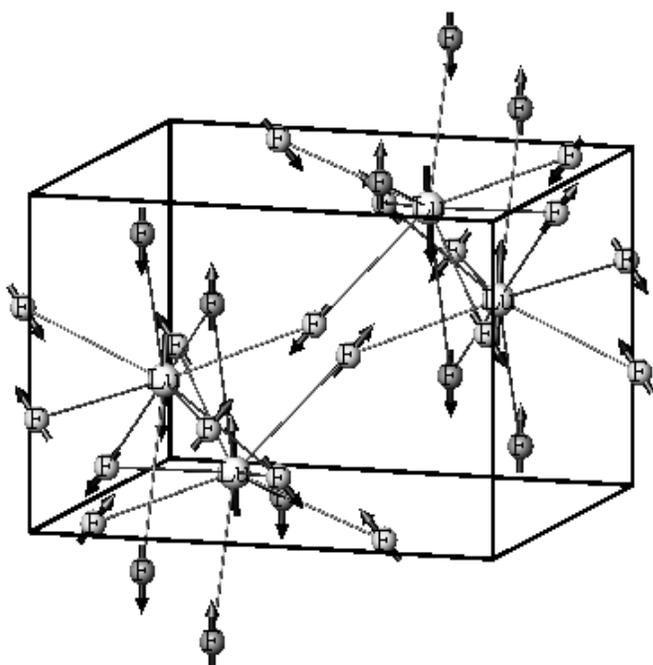
Modo $A_g - 1$



Modo $A_g - 2$



Modo $A_g - 3$



Modo $A_g - 4$

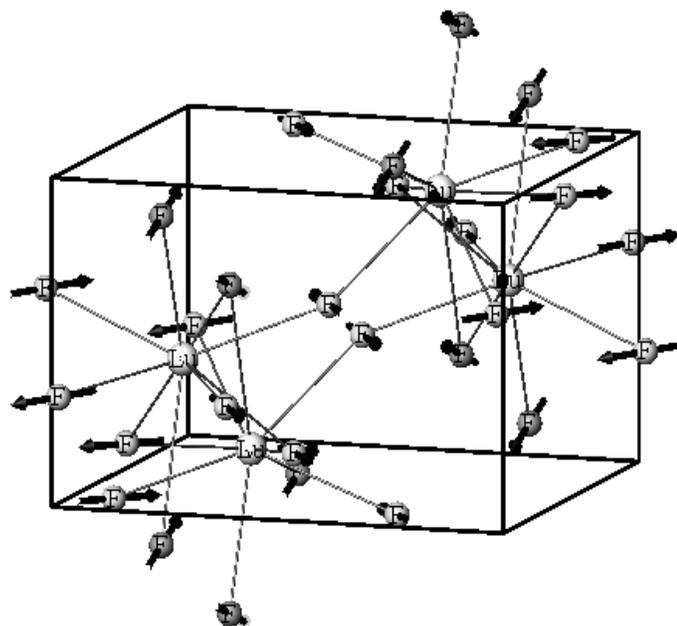
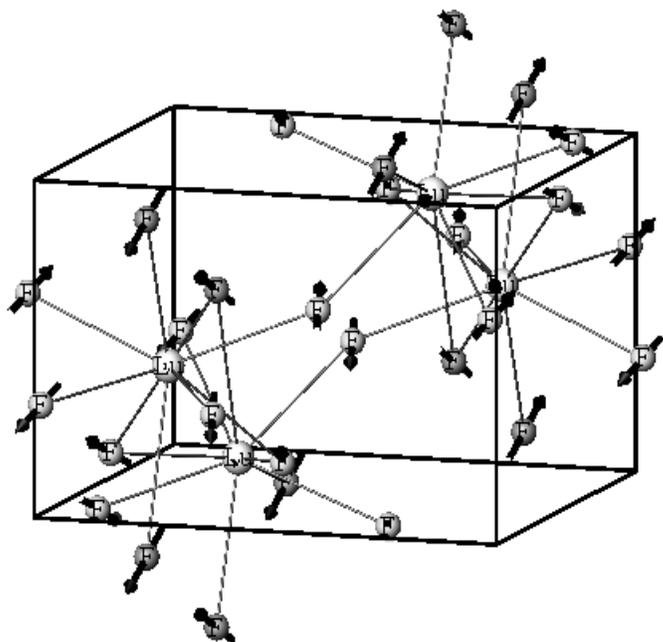
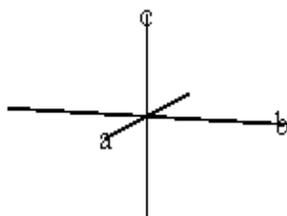
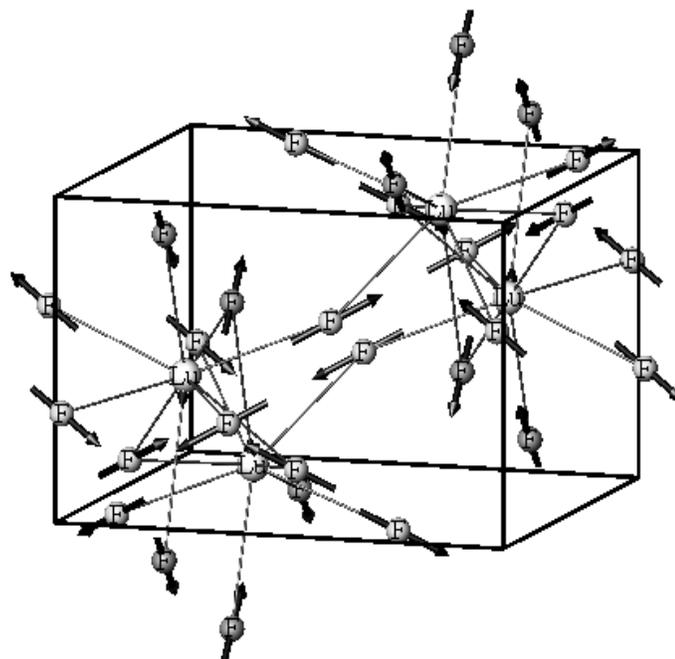


Figura 4.5: Movimentos dos íons do LuF_3 nos modos A_g #1, 2, 3 e 4, obtidos a partir dos operadores projeção.

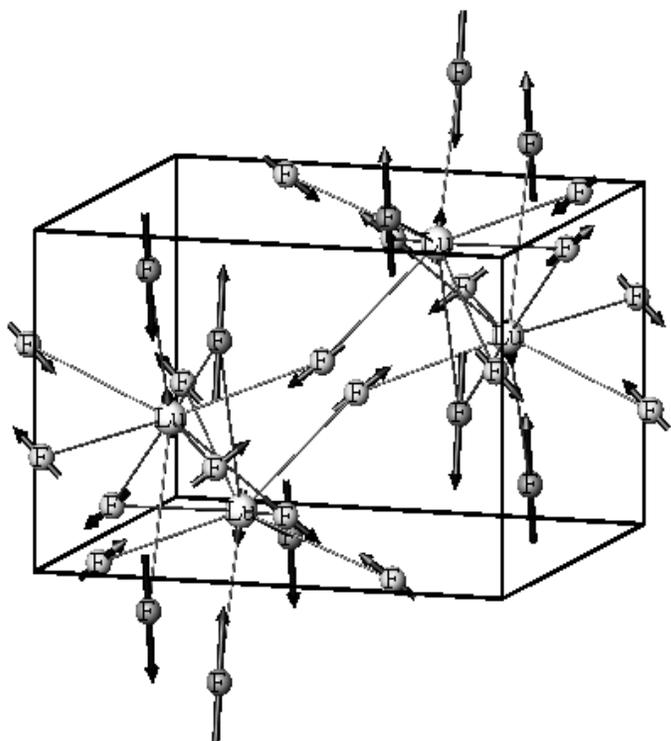
Modo $A_g - 5$



Modo $A_g - 6$



Modo $A_g - 7$



Modo $B_{1g} - 1$

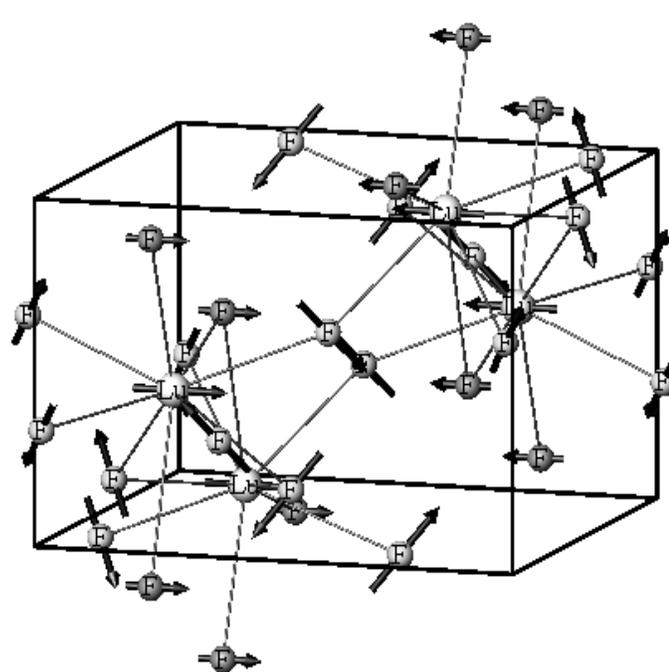
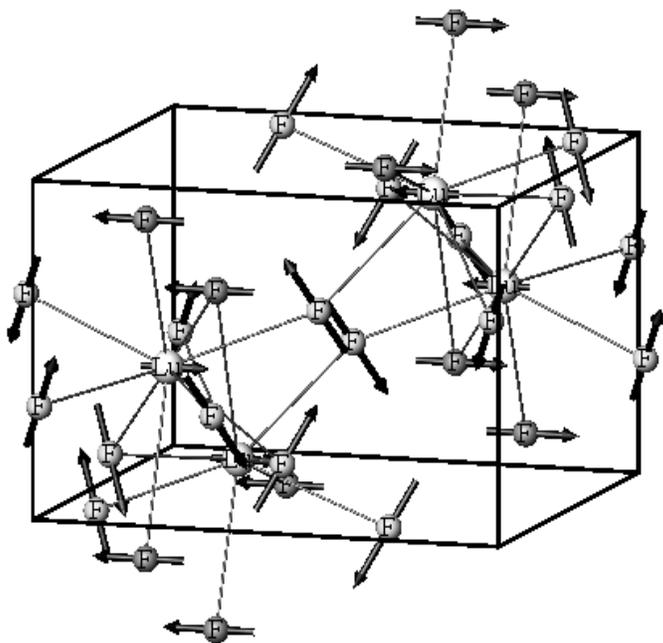
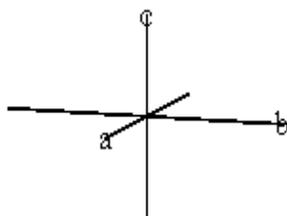
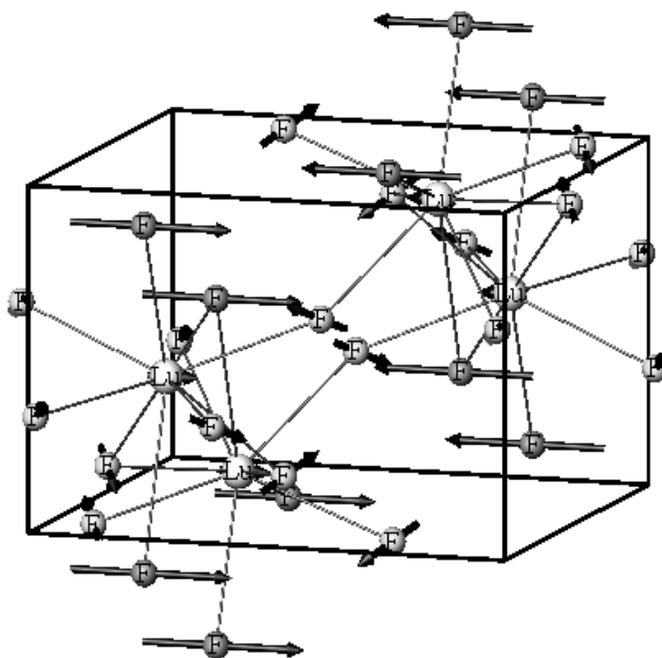


Figura 4.6: Movimentos dos íons do LuF_3 nos modos A_g #5, 6, 7 e B_{1g} #1, obtidos a partir dos operadores projeção.

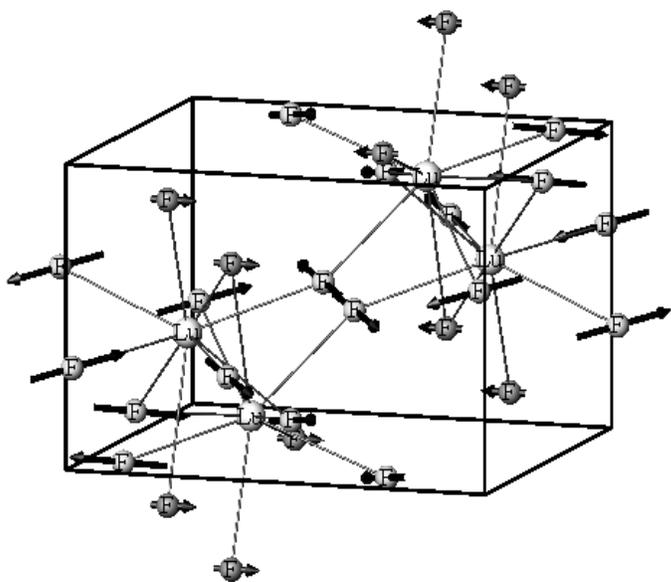
Modo $B_{1g} - 2$



Modo $B_{1g} - 3$



Modo $B_{1g} - 4$



Modo $B_{1g} - 5$

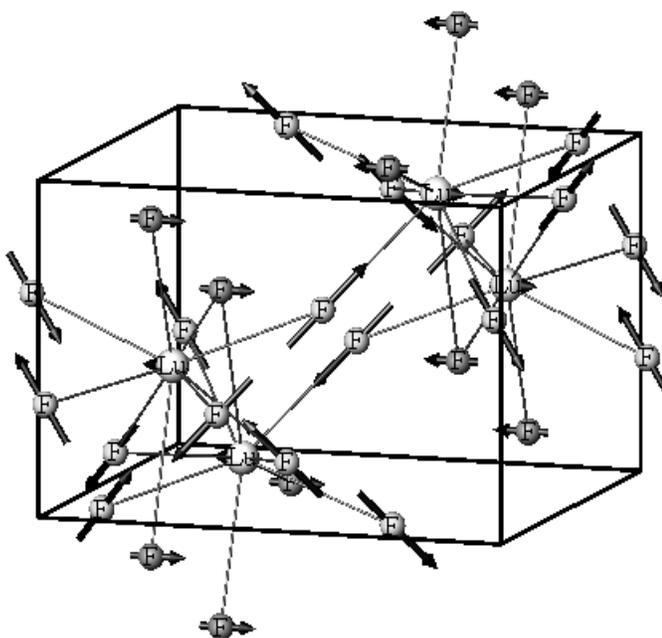
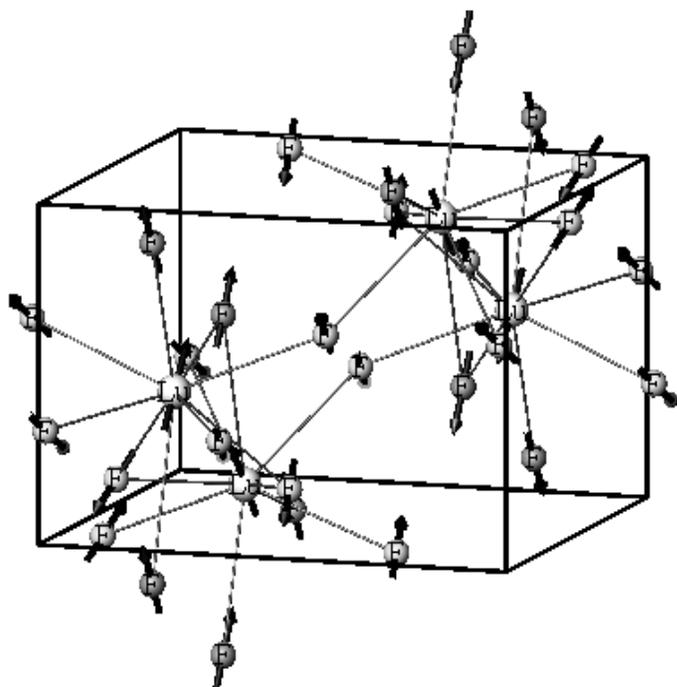
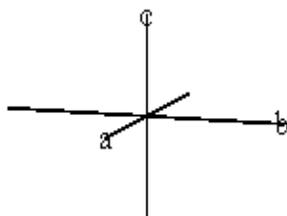
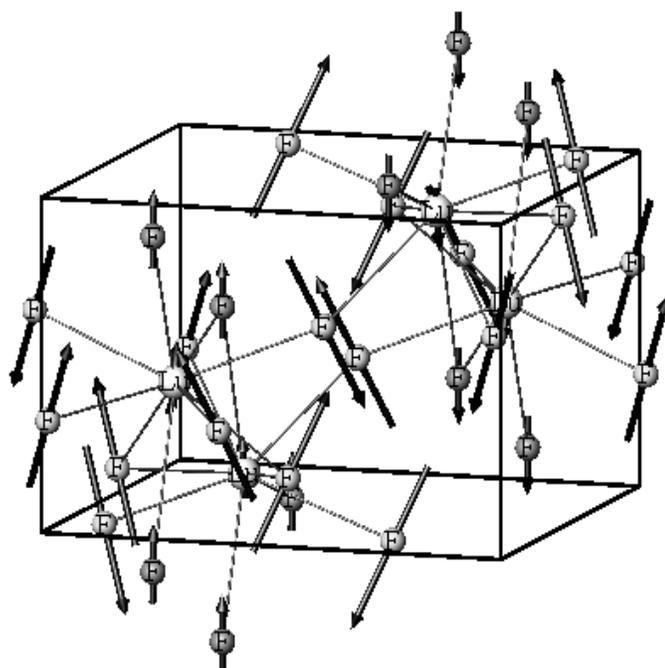


Figura 4.7: Movimentos dos íons dos LuF_3 e do YF_3 nos modos B_{1g} #2, 3, 4 e 5, obtidos a partir dos operadores projeção.

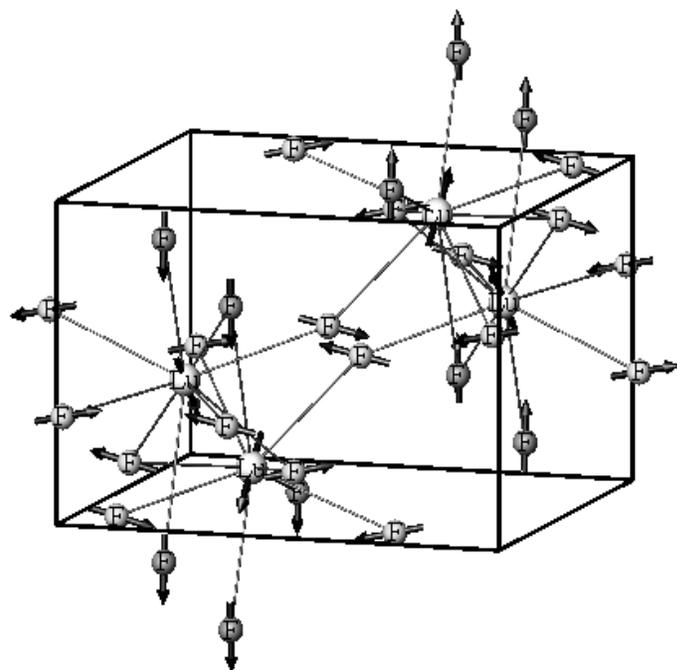
Modo $B_{2g} - 1$



Modo $B_{2g} - 2$



Modo $B_{2g} - 3$



Modo $B_{2g} - 4$

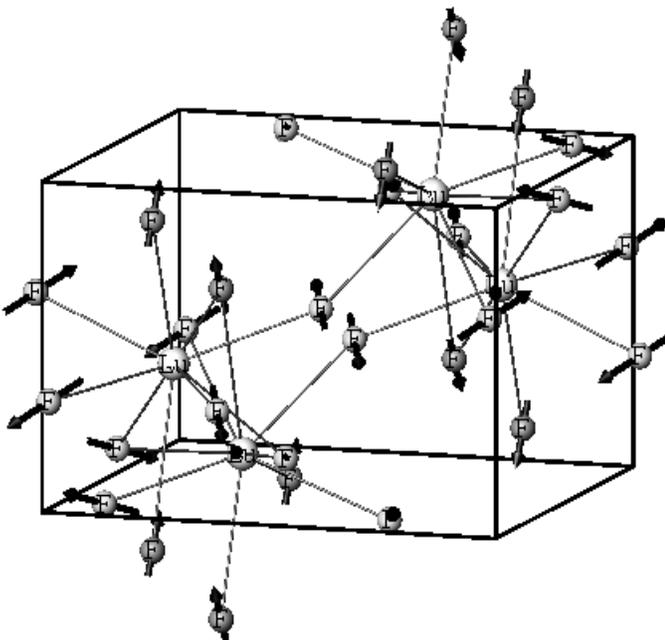
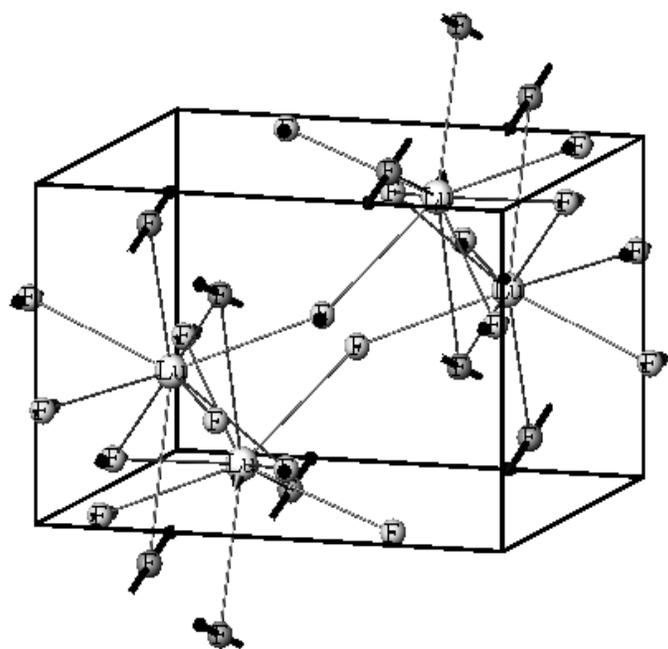
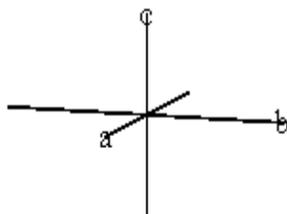
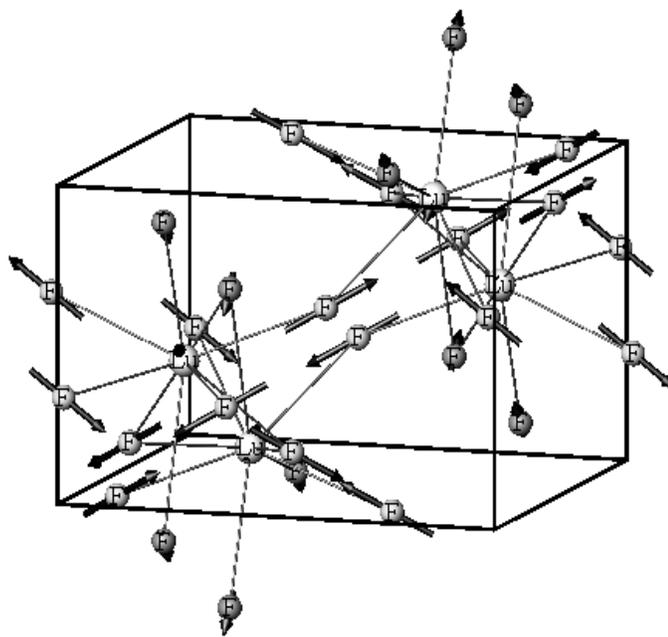


Figura 4.8: Movimentos dos íons do LuF_3 nos modos B_{2g} #1, 2, 3 e 4, obtidos a partir dos operadores projeção.

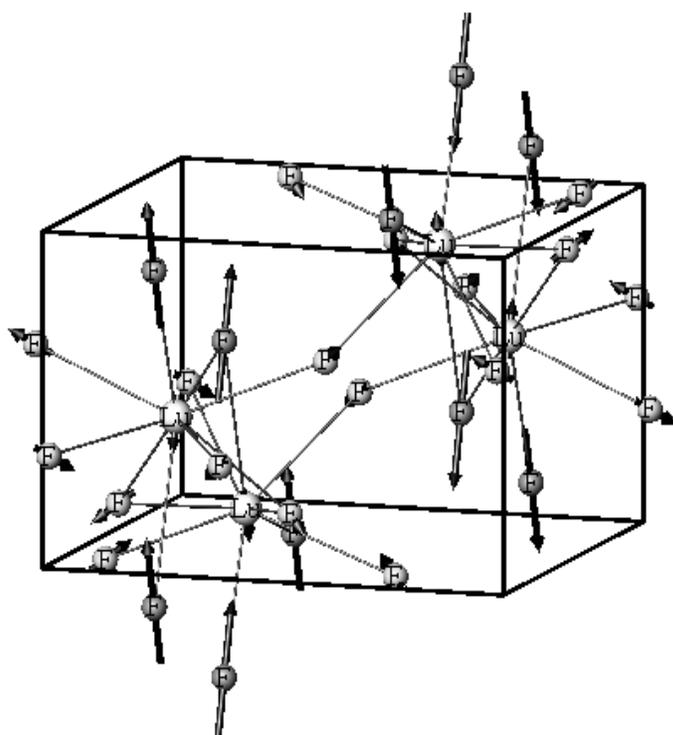
Modo $B_{2g} - 5$



Modo $B_{2g} - 6$



Modo $B_{2g} - 7$



Modo $B_{3g} - 1$

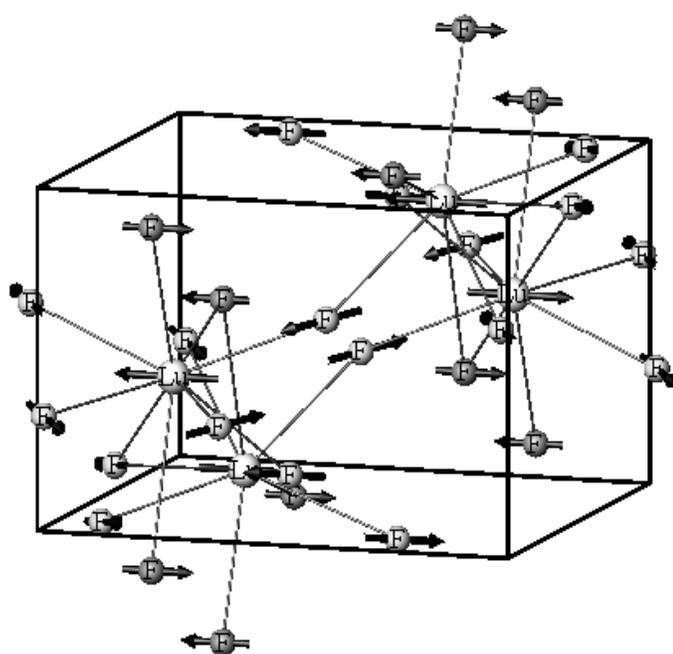
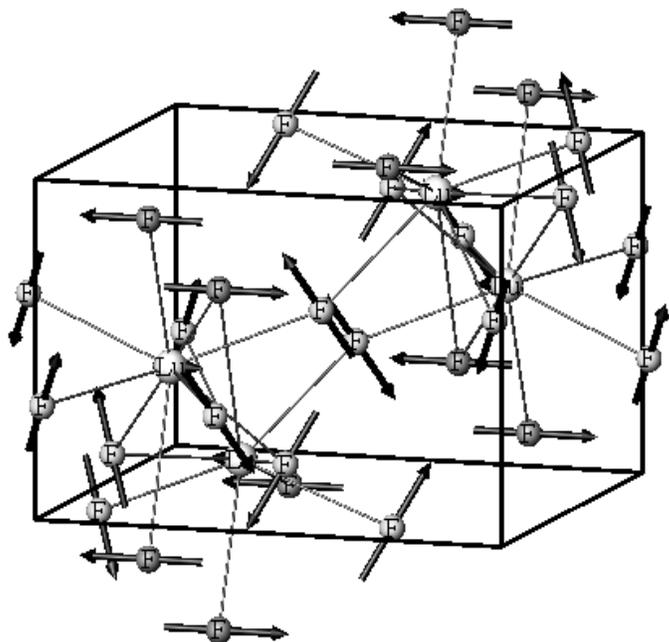
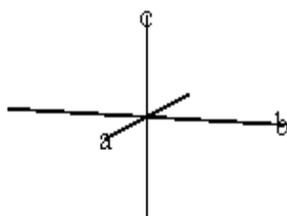
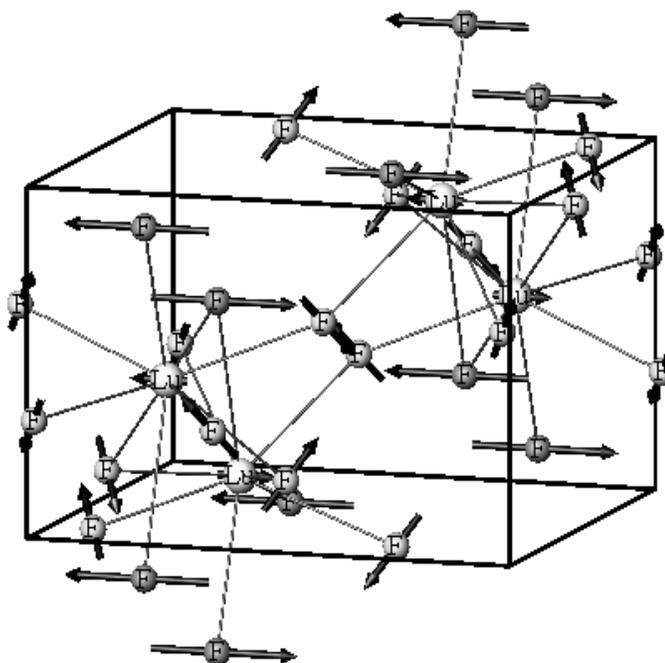


Figura 4.9: Movimentos dos íons do LuF_3 nos modos B_{2g} #5, 6 e 7 e B_{3g} #1, obtidos a partir dos operadores projeção.

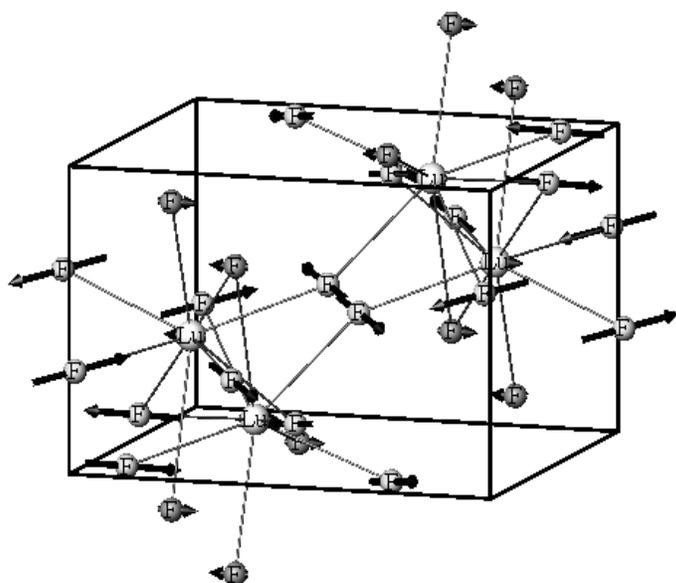
Modo $B_{3g} - 2$



Modo $B_{3g} - 3$



Modo $B_{3g} - 4$



Modo $B_{3g} - 5$

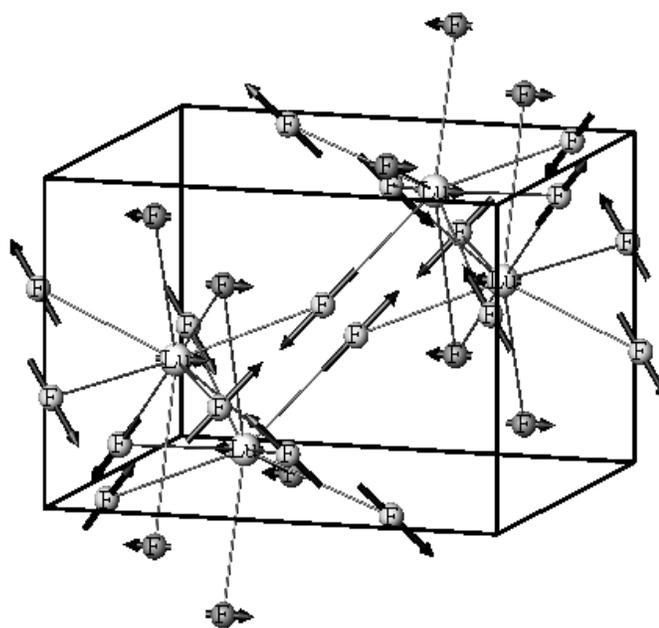


Figura 4.10: Movimentos dos íons do LuF_3 nos modos B_{3g} #2, 3, 4 e 5, obtidos a partir dos operadores projeção.

Alguns modos presentes nos espectros Raman nas polarizações paralelas vistas nas figuras 4.1 e 4.2, e na polarização cruzada (ac) vista na figura 4.3, apresentam uma interessante variação de suas intensidades com o íon lantanídeo que compõe cada cristal. Nestas figuras, o valor da distorção elástica ortorrômbica ε , já definido no capítulo 2, decresce de baixo para cima, isto é, do LuF_3 ao TbF_3 . Nas figuras 4.1 e 4.2 podemos observar claramente uma contínua evolução das intensidades dos modos A_g (#2) e A_g (#3) com este parâmetro. Ambas intensidades diminuem à medida que o valor de ε decresce. É observado o mesmo comportamento na intensidade do modo B_{2g} (#1) e um comportamento contrário no B_{2g} (#4), veja figura 4.3.

A influência do parâmetro ε nas intensidades dos modos Raman, pode ser explicada com uma análise das estruturas dos trifluoretos de lantanídeos LnF_3 (Ln=La-Lu). A tisonita, estrutura do LaF_3 (D_{3d}^4), pode ser descrita como ortorrômbica de face centrada. Sendo assim, esta estrutura tem o parâmetro ε igual a zero. A estrutura tisonita é estável a temperatura ambiente para os cristais LnF_3 cujo elemento lantanídeo Ln possui número atômico menor de 61. A alta temperatura, à exceção do HoF_3 , DyF_3 e TbF_3 , os outros LnF_3 e o cristal YF_3 também possuem uma fase trigonal (D_{3d}^4 ou D_{3d}^3). Isto implica que eles sofrem uma transição de fases ferroelástica, na qual um dos parâmetros de ordem que desaparece deve ser a distorção elástica ε . É importante ressaltar que tal transição requer dois parâmetros de ordem independentes devido a seu caráter reconstrutivo (é necessário considerarmos ambos os grupos D_{3d} e D_{2h} como sendo derivados de um supergrupo comum D_{6h} , real ou hipotético [53]). Assim, nós interpretamos o decréscimo das intensidades dos picos Raman nas figuras 4.1, 4.2 e 4.3 como um efeito pré-transicional de uma estrutura ortorrômbica para uma trigonal, com grupo de pontos D_{2h} e D_{3d} , respectivamente. Na figura 4.11 mostramos as intensidades Raman normalizadas dos modos A_g (#2) e A_g (#3)

na polarização (cc) e o modo B_{2g} (#1) como funções de ε .

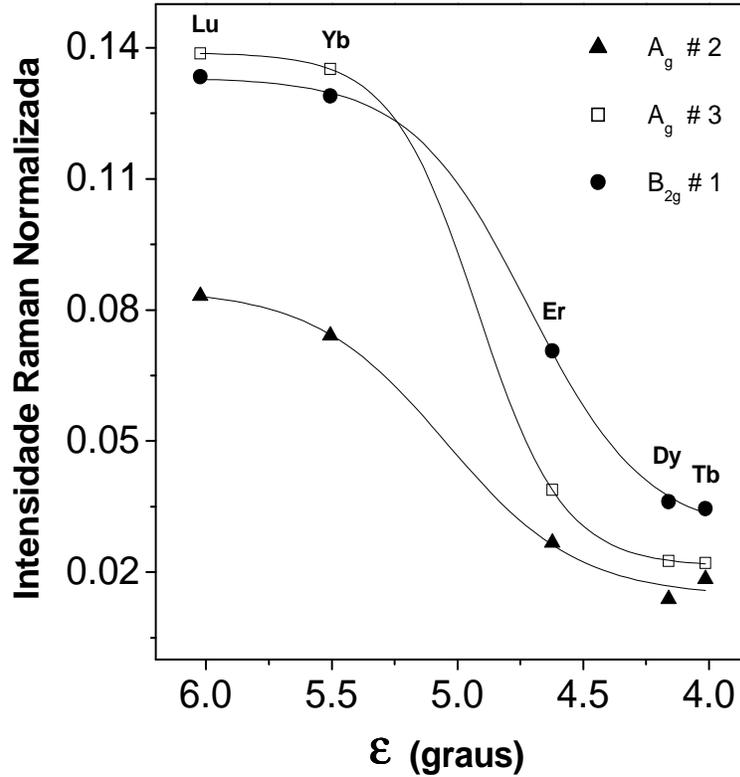


Figura 4.11: Variações das intensidades Raman dos modos A_g (#2) e (#3) na polarização (cc) e do modo B_{2g} dos cristais LnF_3 , como funções da distorção elástica ortorrômbica ε . A intensidade de cada banda foi normalizada pela área total de todas as bandas do espectro correspondente.

Essa figura mostra claramente o grande enfraquecimento dos modos com a diminuição do parâmetro ε , isto é, quanto mais próximo da estrutura tisonita ($\varepsilon = 0$) mais fracos são esses modos. Então, a analogia com transição de fases fica evidente.

Os espectros Raman de cristais LnF_3 com estrutura tisonita [17] apresentam 5 modos de simetria A_{1g} e 12 E_g . Quatro modos A_{1g} estão abaixo de 200 cm^{-1} , tendo uma pequena correspondência com modos da estrutura $\beta\text{-YF}_3$ na mesma região. Embora nós não esperemos uma correspondência completa entre os modos totalmente simétricos das duas estruturas, $\beta\text{-YF}_3$ e tisonita, somente um dos três modos de mais baixa frequência da

primeira não deve desaparecer com ε . Este pode ser o A_g (#1) localizado próximo de 90 cm^{-1} nos LnF_3 e 118 cm^{-1} no YF_3 , que corresponde bem ao modo A_{1g} observado em 120 cm^{-1} no LaF_3 [17]. Estabelecer uma correspondência direta entre o nosso modo B_{2g} de mais baixa frequência (90 cm^{-1}) e um modo E_g do LaF_3 é mais complicado ainda devido à degenerescência e mistura de simetrias. Entretanto, devemos esperar uma diminuição do número de modos Raman ativos ao se passar de uma estrutura (β - YF_3 , 24 modos Raman) para outra (α - LaF_3 , 17 modos Raman). Essa diminuição no número de modos explica, então, o desaparecimento do modo B_{2g} (#1) evidenciado na figura 4.11, apesar de existir um modo E_g no espectro do LaF_3 em 80 cm^{-1} [17].

4.3 Reflectância no Infravermelho dos Cristais YF_3 e LnF_3

As medidas de espectroscopia infravermelho foram realizadas nas mesmas amostras usadas no espalhamento Raman. Obtivemos os espectros de reflectância no infravermelho utilizando um espectrômetro de transformada de Fourier DA8 descrito na seção 3.2. Em cada cristal da família dos trifluoretos β - YF_3 fizemos três médias, cada uma delas com o campo elétrico da luz incidente orientado paralelamente a um dos eixos cristalográficos a, b ou c. Em todos os cristais as medidas foram feitas tanto na faixa do infravermelho distante como na do médio. Nós encontramos todos os modos previstos pela teoria de grupos como sendo ativos no infravermelho, na primeira faixa.

Na figura 4.12-a) são apresentados os espectros de reflectância obtidos experimentalmente (linha pontilhada) e calculados (linha contínua) para a direção cristalográfica a dos cristais LnF_3 e YF_3 . Na figura 4.12-b) são mostradas, para a mesma direção, as variações com a frequência da parte imaginária da constante dielétrica $\text{Im}[\epsilon(\omega)]$, ε'' , e da parte

imaginária do inverso da constante dielétrica $\text{Im}[\frac{1}{\epsilon(\omega)}]$, η'' , obtidas a partir das relações de Kramers-Krönig e cujos picos nos fornecem as frequências dos modos transversais óticos ω_{TO} e dos longitudinais óticos ω_{LO} respectivamente. Os espectros com seus respectivos ajustes e os parâmetros óticos ϵ'' e η'' para as direções b e c são mostrados nas figuras 4.13 e 4.14 respectivamente. Os ajustes dos espectros e os cálculos das funções óticas $\text{Im}\epsilon(\omega)$ e $\text{Im}\frac{1}{\epsilon(\omega)}$ foram feitos usando-se o programa IRfit99 [54]. Na segunda banda

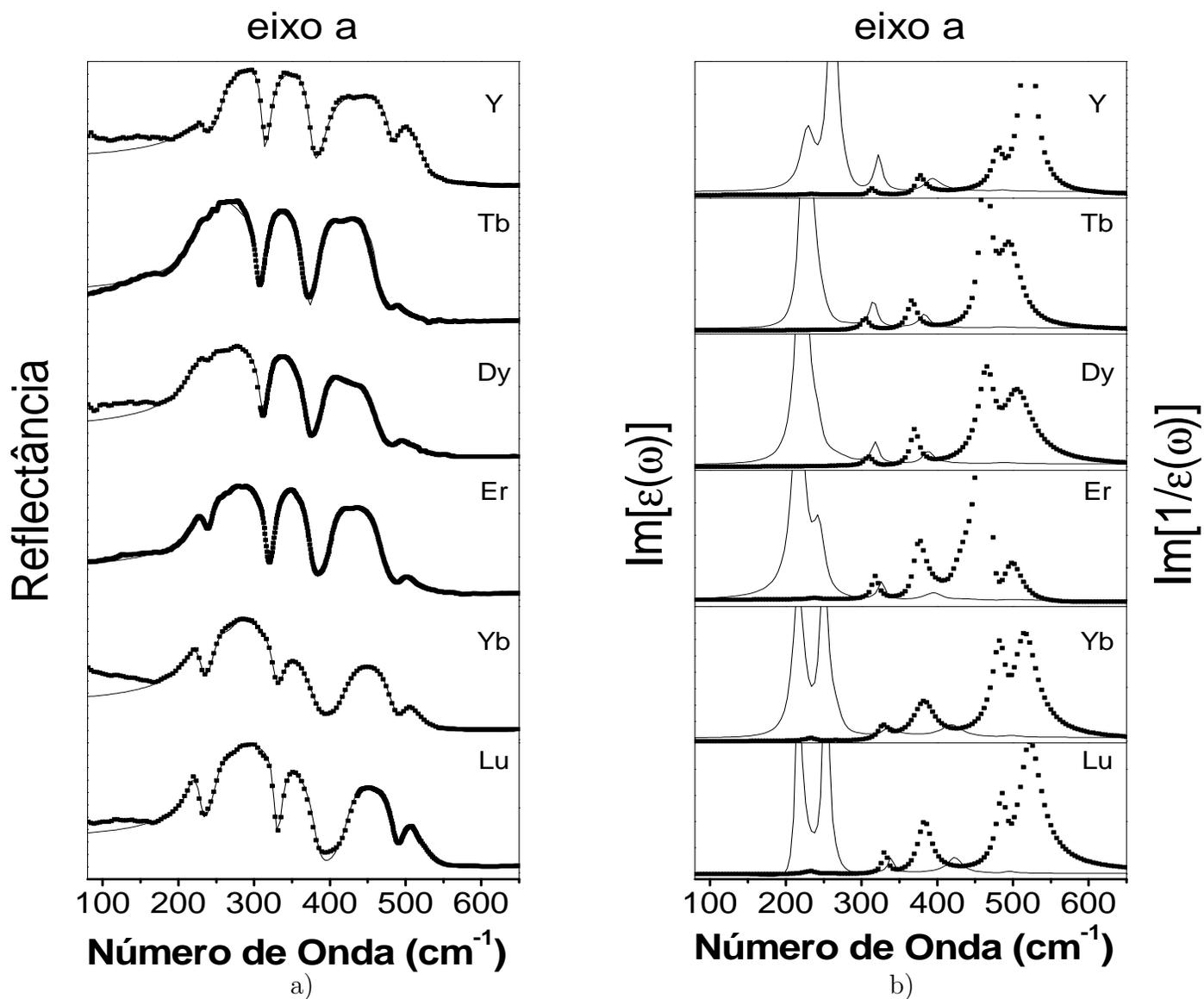


Figura 4.12: Para os cristais LnF_3 ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Yb}$ e Lu) e YF_3 na direção cristalográfica **a**; a)-Curvas de reflectância experimental (linha pontilhada) e calculada (linha contínua) e b)-Variação com a frequência da parte imaginária da função dielétrica ϵ'' (linha cheia - modos TO) e da parte imaginária do inverso da função dielétrica η'' (linha pontilhada - modos LO).

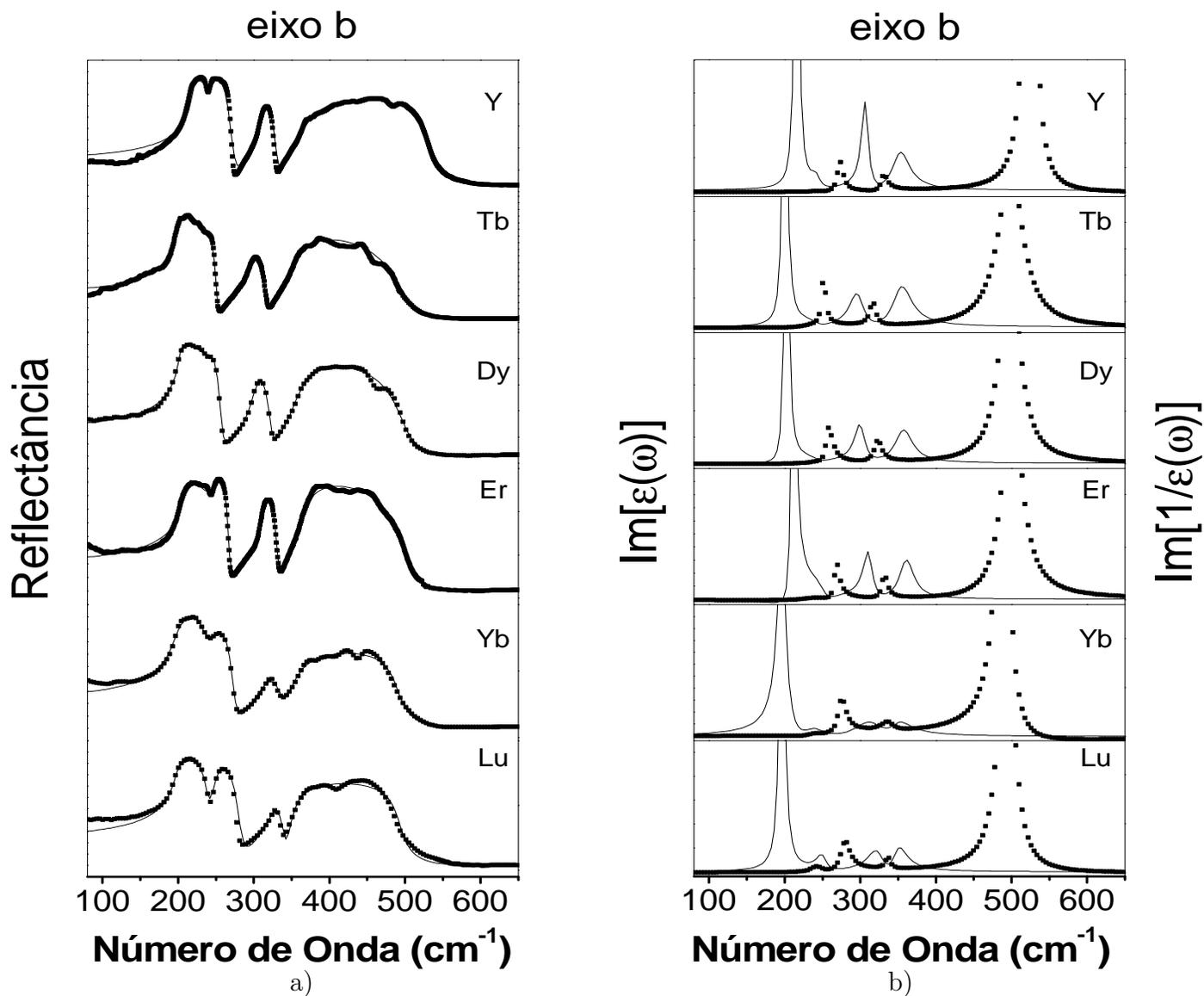


Figura 4.13: Para os cristais LnF₃ (Ln = Tb, Dy, Er, Yb e Lu) e YF₃ na direção cristalográfica **b**; a)-Curvas de reflectância experimental (linha pontilhada) e calculada (linha contínua) e b)-Variação com a frequência da parte imaginária da função dielétrica ϵ'' (linha cheia - modos TO) e da parte imaginária do inverso da função dielétrica η'' (linha pontilhada - modos LO).

do espectro correspondente ao eixo a, aparecem dois conjuntos do par de modos w_{TO} e w_{LO} . O mesmo acontece na primeira banda do eixo c e na primeira banda do eixo b de alguns cristais. Nas tabelas 4.4, 4.5 e 4.6 são apresentadas para todos os cristais, as frequências w_{TO} e w_{LO} , as constantes de amortecimento γ_{TO} e γ_{LO} e as forças dos

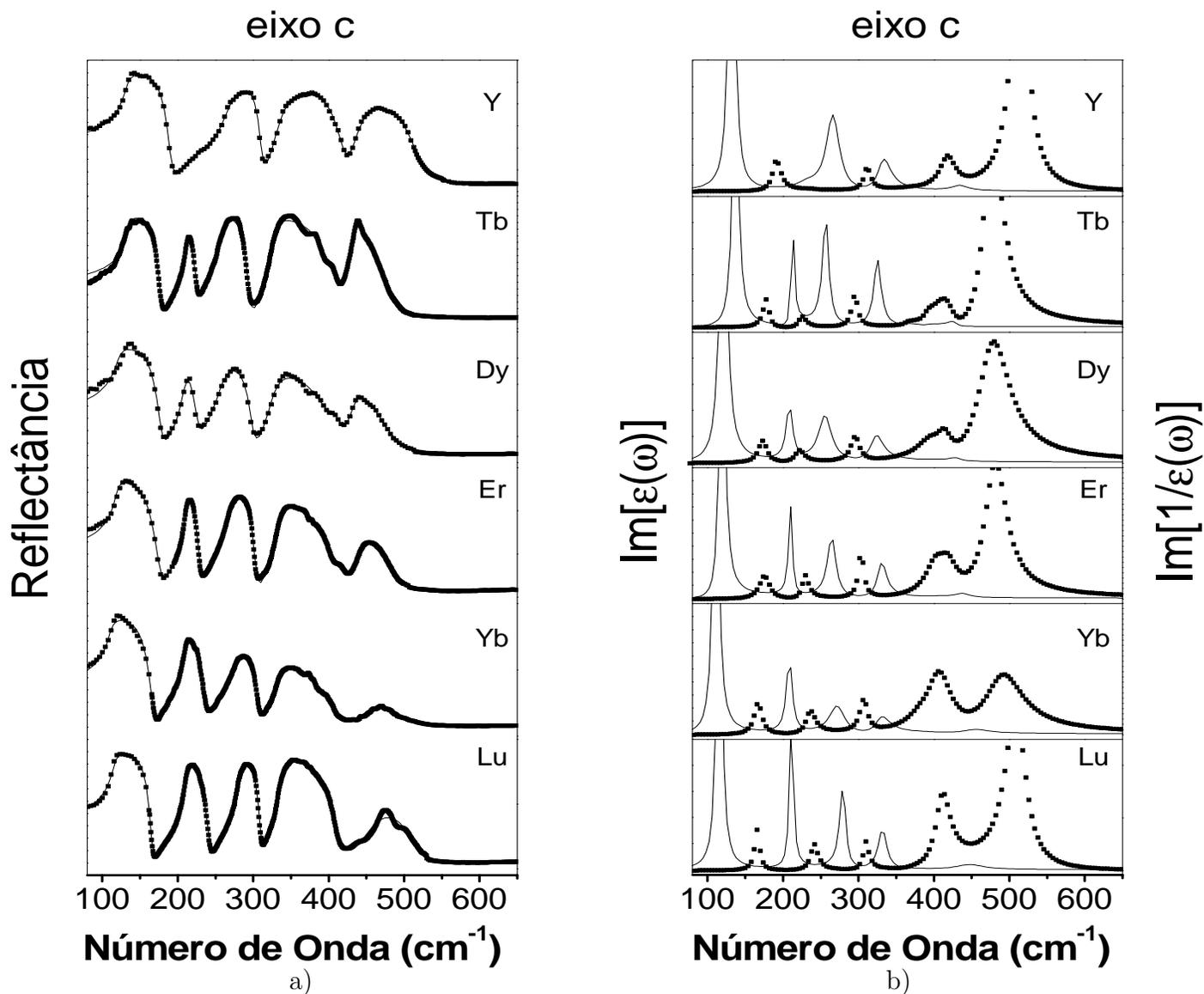


Figura 4.14: Para os cristais LnF_3 ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Yb}$ e Lu) e YF_3 na direção cristalográfica c ; a)-Curvas de reflectância experimental (linha pontilhada) e calculada (linha contínua) e b)-Variação com a frequência da parte imaginária da função dielétrica ϵ'' (linha cheia - modos TO) e da parte imaginária do inverso da função dielétrica η'' (linha pontilhada - modos LO).

osciladores $\Delta\epsilon_{TO}$ encontradas para todos os modos previstos. Pela primeira vez foram feitos espectros de reflectância infravermelho de cristais com estrutura $\beta\text{-YF}_3$. Os ajustes dos espectros comprovam esta estrutura para os LnF_3 ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Yb}$ e Lu) e para o YF_3 , apresentando todos os modos presentes na representação redutível Γ_{IR} , capítulo 2. Espectros de reflectância de outros fluoretos de lantanídeos foram obtidos por Salaun et al, que estudaram o espectro da ótima matriz laser LiYF_4 e de cristais LiLnF_4

(Ln=Ho, Er, Tm e Yb) [55] com estrutura sheelite, pertencente ao grupo de espaço C_{4h}^6 . Todos os quatro modos A_u e quatro modos E_u , paralelos e perpendiculares ao eixo c respectivamente, previstos como ativos no infravermelho, foram observados por Salaun *et al.* abaixo de 600 cm^{-1} . Apenas a segunda banda de cada polarização mostrou-se dependente da natureza do íon trivalente (Ln ou Y).

Tabela 4.4: Parâmetros obtidos através do melhor ajuste dos espectros de reflectância no infravermelho dos cristais TbF_3 e DyF_3 .

TbF_3						DyF_3					
TbF_3	ω TO	γ TO	ω LO	γ LO	$\Delta \epsilon$ TO	DyF_3	ω TO	γ TO	ω LO	γ LO	$\Delta \epsilon$ TO
a	225	12	245	19	6.410	a	217	14	238	11	6.464
	246	13	279	27	0.282		240	10	263	36	0.309
	280	30	308	8	0.042		264	29	303	15	0.089
	314	7	369	11	0.273		315	17	365	18	0.334
	383	11	463	11	0.160		382	26	463	25	0.208
	479	25	492	31	0.014		480	34	496	48	0.017
$\epsilon_\infty = 2.492$					$\epsilon_0 = 9.673$	$\epsilon_\infty = 2.453$					$\epsilon_0 = 9.874$
b	198	6	241	37	4.487	b	202	4	243	32	4.731
	244	29	251	6	0.047		244	24	258	11	0.003
	294	20	317	10	0.894		300	16	323	12	0.780
	352	27	498	37	1.150		357	29	498	28	1.014
$\epsilon_\infty = 2.492$					$\epsilon_0 = 9.070$	$\epsilon_\infty = 2.453$					$\epsilon_0 = 8.982$
c	136	10	178	10	6.857	c	126	8	177	14	9.991
	212	3	225	13	0.867		209	10	226	13	1.043
	256	11	296	10	1.580		256	23	299	14	1.526
	325	10	361	18	0.894		325	22	361	31	0.720
	361	22	417	21	0.007		363	40	416	31	0.046
	425	10	475	25	0.046		427	21	479	43	0.053
$\epsilon_\infty = 2.453$					$\epsilon_0 = 12.704$	$\epsilon_\infty = 2.367$					$\epsilon_0 = 15.746$

Lowndes *et al.* estudaram os espectros de reflectância no infravermelho de cristais do tipo LnF_3 (Ln=La, Ce, Pr e Nd) [22], estrutura tisonita. Todos os modos observados por eles estão abaixo de 500 cm^{-1} . Resultados da dependência dos espectros com a temperatura, indicaram que essa estrutura pertence ao grupo de espaço $P\bar{3}c1$.

Um estudo pela técnica EPR [56], mostrou que o LiYF_4 possui um alto parâmetro de estrutura fina b_2^0 . Recentemente Guedes *et al.* [31, 32] estudaram o YF_3 e o LuF_3 dopados com Gd^{+3} utilizando também a técnica EPR e encontraram valores desse parâmetro tão altos quanto o apresentado pelo YLF dopado com o mesmo lantanídeo. Outros trifluoretos de lantanídeos LuF_3 ($\text{Ln} = \text{La-Nd}$, de estrutura tisonita) previamente investigados por Misra *et al.*, apresentaram o parâmetro b_2^0 três vezes menor do que os encontrados por Guedes [25]. Estes parâmetros são apresentados na tabela 4.7, para alguns cristais selecionados. A explicação de Misra para os valores de b_2^0 é baseada no modelo de superposição o que implica em um certo caráter covalente das ligações [26]. A diferença entre os resultados para os cristais mostrados, não pode ser explicada apenas pela diferença entre as estruturas desses dois tipos de trifluoretos de lantanídeos. Isto porque ambos apresentam coordenação igual a nove e têm aproximadamente a mesma distância média dos primeiros vizinhos ao íon paramagnético, como também mostrado na tabela 4.7.

Nós calculamos as cargas efetivas para cada íon Y^{+3} , Ln^{+3} and F^{-1} dos cristais estudados, nas direções cristalográficas a, b e c. Este cálculo foi feito, como proposto por Scott [57], utilizando a equação de neutralidade elétrica dos trifluoretos de lantanídeos e as separações, em cm^{-1} , entre modos LO e o respectivo TO obtidos através dos ajustes dos espectros de reflectância, conforme a equação 4.1.

$$\sum_j (\Omega_{j,LO}^2 - \Omega_{j,TO}^2)_\alpha = (1/\varepsilon_o V) \sum_k (Ze)_{k,\alpha}^2 / m_k \quad (4.1)$$

A soma do lado esquerdo da equação é feita sobre o j^{th} -modo e a do lado direito sobre k^{th} -massa atômica. O índice α refere-se à polarização da luz e o termo V ao volume da célula unitária. Os valores encontrados estão na tabela 4.8.

Valores dos parâmetros b_2^0 para alguns fluoretos monocristalinos dopados com Gd^{+3}

Tabela 4.5: Parâmetros obtidos através do melhor ajuste dos espectros de reflectância no infravermelho dos cristais ErF_3 e YF_3 .

ErF_3						YF_3					
ErF_3	ω TO	γ TO	ω LO	γ LO	$\Delta \epsilon$ TO	YF_3	ω TO	γ TO	ω LO	γ LO	$\Delta \epsilon$ TO
a	221	22	242	17	4.923	a	227	23	237	21	2.006
	249	10	277	34	1.259		262	9	272	39	2.811
	278	27	315	14	0.076		275	32	312	8	0.670
	326	14	378	17	0.276		322	11	376	13	0.508
	397	23	474	20	0.184		392	25	481	16	0.276
	495	27	505	36	0.013		486	17	520	25	0.013
$\epsilon_\infty = 2.408$					$\epsilon_0 = 9.139$	$\epsilon_\infty = 2.289$					$\epsilon_0 = 8.573$
b	211	10	249	39	4.327	b	216	4	242	15	5.223
	250	23	268	10	0.058		243	14	273	9	0.186
	311	14	333	8	0.777		307	11	331	10	0.976
	360	23	499	24	0.881		352	29	525	15	0.941
$\epsilon_\infty = 2.428$					$\epsilon_0 = 8.471$	$\epsilon_\infty = 2.397$					$\epsilon_0 = 9.723$
c	121	5	175	16	9.433	c	132	9	191	13	9.946
	210	6	229	10	0.907		234	28	237	26	0.198
	265	14	304	9	1.206		267	21	311	11	2.323
	331	14	366	31	0.616		333	21	373	13	0.763
	367	33	412	39	0.010		373	12	419	25	0.002
	438	28	481	36	0.094		434	26	514	25	0.115
$\epsilon_\infty = 2.397$					$\epsilon_0 = 14.663$	$\epsilon_\infty = 2.453$					$\epsilon_0 = 15.800$

são mostrados na tabela 4.7. Comparando os módulos destes valores com as cargas efetivas dos íons dos mesmos cristais, tabela 4.8, observamos que estas aumentam enquanto os parâmetros diminuem. O LiYF_4 , conhecido como a principal matriz laser, apresenta a menor carga efetiva e conseqüentemente maior covalência. Dentre os trifluoretos YF_3 , LuF_3 e LaF_3 , este último é o que apresenta menor parâmetro de estrutura fina b_2^0 e maior carga efetiva nos seus íons. Os outros dois trifluoretos que possuem um valor de b_2^0 cerca de três vezes maior que o do LaF_3 , apresentaram cargas efetivas menores. Isto mostra que o valor do parâmetro b_2^0 depende da covalência dos cristais, sendo ambos tanto maiores quanto menor a separação Ln-F. Esta dependência explica a divergência entre os resultados de Guedes e Misra para os trifluoretos de lantanídeos, que com igual número de coordenação do íon ativo e aproximadamente a mesma distância média aos primeiros

Tabela 4.6: Parâmetros obtidos através do melhor ajuste dos espectros de reflectância no infravermelho dos cristais YbF_3 e LuF_3 .

YbF_3						LuF_3					
YbF_3	ω TO	γ TO	ω LO	γ LO	$\Delta \epsilon$ TO	LuF_3	ω TO	γ TO	ω LO	γ LO	$\Delta \epsilon$ TO
a	217	18	233	15	3.774	a	216	11	233	11	3.381
	250	13	270	25	2.456		249	13	253	42	1.055
	271	21	328	16	0.117		260	20	329	9	1.631
	336	20	383	34	0.150		337	9	383	24	0.146
	420	33	484	22	0.283		427	24	483	19	0.322
	495	20	514	37	0.018		495	21	523	31	0.029
	$\epsilon_\infty = 2.529$						$\epsilon_0 = 9.327$	$\epsilon_\infty = 2.529$			
b	197	14	234	23	5.999	b	197	8	242	19	5.519
	239	32	275	13	0.372		250	15	279	15	0.369
	313	48	337	19	0.885		324	27	337	8	0.706
	349	31	490	20	0.468		349	23	494	22	0.668
$\epsilon_\infty = 2.367$					$\epsilon_0 = 10.092$	$\epsilon_\infty = 2.367$					$\epsilon_0 = 9.629$
c	110	9	165	16	10.409	c	116	8	166	8	10.091
	208	18	234	12	1.298		211	6	241	12	1.638
	270	39	306	9	1.120		280	10	310	9	1.092
	326	27	363	32	0.462		332	14	367	34	0.652
	364	37	407	39	0.007		367	38	411	24	0.001
	453	49	490	36	0.118		447	45	509	32	0.183
$\epsilon_\infty = 2.397$					$\epsilon_0 = 15.811$	$\epsilon_\infty = 2.453$					$\epsilon_0 = 16.110$

Tabela 4.7: Valores do parâmetro de estrutura fina b_2^0 para os cristais LiYF_4 , YF_3 , LuF_3 e LaF_3 dopados com Gd^{+3} e distâncias médias dos primeiros vizinhos ao íon ativo.

Cristal	b_2^0 (GHz)	Distância Ln-F (Å)
LiYF_4	-2.4837 [58]	2.25 e 2.29
YF_3	-1.978 [32]	2.28 a 2.31 e 2.54
LuF_3	-1,8372 [32]	2.22 a 2.26, 2.30 e 2.56
LaF_3	0.693 [25]	2.42, 2.46 e 2.60

vizinhos ligantes deste íon, apresentam parâmetros b_2^0 tão diferentes. Como é bem sabido [9, 27, 28] o limiar da ação laser abaixa com o aumento do módulo de b_2^0 . Assim, o fato de YF_3 e LuF_3 poderem se constituir em boas matrizes laser, como proposto [31, 32], pode ser entendido pela sua elevada covalência, o que lhes assegura altos valores de b_2^0 . É bem

Tabela 4.8: Cargas efetivas calculadas para íons dos elementos Y, Lu, La e F nos cristais LiYF_4 [55], YF_3 , LuF_3 and LaF_3 .

Eixos		a	b	c
LiYF_4	Z(Y)	2,44	2,48	2,44
	Z(F)	-0,79	-0,80	-0,79
YF_3	Z(Y)	2,48	2,57	2,52
	Z(F)	-0,83	-0,86	-0,84
LuF_3	Z(Lu)	2,58	2,60	2,58
	Z(F)	-0,86	-0,87	-0,86
LaF_3	Z(La)	2,69	2,80	2,69
	Z(F)	-0,90	-0,93	-0,90

possível que estes resultados se estendam a outros cristais de estrutura $\beta\text{-YF}_3$, sobretudo àqueles estudados aqui, por terem raios iônicos dos lantanídeos relativamente pequenos [52]. Em particular, ação laser já foi demonstrada no GdF_3 [59], mas como este cristal é paramagnético não foi estudado por nós. Por outro lado, a espectroscopia infravermelho nos forneceu, para todos os cristais de estrutura $\beta\text{-YF}_3$, cargas efetivas menores que para o LaF_3 , o que é uma indicação razoável de que poderiam encontrar também tal aplicação. Os valores para as cargas efetivas dos cristais TbF_3 , DyF_3 , ErF_3 e YbF_3 são dadas na tabela 4.9.

Tabela 4.9: Cargas efetivas calculadas para íons dos elementos Tb, Dy, Er, Yb e F nos cristais TbF_3 , DyF_3 , ErF_3 , YbF_3 .

Eixos		a	b	c
TbF_4	Z(Y)	2,60	2,61	2,56
	Z(F)	-0,87	-0,87	-0,85
DyF_3	Z(DY)	2,60	2,59	2,59
	Z(F)	-0,87	-0,86	-0,86
ErF_3	Z(Er)	2,57	2,57	2,45
	Z(F)	-0,86	-0,86	-0,82
YbF_3	Z(Yb)	2,58	2,62	2,40
	Z(F)	-0,86	-0,87	-0,80

Notemos que em todos os casos, os cristais são mais covalentes que o LaF_3 , o que reforça nosso argumento de que podem ser utilizados como matrizes laser. Experiências no sentido de comprovar esta indicação requerem cristais dopados (por exemplo com Nd^{+3} , Gd^{+3} , Cr^{+3}) e acreditamos serem de interesse em futura investigação.

Capítulo 5

Espectroscopia vibracional de cristais da família NaLnF_4

5.1 Introdução

Neste capítulo serão apresentados estudos feitos pelas técnicas de espalhamento Raman e reflectância no infravermelho (FTIR), a temperatura ambiente, dos cristais da família dos tetrafluoretos de lantanídeos e sódio NaLnF_4 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Eu}$ e Gd). Com estes estudos, determinamos os modos de vibração ativos em infravermelho e Raman, cujo conhecimento é essencial para a determinação da potencialidade de aplicação dos cristais como cintiladores e matrizes em laser do estado sólido. Na literatura há uma controvérsia quanto à estrutura cristalina destes materiais. Como já foi dito no capítulo 2, há estudos da família NaLnF_4 evidenciando uma divergência entre a estrutura do tipo gagarinita, com grupo espacial $P6_3/m$ (C_{6h}^2) [38] e a hexagonal $P\bar{6}$ (C_{3h}^1) [39, 40]. Com uma análise dos modos observados e uma comparação entre os espectros de infravermelho e Raman obtidos, resolvemos a divergência quanto à estrutura cristalina dos NaLnF_4 . As amostras utilizadas têm dimensões de aproximadamente $3 \times 3 \times 3 \text{mm}^3$ e foram preparadas como descrito no capítulo 3.

5.2 Espectroscopia Raman e Infravermelho dos Cristais NaLnF_4 .

Durante o processo de orientação das amostras foram feitas várias fotos de Laue dos cristais. De todos eles foram obtidas fotos com um eixo de simetria seis (C_6) que se revelou ser a direção de crescimento. Em fotos de Laue sempre aparece um centro de inversão então, apesar de existirem trinta e dois grupos cristalográficos, somente com a foto podemos caracterizar a estrutura dos cristais apenas dentre onze grupos (os chamados grupos de Laue, GL). Todos os demais grupos cristalográficos, aqueles que não possuem centro de inversão, apresentam nas fotos de Laue simetrias que pertencem a um dos onze GL. Um outro dado experimental que contribuiu para a investigação da estrutura cristalina dos tetrafluoretos foi o obtido com a técnica de ressonância piezoelétrica. Esta técnica permite a verificação da existência ou não de um centro de inversão na estrutura. Com duas faces paralelas das amostras pintadas com tinta prata para um bom contato elétrico, medimos a variação da capacitância com a frequência do campo elétrico aplicado em cada uma delas. Em todas as amostras foi observada a presença de ressonância piezoelétrica caracterizada por uma resposta típica nos espectros de capacitância na região de MHz. Na figura 5.1 são mostradas as curvas $C \times F$ obtidas para o cristal NaLaF_4 nas direções X e Z para frequências entre 10^5Hz e 10^7Hz . Para todos os outros cristais foram obtidas curvas semelhantes a esta. A presença da ressonância piezoelétrica implica na não existência de um centro de inversão na estrutura dos cristais. A seguir serão apresentados os resultados obtidos por espectroscopias Raman e infravermelho, que juntamente com os resultados descritos acima nos possibilitaram determinar a estrutura e os modos vibracionais dos tetrafluoretos. Para facilitar nossa investigação baseada

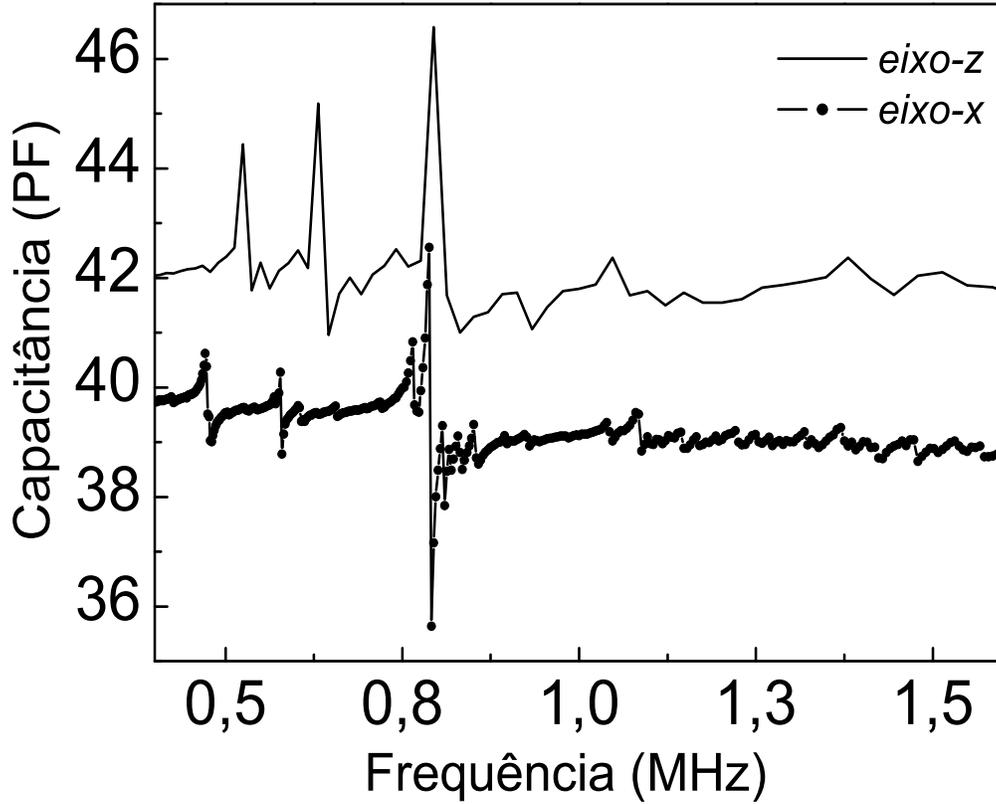


Figura 5.1: Curvas $C \times F$ obtidas para o NaLaF_4 nas direções Z e X .

nas frequências dos modos observados, vamos nos ater primeiramente aos resultados obtidos apenas para o NaLaF_4 . Foram feitas medidas utilizando espectroscopia Raman nas geometrias de espalhamento $Z(XX)\bar{Z}$, $Y(XX)\bar{Y}$, $Z(XY)\bar{Z}$, $Y(XZ)\bar{Y}$, $X(YZ)\bar{X}$ e $X(ZZ)\bar{X}$, segundo a notação de Porto [16]. Os espectros obtidos para este cristal, mostrados na figura 5.2, deixam claro que os eixos cristalográficos X e Y , somente eles, são equivalentes. Os parâmetros experimentais utilizados na obtenção dos espectros Raman do NaLaF_4 e dos demais tetrafluoretos, estão descritos na tabela 5.1. Os espectros no infravermelho obtidos para o NaLaF_4 nas direções X , Y e Z , mostrados na figura 5.3, também não deixam dúvidas quanto a equivalência existente entre os eixos cristalográficos X e Y .

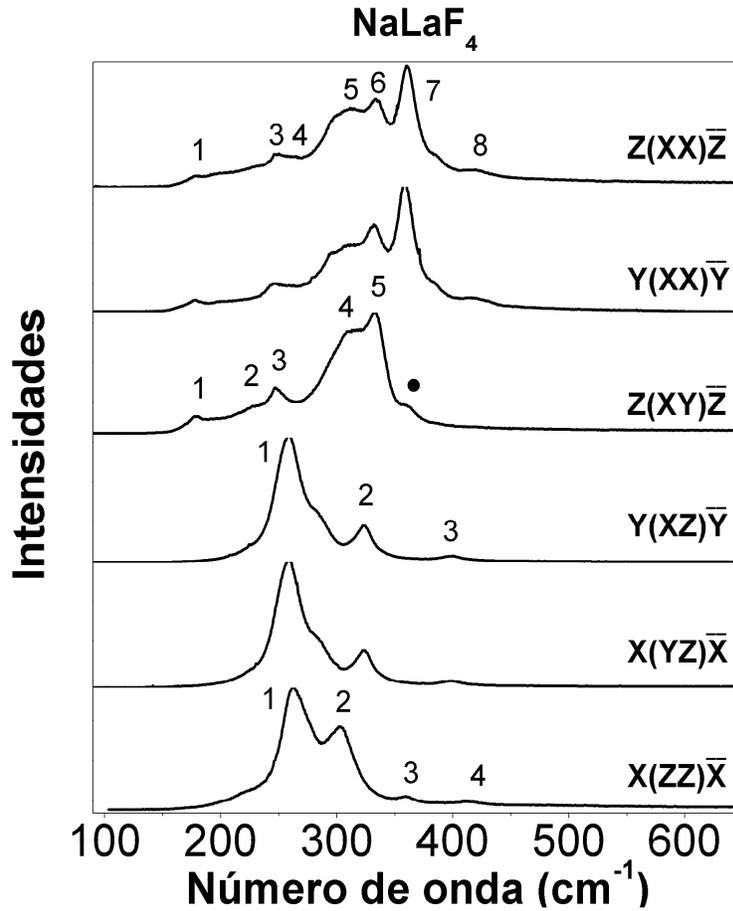


Figura 5.2: Espectros Raman do cristal NaLaF₄ obtidos nas polarizações $Z(XX)\bar{Z}$, $Y(XX)\bar{Y}$, $Z(XY)\bar{Z}$, $Y(XZ)\bar{Y}$, $X(YZ)\bar{X}$ e $X(ZZ)\bar{X}$. Os modos estão numerados de acordo com a designação apresentada na tabela 5.4. O símbolo • indica uma fuga do espectro $Z(XX)\bar{Z}$.

Ainda não é possível determinarmos a estrutura do NaLaF₄, porém com esta primeira constatação feita a partir dos espectros Raman e Infravermelho aliada aos resultados descritos anteriormente, podemos fazer algumas previsões quanto ao grupo de pontos GP da estrutura. Consultando as tabelas de caracteres dos GP, vemos que estruturas que têm um eixo C_6 na foto de Laue e além disto possuem também eixos X e Y equivalentes, são encontradas em apenas quatro grupos de Laue. Estes quatro GL e os respectivos GP também representados por eles são mostrados na tabela 5.2. Como podemos ver por esta tabela, existem ao todo doze GP possíveis para o cristal e todos com simetria

Tabela 5.1: Parâmetros experimentais utilizados na obtenção dos espectros Raman de cada monocristal, isto é, os comprimentos de onda utilizados em cada um deles, as potências de cada linha laser e as aberturas da fenda (slit), por onde entra a luz espalhada no primeiro estágio do espectrômetro.

	$\lambda(\text{nm})$	$P(\text{mW})$	fenda(μm)
NaLaF ₄	514,5	66	100
NaCeF ₄	514,5	27	100
NaPrF ₄	514,5	27	100
NaSmF ₄	514,5	50	100
NaEuF ₄	514,5	32	100
NaGdF ₄	514,5	30	100

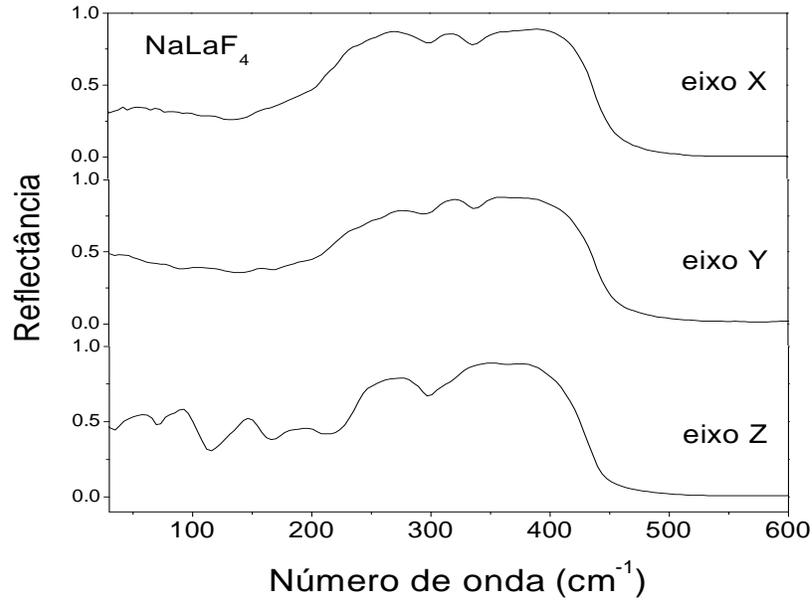


Figura 5.3: Curvas de reflectância no infravermelho distante obtidas para o cristal NaLaF₄ nas direções cristalográficas X , Y e Z

hexagonal ou trigonal. O outro dado que temos até o momento e que ainda não utilizamos, é a não presença de centro de inversão na estrutura. Dos GP mostrados na tabela 5.2 os quatro presentes na primeira coluna possuem centro de inversão, portanto podemos descartá-los. Restam, então, oito possibilidades de GP (C_6 , C_{3h} , D_6 , D_{6v} , D_{3h} , C_3 , D_3 e C_{3v}) para a estrutura do NaLaF₄. Para concluirmos nossa investigação, precisamos analisar agora, os demais espectros obtidos por Raman e infravermelho para sabermos a

Tabela 5.2: Nesta tabela são mostrados os quatro GL que possuem eixo C_6 e os respectivos GP que apresentam nas fotos de Laue simetrias correspondentes aos primeiros.

	GL		Outros GP	
Hexagonal	C_{6h}	C_6	C_{3h}	
	D_{6h}	D_6	C_{6v}	D_{3h}
Trigonal	S_6	C_3		
	D_{3d}	D_3	C_{3v}	

qual grupo de pontos eles correspondem. A tabela 5.3 mostra a simetria dos modos que seriam encontrados pelas duas técnicas, em diferentes configurações experimentais, para cada um dos oito grupos de pontos possíveis. Vamos, então, comparar os dados dessa tabela com os espectros obtidos tanto em Raman como no Infravermelho para as mesmas configurações experimentais.

Tabela 5.3: Possíveis grupos de ponto e simetrias dos modos obtidos, por Infravermelho e Raman, em diferentes configurações de medidas para cada um deles.

	Config.	C_3	C_{3v}	C_6	C_{6v}	D_3	C_{3h}	D_6	D_{3h}
IR	X=Y	E	E	E_1	E_1	E	E'	E_1	E'
	Z	A	A_1	A	A_1	A_2	A''	A_2	A''_2
Raman	Z(XX)Z	$A_{LO} + E_{TO}$	$A_{1LO} + E_{TO}$	$A_{LO} + E_2$	$A_{1LO} + E_2$	$A_1 + E_{TO}$	$A' + E'_{TO}$	$A_1 + E_2$	$A'_1 + E'_{TO}$
	Y(XX)Y	$A_{TO} + E_{LO}$	$A_{1TO} + E_{LO}$	$A_{TO} + E_2$	$A_{1TO} + E_2$	$A_1 + E_{TO}$	$A' + E'_{TO} + E'_{LO}$	$A_1 + E_2$	$A'_1 + E'_{LO}$
	X(ZZ)X	A_{TO}	A_{1TO}	A_{TO}	A_{1TO}	A_1	A'	A_1	A'_1
	Y(XZ)Y	$E_{LO} + E_{TO}$	E_{TO}	$E_{1LO} + E_{1TO}$	E_{1TO}	E_{LO}	E''	E_{1LO}	E''
	Z(XY)Z	E_{TO}	E_{TO}	E_2	E_2	E_{TO}	E'_{TO}	E_2	E'_{TO}

O espectro Raman do $NaLaF_4$ obtido na geometria de espalhamento $Y(XZ)\bar{Y}$ é bem diferente do espectro na polarização cruzada $Z(XY)\bar{Z}$ como podemos ver na figura 5.2. Comparando esta constatação com os dados da tabela, vemos que o grupo de pontos

C_{3v} não é o que estamos procurando. Além dele o grupo D_3 também pode ser descartado, já que se este fosse o GP procurado, a diferença entre os espectros Raman referidos seria apenas um deslocamento dos modos de um em relação aos do outro (um "shift" TO-LO). Na figura 5.4 podemos comparar a parte imaginária da constante dielétrica ε'' , calculada a partir das relações de Krammers-Krönig, para direção cristalográfica Z com o espectro Raman obtido na polarização cruzada $X(ZZ)\bar{X}$. Como descrito no capítulo 3, a função ε'' têm picos nos modos TO. Essa comparação nos permite distinguir entre GP polares C_3 , C_{3v} , C_6 e C_{6v} e não-polares D_3 , C_{3h} e D_6 e D_{3h} . Pela figura vemos que não há uma relação entre as bandas encontradas no espectro Raman $X(ZZ)\bar{X}$ e os modos TO vistos no infravermelho na direção Z . Portanto, o GP que estamos procurando é não-polar. Além do GP C_{3v} que já descartamos anteriormente, podemos descartar também os GP C_3 , C_6 e C_{6v} . É interessante compararmos também a mesma função dielétrica ε'' , desta vez calculada para a direção X , com o espectro Raman obtido na configuração experimental $Z(XY)\bar{Z}$. Ao fazermos esta comparação com a ajuda da figura 5.5, vemos que ε'' paralela a X possui três picos, o primeiro, bem mais largo, sobreposto a duas bandas do espectro Raman (227cm^{-1} e 248cm^{-1}) e os outros dois na mesma posição de outras duas bandas Raman (311cm^{-1} e 334cm^{-1}). Há um único modo que é visto no espectro Raman que não aparece em ε'' (179cm^{-1}). Essa grande correspondência entre as curvas nos permite concluir que os modos presentes no espectro $Z(XY)\bar{Z}$ são os mesmos modos TO presentes no espectro Infravermelho polarizado na direção X . Não poderia haver essa correspondência se o GP procurado fosse o C_6 , C_{6v} ou D_6 . Os dois primeiros já havíamos descartado anteriormente, agora vemos que o D_6 também não nos interessa. Fazendo uso, ainda, da comparação entre espectros obtidos por infravermelho e Raman, podemos verificar pela figura 5.6 se há alguma correspondência entre a parte imaginária do inverso

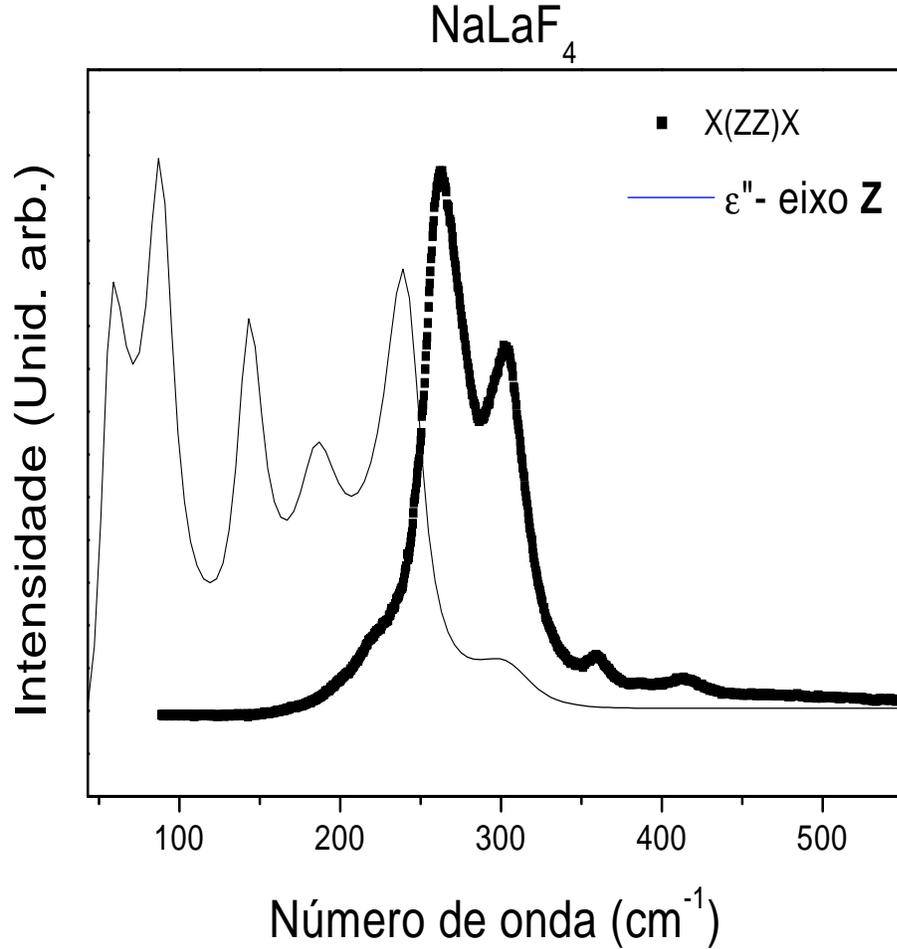


Figura 5.4: Variação com a frequência da parte imaginária da função dielétrica ε'' na direção cristalográfica Z (linha cheia - modos TO) e espectro Raman $X(ZZ)\bar{X}$ do NaLaF_4 (linha pontilhada).

da função dielétrica $\eta'' = \text{Im}(1/\varepsilon)$ na direção X e o espectro Raman $Y(XZ)\bar{Y}$. Também já foi dito no capítulo 3 que a função η'' tem picos nas posições dos modos LO. Por esta figura fica evidente que os modos do espectro Raman não coincidem com os picos da função η'' . Isto elimina a possibilidade do GP do NaLaF_4 ser o D_3 , que juntamente com o D_6 , este já descartado, implicaria num espectro Raman $Y(ZX)\bar{Y}$ com os mesmos modos LO vistos no infravermelho, polarizado na direção X . Voltemos aos espectros Raman e para analisá-los melhor é interessante consultarmos a tabela 5.4 onde estão mostrados os resultados (frequências e larguras em cm^{-1}) dos melhores ajustes por lorentzianas de todos os modos vistos. Vamos continuar analisando, num primeiro momento, apenas os resultados das

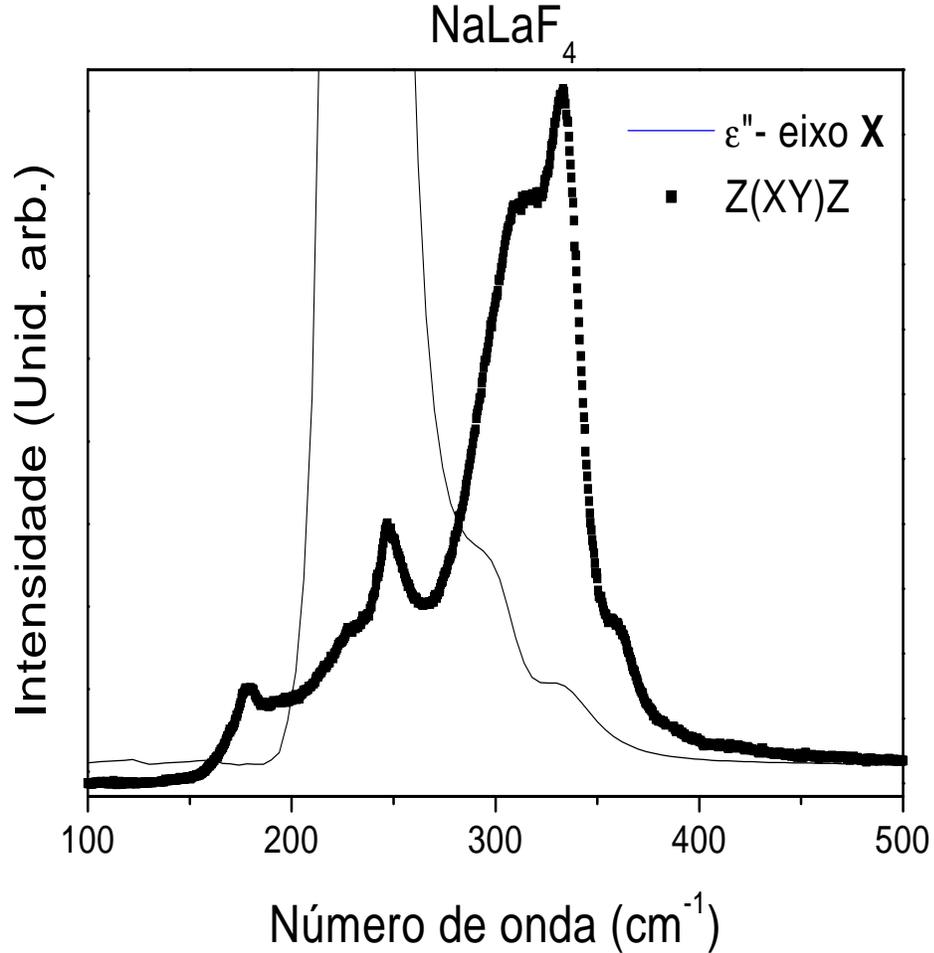


Figura 5.5: Variação com a frequência da parte imaginária da função dielétrica ϵ'' na direção cristalográfica X (linha cheia - modos TO) e espectro Raman $Z(XY)\bar{Z}$ do NaLaF_4 (linha pontilhada).

medidas feitas no NaLaF_4 . Por esta tabela vemos que todos os modos observados na geometria de espalhamento $Z(XX)\bar{Z}$ são observados também ou na configuração cruzada $Z(XY)\bar{Z}$, ou na paralela $X(ZZ)\bar{X}$. Nessa tabela, ao lado de cada modo $Z(XX)\bar{Z}$, está indicada a outra configuração na qual ele também aparece. Então, os modos 178, 247, 312, e 334 cm^{-1} podem também ser vistos em $Z(XY)\bar{Z}$ e os modos 264, 361 e 421 cm^{-1} em $X(ZZ)\bar{X}$, o que também podemos constatar observando a figura 5.2. Há um modo em $Z(XY)\bar{Z}$ (modo 2, veja tabela 5.4) que não é observado na configuração $Z(XX)\bar{Z}$ em todos os tetrafluoretos. Como pode ser visto nos espectros dos cristais NaSmF_4 , NaEuF_4 e NaGdF_4 , nos quais este modo aparece, ele é bem fraco e provavelmente

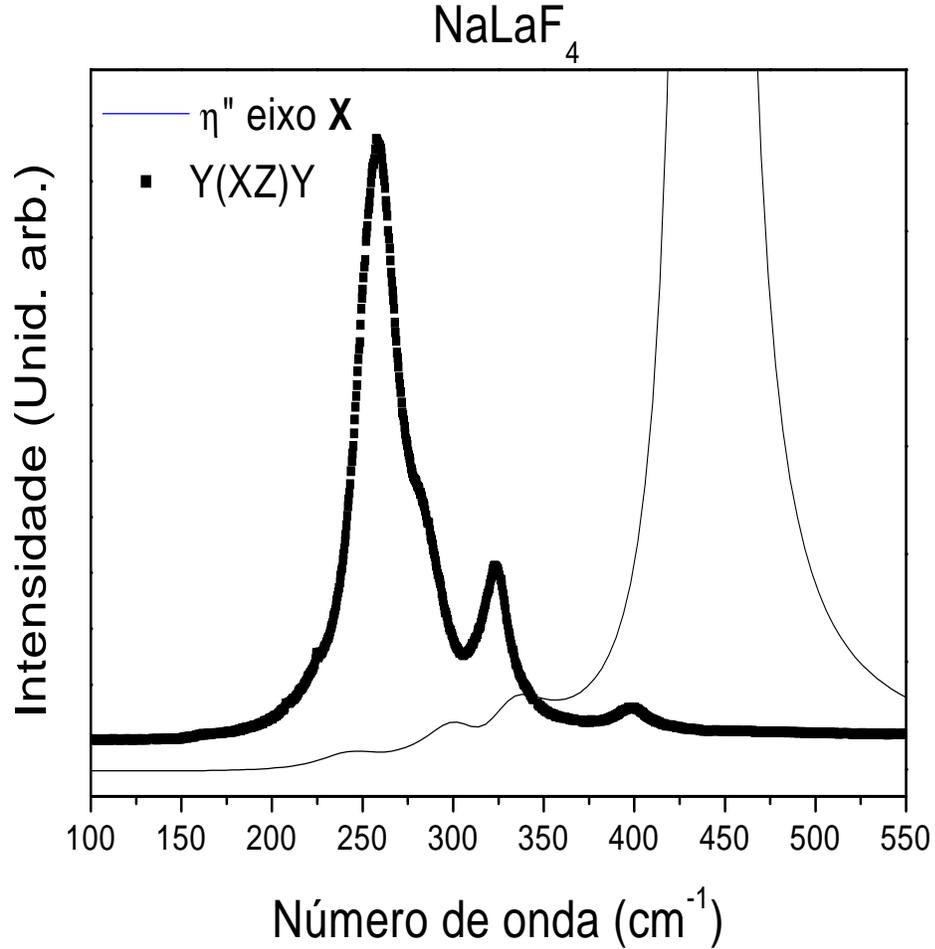


Figura 5.6: Variação com a frequência, da parte imaginária do inverso da função dielétrica η'' na direção cristalográfica X (linha cheia - modos LO) e espectro Raman $Y(XZ)\bar{Y}$ do NaLaF₄ (linha pontilhada).

é mais fraco ainda nos outros cristais. Outro modo (modo 2) visto no espectro $X(ZZ)\bar{X}$ também não aparece no espectro $Z(XX)\bar{Z}$. Este modo está bem próximo ao modo 4 visto em $Z(XY)\bar{Z}$ e portanto, deve estar sobreposto a este em $Z(XX)\bar{Z}$. Então, como a maioria dos modos presentes em $Z(XY)\bar{Z}$ e em $X(ZZ)\bar{X}$ aparecem também em $Z(XX)\bar{Z}$, por esta constatação, os GP que nos interessariam seriam o D_3 , C_{3h} , D_6 e o D_{3h} . Como já concluímos anteriormente que os GP D_3 e D_6 não são os GP que procuramos, nos restam ainda o C_{3h} e o D_{3h} como possíveis GP para o NaLaF₄. A grande semelhança existente entre as simetrias dos modos ativos nas diferentes configurações de medidas para estes dois grupos, dificulta a nossa decisão quanto ao GP ser C_{3h} ou D_{3h} .

Tabela 5.4: Designação dos modos ativos em Raman em cm^{-1} , obtidos para os cristais NaLnF_4 e as respectivas larguras em cm^{-1} . Na primeira linha estão os lantanídeos, em ordem crescente de número atômico, que compõem cada tetrafluoreto.

Modo	*	Na LaF ₄		Na CeF ₄		Na PrF ₄		Na SmF ₄		Na EuF ₄		Na GdF ₄		
1	XY	178	18	179	20	181	22	185	18	187	32	185	53	
2	XY	–	–	–	–	–	–	239	22	238	9	244	39	
3	XY	247	11	248	19	251	12	256	11	255	37	253	45	
4	ZZ	264	39	–	–	271	35	284	19	286	29	293	28	
Z(XX)Z	5	XY	312	36	311	32	314	43	335	38	340	37	348	37
	6	XY	334	17	337	33	343	20	358	20	363	26	370	21
	7	ZZ	361	17	366	24	372	17	386	20	391	17	398	17
	8	ZZ	421	22	429	23	433	16	440	23	442	25	445	26
	1		179	16	183	38	180	14	185	13	184	17	188	37
	2		227	6	230	18	232	18	238	17	240	14	244	20
Z(XY)Z	3		248	14	249	13	250	19	252	29	251	18	250	20
	4		311	49	313	40	316	34	336	37	340	30	348	29
	5		334	18	339	31	341	24	358	22	362	24	368	25
	1		258	26	262	29	266	29	281	28	280	27	289	27
Y(XZ)Y	2		322	22	329	34	335	21	347	20	347	21	356	22
	3		399	17	412	17	409	21	420	16	408	16	425	12
	1		264	29	269	36	269	30	284	35	284	30	292	40
X(ZZ)X	2		303	33	312	59	315	44	332	40	332	41	342	66
	3		360	15	–	–	365	16	384	23	390	10	397	17
	4		424	28	425	90	424	32	438	35	436	22	453	27

* Modos também observados nas configurações indicadas

Prova disto é que mesmo com toda a análise que fizemos até o momento, ainda não conseguimos chegar a uma conclusão final. Pela tabela 5.3, vemos que a medida Raman que pode nos permitir distinguir entre esses dois GP é aquela feita na configuração paralela $Y(XX)\bar{Y}$. Comparando o espectro $Y(XX)\bar{Y}$ com os outros espectros Raman obtidos, figura 5.2, percebemos facilmente que ele é idêntico ao $Z(XX)\bar{Z}$. Anteriormente havíamos constatado, com ajuda da tabela 5.4 que os modos presentes no espectro $Z(XY)\bar{Z}$ estão

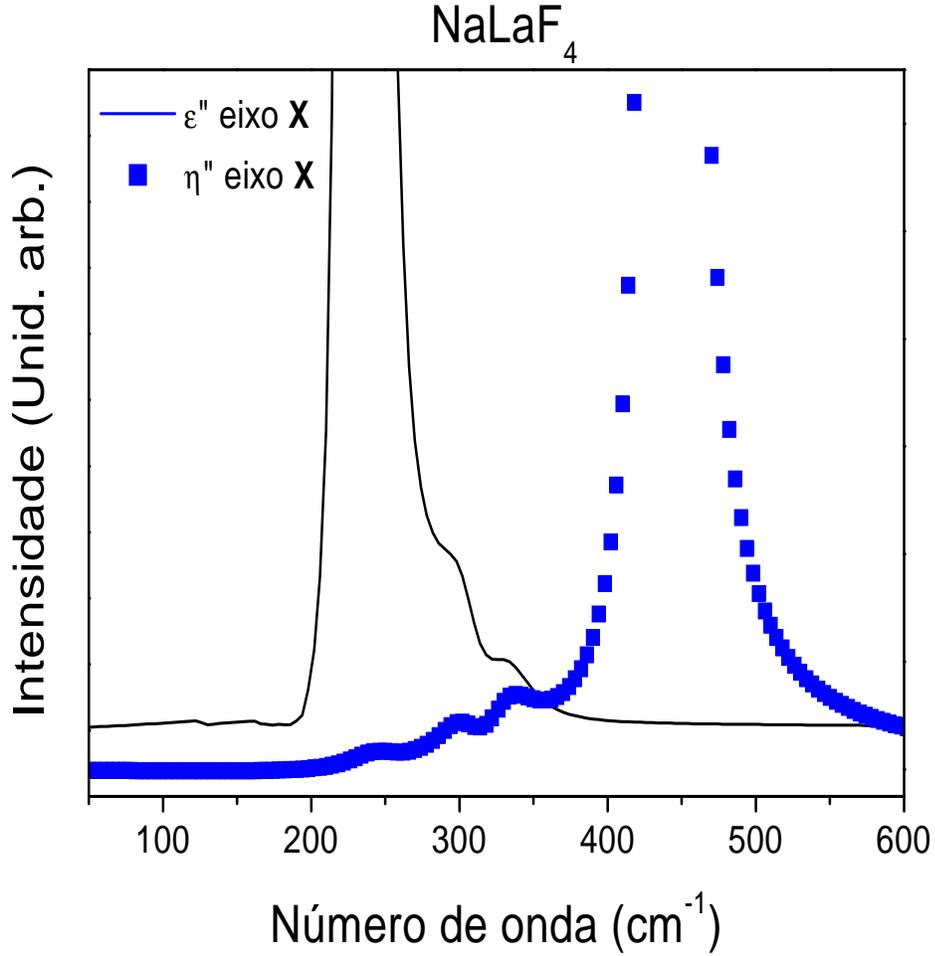


Figura 5.7: Parte imaginária da constante dielétrica ε'' e parte imaginária do inverso da constante dielétrica η'' , ambas calculadas na direção X.

presentes também no $Z(XX)\bar{Z}$ e com ajuda da figura 5.5 que o espectro $Z(XY)\bar{Z}$ é constituído por modos TO duplamente degenerados (E'_{TO}). Assim, estes modos E'_{TO} estão presentes no espectro $Z(XX)\bar{Z}$ e conseqüentemente no $Y(XX)\bar{Y}$. Dentre os oito GP possíveis, dois grupos permitem que isto aconteça o C_{3h} e D_3 (modos E_{TO}), sendo que este último também já foi descartado. Entretanto, na hipótese do GP ser o C_{3h} , o espectro $Y(XX)\bar{Y}$ não seria totalmente idêntico ao $Z(XX)\bar{Z}$; ele teria modos E'_{LO} além dos modos A' e E'_{TO} presentes no $Z(XX)\bar{Z}$ (veja tabela 5.3). Para resolvermos este impasse temos de recorrer novamente aos resultados obtidos no infravermelho. Primeiramente, vejamos

a figura 5.7, que apresenta no mesmo gráfico as curvas de ε'' e η'' , polarizadas na direção do eixo X , isto é, as posições dos modos E'_{TO} e E'_{LO} , respectivamente. Como descrito no capítulo 2, a cada banda observada no infravermelho há associado a ela um modo TO e um modo, de frequência mais alta, LO. Como as curvas mostradas nessa figura 5.7 foram calculadas a partir dos dados de reflectância no infravermelho na direção X , na qual foram observadas quatro bandas, elas devem possuir cada uma quatro picos referentes aos modos TO e LO. Nesta figura vemos a coincidência nas posições dos modos LO de uma banda com o TO da banda seguinte. Podemos constatar esta coincidência também consultando a tabela 5.5. Nesta tabela estão os parâmetros obtidos através do melhor ajuste dos espectros de reflectância no infravermelho nas direções X e Z . No momento nos interessa apenas as frequências dos modos TO (w_{TO}) e dos modos LO (w_{LO}) obtidas na direção X . O primeiro modo LO está posicionado em 243 cm^{-1} e o primeiro TO depois dele está em 249 cm^{-1} , os dois LO seguintes estão em 303 cm^{-1} e 328 cm^{-1} e os TO posteriores a eles estão em 307 cm^{-1} e 334 cm^{-1} , respectivamente. Esta diferença de no máximo 6 cm^{-1} entre um modo LO e o modo TO seguinte não permite a resolução dos picos quando esses modos são vistos no espectro Raman $Y(XX)\bar{Y}$ do NaLaF_4 , cujos picos são largos. O último modo LO em 441 cm^{-1} não tem como se sobrepor a um TO posterior; mesmo assim, ele não foi visto no espectro $Y(XX)\bar{Y}$, provavelmente por ser pouco intenso. Essa coincidência de posicionamento dos modos E'_{TO} e E'_{LO} , faz com que seja possível que os espectros $Z(XX)\bar{Z}$ e $Y(XX)\bar{Y}$ sejam iguais mesmo o GP sendo o C_{3h} . Claro que se assumimos que os modos E'_{TO} e E'_{LO} se sobrepõem, o GP D_{3h} também passaria a ser uma possibilidade. Entretanto, o modo E'_{TO} de mais baixa frequência observado, 179 cm^{-1} , está presente no espectro Raman $Z(XY)\bar{Z}$, que possui apenas modos E'_{TO} , e também aparece em $Y(XX)\bar{Y}$. Como a tabela 5.3 nos mostra que se o GP fosse o D_{3h} não haveria

Tabela 5.5: Parâmetros obtidos através do melhor ajuste dos espectros de reflectância no infravermelho do cristal NaLaF₄. As frequências (ω) e os amortecimentos (γ) estão em cm⁻¹. $\Delta\varepsilon$ é a força do oscilador correspondente.

NaLaF ₄	ω_{TO}	γ_{TO}	ω_{LO}	γ_{LO}	$\Delta\varepsilon_{TO}$
X	227	13	243	42	4.380
	249	31	303	42	1.225
	307	33	328	41	0.105
	334	45	441	13	0.128
$\varepsilon_{\infty} =$	2.413			$\varepsilon_{\infty} =$	8.251
Z	55	18	64	34	6.683
	89	20	108	24	5.101
	143	19	159	32	2.280
	185	31	202	50	1.346
	242	28	297	49	2.523
	308	46	432	19	0.358
$\varepsilon_{\infty} =$	2.453			$\varepsilon_{\infty} =$	20.745

a presença de um modo E'_{TO} no espectro $Y(XX)\bar{Y}$, o GP que procuramos só pode ser o C_{3h} . Na tabela 5.6 temos um resumo da análise que fizemos para chegarmos ao GP C_{3h} .

Os espectros Raman dos outros tetrafluoretos são mostrados nas figuras de 5.8 à 5.12. Como mostra a tabela 5.4, estes espectros apresentam os mesmos modos vistos no NaLaF₄. A única diferença entre os espectros é quanto ao posicionamento dos modos que varia de cristal para cristal, consequência da diferença de massa e raio iônico entre lantanídeos que compõem os tetrafluoretos e também das diferenças nas dimensões das células unitárias dos cristais. A figura 5.13 apresenta os espectros de reflectância no infravermelho destes cristais, obtidos experimentalmente (linha pontilhada) e calculados (linha contínua) utilizando o modelo descrito no capítulo 3, para o campo elétrico \mathbf{E} paralelo ao eixo Z e também para \mathbf{E} perpendicular a Z. Nas tabelas 5.7, 5.8 e 5.9 são apresentadas, as frequências w_{TO} e w_{LO} , as constantes de amortecimento γ_{TO} e γ_{LO} ,

Tabela 5.6: Resumo da análise comparativa entre resultados espectroscópicos para diferentes GP e os resultados encontrados para o NaLaF₄

Assertiva	Figura	NaLaF ₄	C ₃	C _{3v}	C ₆	C _{6v}	D ₃	C _{3h}	D ₆	D _{3h}
eixo X = eixo Y	5.2 e 5.3	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Y(XZ)Y ≠ Z(XY)Z	5.2	✓	✓		✓	✓	✓	✓	✓	✓
ε" // Z ≠ X(ZZ)X	5.4	✓					✓	✓	✓	✓
ε" // X = Z(XY)Z	5.5	✓	✓	✓			✓	✓		✓
η" // X ≠ Y(XZ)Y	5.6	✓	✓	✓	✓	✓		✓		✓
Z(XX)Z = Z(XY)Z + X(ZZ)X	5.2	✓					✓	✓	✓	✓
Possibilidade de Z(XX)Z = Y(XX)Y	5.2	✓					✓	✓	✓	

as forças dos osciladores $\Delta\varepsilon_{TO}$ encontrados para todos os modos a partir dos ajustes. Também são apresentados os valores de ε_{∞} e ε_0 , para cada direção e cada cristal, obtidos na região do infravermelho. Assim como os espectros Raman essas curvas de reflectância e seus ajustes para diferentes cristais se mostram muito próximos dos resultados obtidos para o NaLaF₄. Fica evidente então, que estes tetrafluoretos possuem a mesma estrutura cristalina. Portanto toda a análise feita anteriormente tem o mesmo resultado se feita com qualquer outro tetrafluoreto estudado.

A análise de simetrias dos modos vibracionais ativos em Raman e infravermelho

Tabela 5.7: Parâmetros obtidos através do melhor ajuste dos espectros de reflectância no infravermelho do cristal NaCeF₄. As frequências (ω) e os amortecimentos (γ) estão em cm⁻¹. $\Delta\varepsilon$ é a força do oscilador correspondente.

NaCeF ₄	ω TO	γ TO	ω LO	γ LO	$\Delta\varepsilon$ TO
X	224	15	241	49	5.032
	246	30	307	38	1.226
	308	30	339	43	0.021
	342	39	443	16	0.055
$\varepsilon_{\infty} =$	2.378			$\varepsilon_{\infty} =$	8.711
Z	66	20	71	15	3.004
	98	35	114	26	5.540
	143	20	163	50	3.094
	190	26	208	49	1.690
	241	27	307	31	2.741
	312	30	438	23	0.140
$\varepsilon_{\infty} =$	2.453			$\varepsilon_{\infty} =$	18.662

Tabela 5.8: Parâmetros obtidos através do melhor ajuste dos espectros de reflectância no infravermelho dos cristais NaEuF₄ e NaGdF₄. As frequências (ω) e os amortecimentos (γ) estão em cm⁻¹. $\Delta\varepsilon$ é a força do oscilador correspondente.

NaEuF ₄	ω TO	γ TO	ω LO	γ LO	$\Delta\varepsilon$ TO	NaGdF ₄	ω TO	γ TO	ω LO	γ LO	$\Delta\varepsilon$ TO
X	237	17	269	48	5.532	X	239	19	248	39	5.495
	270	28	340	41	0.170		249	25	340	32	0.535
	341	28	362	50	0.020		343	26	370	48	0.047
	370	43	447	20	0.079		374	38	452	22	0.047
$\varepsilon_{\infty} =$	2.453			$\varepsilon_{\infty} =$	8.254	$\varepsilon_{\infty} =$	2.529			$\varepsilon_{\infty} =$	8.652
Z	46	17	63	30	11.039	Z	67	28	72	23	3.107
	111	31	120	43	2.079		109	65	131	43	6.167
	162	15	177	36	2.182		168	22	184	27	2.684
	206	22	221	47	1.477		207	26	239	50	2.594
	256	30	323	27	2.589		257	23	326	33	1.206
	332	29	447	20	0.225		336	34	441	16	0.184
$\varepsilon_{\infty} =$	2.529			$\varepsilon_{\infty} =$	22.120	$\varepsilon_{\infty} =$	2.529			$\varepsilon_{\infty} =$	18.470

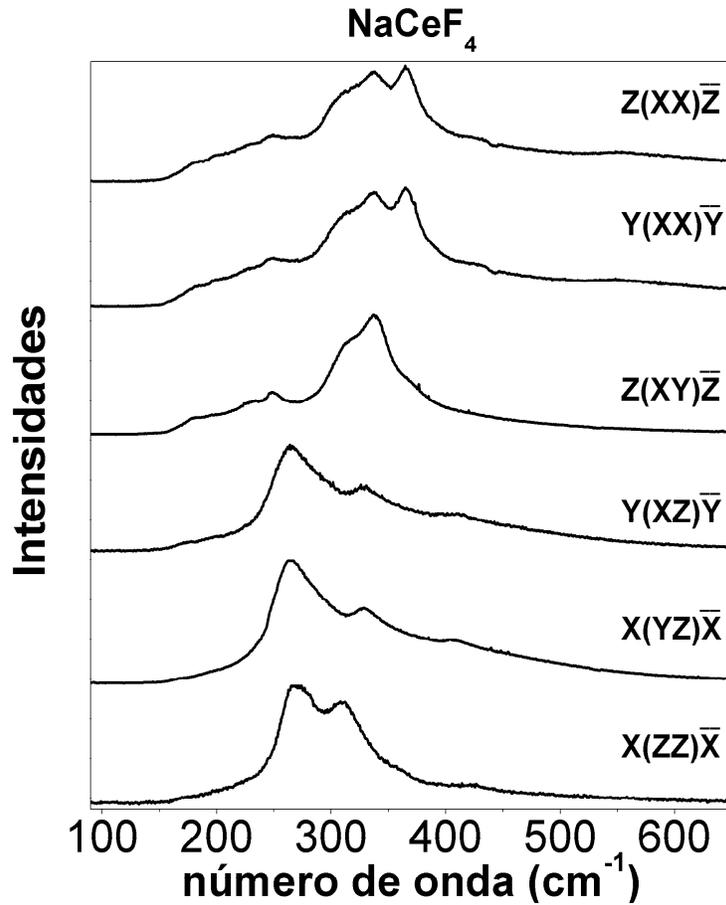


Figura 5.8: Espectros Raman do cristal NaCeF_4 obtidos nas polarizações $Z(XX)\bar{Z}$, $Y(XX)\bar{Y}$, $Z(XY)\bar{Z}$, $Y(XZ)\bar{Y}$, $X(YZ)\bar{X}$ e $X(ZZ)\bar{X}$.

acima, aliadas às observações das ressonâncias piezoelétricas e às fotos de Laue, nos permitiu encontrar o grupo de ponto C_{3h} como o mais provável para os cristais NaLnF_4 . Isto porque uma certa possibilidade, ainda que pequena, ainda subsiste para que este grupo fosse D_{3h} . As propriedades físicas, sendo tensoriais, acompanham as simetrias dos grupos de ponto dos cristais. Então, em princípio, não seríamos capazes de investigar os grupos de espaço (GE) de um cristal analisando suas propriedades de simetria. Mas, vejamos que até agora só tratamos das propriedades de simetria. Em espectroscopia vibracional temos uma informação adicional concernente ao número de modos de vibração

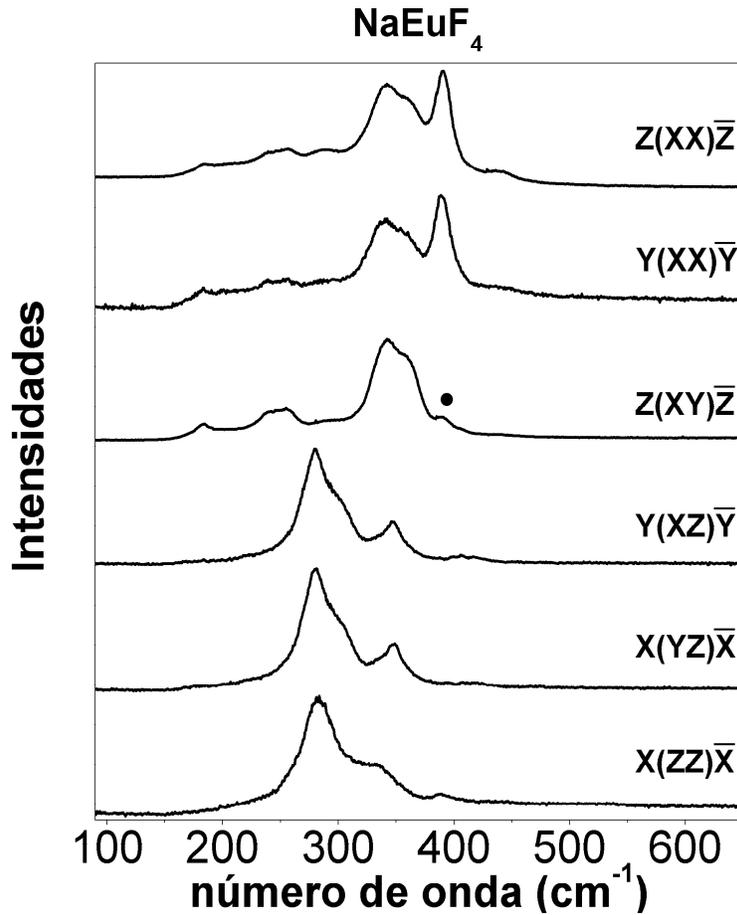


Figura 5.9: Espectros Raman do cristal NaEuF_4 obtidos nas polarizações $Z(XX)\bar{Z}$, $Y(XX)\bar{Y}$, $Z(XY)\bar{Z}$, $Y(XZ)\bar{Y}$, $X(YZ)\bar{X}$ e $X(ZZ)\bar{X}$.

que correspondem a cada representação irredutível e que não foi ainda levada em conta. De fato, este número é dependente de certas características do sistema cristalino particular, quais sejam: o número de átomos por célula primitiva, suas posições de Wickoff na célula, o grupo espacial a que pertence. Assim, o conhecimento da decomposição dos modos nas representações irredutíveis pode auxiliar no caminho inverso e permitir determinar o grupo de espaço (ou algumas poucas opções) do sistema cristalino.

Voltando aos NaLnF_4 , se estes pertencerem ao GP C_{3h} o grupo de espaço já estará definido, pois a este GP só corresponde um GE, o C_{3h}^1 ; por outro lado, ao GP D_{3h}

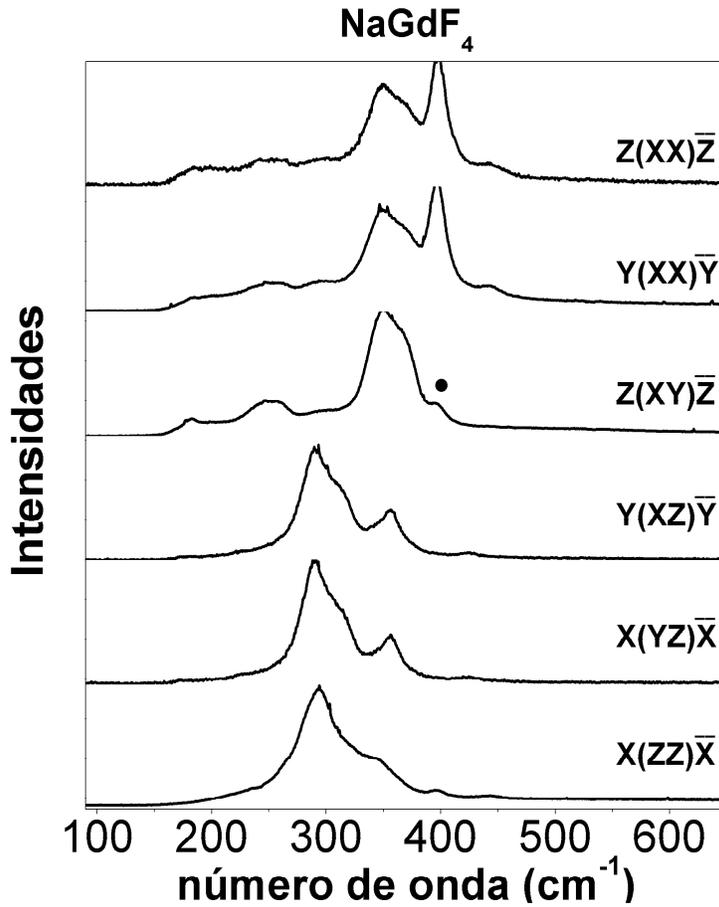


Figura 5.10: Espectros Raman do cristal NaGdF_4 obtidos nas polarizações $Z(XX)\bar{Z}$, $Y(XX)\bar{Y}$, $Z(XY)\bar{Z}$, $Y(XZ)\bar{Y}$, $X(YZ)\bar{X}$ e $X(ZZ)\bar{X}$.

correspondem 4 GE, do D_{3h}^1 ao D_{3h}^4 . A tabela 1.9 mostra o número de modos ativos em Raman e infravermelho encontrados, ao lado de uma previsão por teoria de grupos para a estrutura C_{3h} , de acordo com a célula descrita na literatura, que será discutida a seguir. Notamos, primeiramente, que foram observados 8 modos duplamente degenerados (tipo E) e 10 uni-dimensionais (tipo A), o que leva a 26 graus de liberdade. Somados aos três modos acústicos, isto dá 29 graus de liberdade. Ora, como para este grupo nenhum modo silencioso é possível, deveríamos ter cerca de 10 átomos por célula primitiva para corresponder ao número de graus de liberdade observado. A célula primitiva de Zakaria *et*

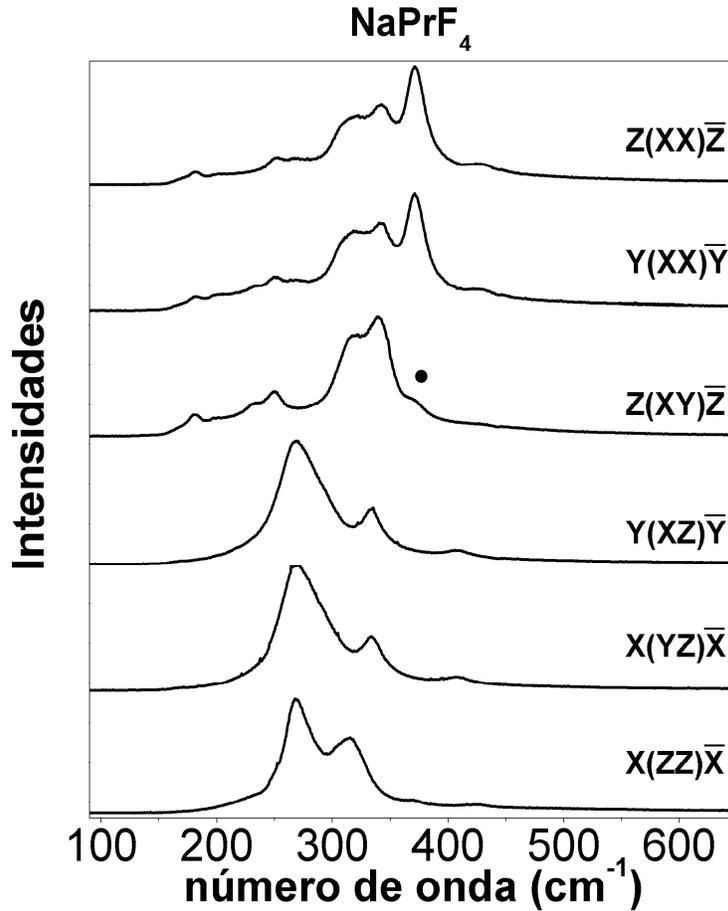


Figura 5.11: Espectros Raman do cristal NaPrF_4 obtidos nas polarizações $Z(XX)\bar{Z}$, $Y(XX)\bar{Y}$, $Z(XY)\bar{Z}$, $Y(XZ)\bar{Y}$, $X(YZ)\bar{X}$ e $X(ZZ)\bar{X}$.

al. [39, 40] se escreve como $\text{Na}_{1,5}\square_1\text{Ln}_{1,5}\text{F}_6$, com vacâncias desordenadas de Na compondo a fórmula. A atomicidade da célula é um, de modo que 10 átomos a compõem, como requerido por nossas observações. Além disto, considerando as posições de Wickoff destes autores mostradas no capítulo 2, e usando o método do grupo fator de Rousseau et al. [16], temos as previsões mostradas na tabela 1.9. O acordo entre previsões e observações é muito bom: podemos dizer que o grupo espacial dos NaLnF_4 é de fato C_{3h}^1 e que determinamos os 3 modos de simetria E'' , 5 dos 6 modos de simetria E' , 4 dos 5 modos de simetria A' . O fato de alguns modos não serem vistos é relativamente corriqueiro,

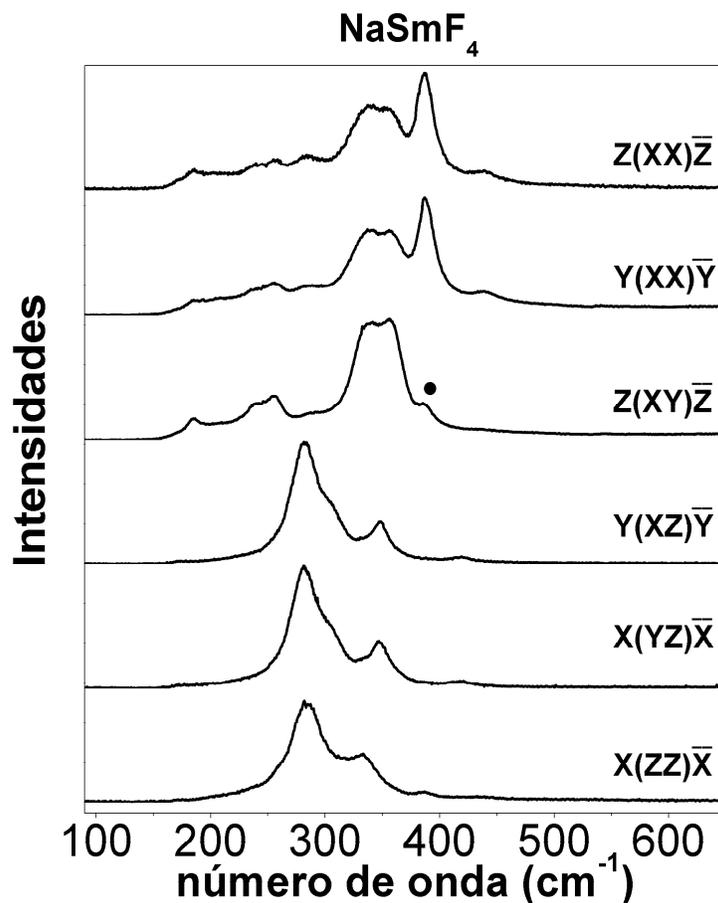


Figura 5.12: Espectros Raman do cristal NaSmF_4 obtidos nas polarizações $Z(XX)\bar{Z}$, $Y(XX)\bar{Y}$, $Z(XY)\bar{Z}$, $Y(XZ)\bar{Y}$, $X(YZ)\bar{X}$ e $X(ZZ)\bar{X}$.

sendo atribuído à sua possível fraca intensidade (modos que modificam pouco o tensor de polarizabilidade Raman ou que criam dipolo fraco, segundo o caso). Quanto aos modos polares do tipo A'' , foram observados 6 modos ao invés dos 4 previstos. Acreditamos que algum ordenamento especial das vacâncias, ao longo do eixo Z, possa ter levado a este efeito.

Em conclusão, pela primeira vez cristais de NaLnF_4 foram estudados por espectroscopias Raman e Infravermelho. Foram atribuídas as simetrias dos modos encontrados e discutidos os possíveis grupos de ponto dos cristais. O GP mais provável mostrou-se

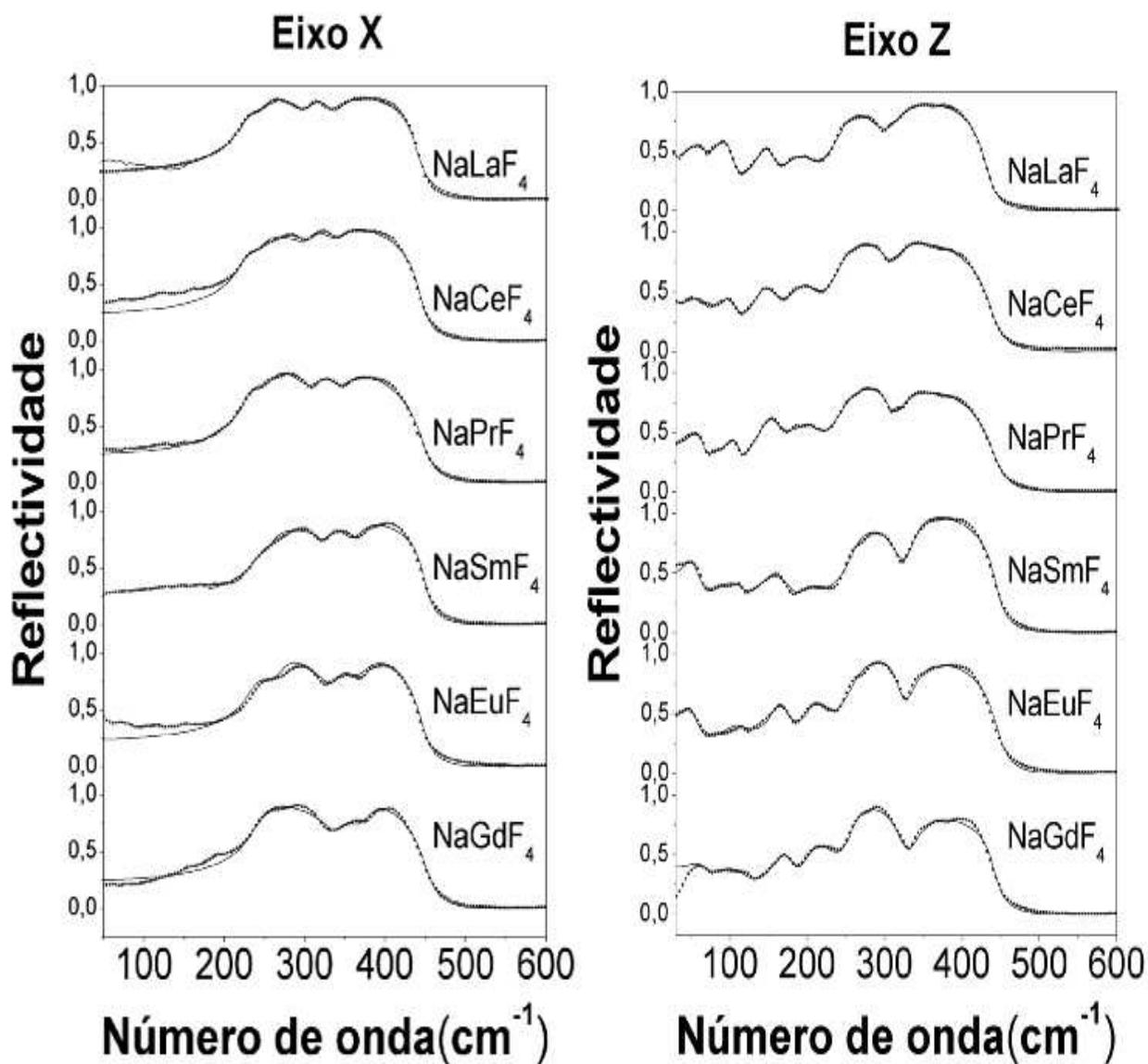


Figura 5.13: Curvas de reflectância experimental (linha pontilhada) e calculada (linha contínua) obtidas para os tetrafluoretos nas direções cristalográficas *X* e *Z*

Tabela 5.9: Parâmetros obtidos através do melhor ajuste dos espectros de reflectância no infravermelho dos cristais NaPrF₄ e NaSmF₄. As frequências (ω) e os amortecimentos (γ) estão em cm⁻¹. $\Delta\varepsilon$ é a força do oscilador correspondente.

NaPrF ₄	ω TO	γ TO	ω LO	γ LO	$\Delta\varepsilon$ TO	NaSmF ₄	ω TO	γ TO	ω LO	γ LO	$\Delta\varepsilon$ TO
X	228	11	256	50	6.434	X	247	21	263	35	3.940
	257	29	311	39	0.031		269	28	325	25	1.142
	313	31	344	43	0.075		328	23	368	23	0.084
	348	40	448	23	0.075		369	21	449	14	0.018
$\varepsilon_o =$	2.453			$\varepsilon_o =$	9.069	$\varepsilon_o =$	2.490			$\varepsilon_o =$	7.674
Z	57	15	67	21	5.527	Z	47	17	64	25	13.708
	107	17	113	14	1.896		106	41	121	33	4.244
	148	15	165	50	3.191		151	36	191	30	3.766
	193	35	213	48	2.130		197	20	200	68	0.040
	244	34	309	31	2.563		259	24	323	35	2.459
	316	34	442	26	0.197		333	27	444	16	0.219
$\varepsilon_o =$	2.453			$\varepsilon_o =$	17.957	$\varepsilon_o =$	2.453			$\varepsilon_o =$	26.889

Tabela 5.10: Quantidade de modos previstos com cálculo de teoria de grupos a partir da estrutura com GP C_{3h} proposta pela literatura e quantidade de modos encontrados por espectroscopia Raman e Infravermelho.

Previsão da literatura	Modos encontrados Infravermelho	Modos encontrados Raman
5A'	-	4A' - X(ZZ) \bar{X}
6E'	4E' - X	5E' - Z(XY) \bar{Z}
4A''	6A'' - Z	-
3E''	-	3E'' - Y(XZ) \bar{Y}

em acordo com uma proposta cristalográfica da literatura. A análise de grupo fator, como uma fórmula Na_{1,5}□₁Ln_{1,5}F₆ para o grupo C_{3h}¹, mostrou-se compatível com os dados vibracionais. Um efeito de ordenamento de vacâncias poderia explicar as poucas divergências desta estrutura com dados espectroscópicos.

Capítulo 6

Conclusões

Como foi proposto, realizamos o estudo por espectroscopias Raman e Infravermelho das séries de monocristais de trifluoretos YF_3 , LnF_3 ($Ln = Tb, Dy, Er, Yb$ e Lu) e de tetrafluoretos $NaLnF_4$ ($Ln = La, Ce, Pr, Sm, Eu$ e Gd). Devido à aplicabilidade de fluoretos cristalinos, principalmente na construção de *lasers* sintonizáveis do estado sólido, há um crescente interesse em estudá-los. Diante disto, a espectroscopia vibracional destes materiais torna-se relevante, pois permite o conhecimento de suas estruturas cristalinas e suas dinâmicas de rede.

No âmbito deste trabalho, obtivemos para os trifluoretos, espectros Raman polarizados por retro-espalhamento para seis configurações de medidas. Os espectros Raman para o LuF_3 e o DyF_3 , que foram obtidos pela primeira vez, se mostraram condizentes com os espectros obtidos para os outros cristais. Os modos totalmente simétricos A_g , sempre se mostraram mais intensos em duas das três configurações de medidas para as quais foram previstos. Explicamos esse comportamento relacionando-o à orientação bem definida do poliedro de coordenação do íon lantanídeo. Observamos que este comportamento dos

modos A_g é comum a todos os trifluoretos e que de acordo com espectros presentes na literatura, ele também aparece em medidas obtidas num espalhamento a 90° . Isto mostra que esses modos independem do lantanídeo particular que compõem cada cristal e também da direção de propagação do fônon. Analisando a evolução da posição de cada modo com o volume da célula unitária, observamos que os modos se dividem em dois grupos. Alguns modos são mais influenciados pelo movimento do íon lantanídeo e outros pelo movimento do íon fluor. Explicamos o comportamento anômalo do modo B_{2g} (#2), que não se enquadra em nenhum dos dois grupos, mostrando que o movimento dos íons neste modo se dá preferencialmente ao longo do eixo c , tornando-o mais sensível à contração deste eixo do que à expansão do volume da célula unitária. Mostramos que as intensidades de dois modos A_g e do modo B_{2g} de mais baixa frequência, dependem da distorção elástica ortorrômbica, tendendo a anular-se quando este parâmetro decresce.

Pela primeira vez foram feitos espectros polarizados de reflectância no infravermelho de cristais com estrutura β - YF_3 . Foram obtidos espectros ao longo dos três eixos cristalográficos. Designamos todos os modos previstos pela teoria de grupos. Com as separações TO-LO obtidas dos melhores ajustes das curvas de reflectância, calculamos as cargas efetivas dos íons lantanídeos e de fluor. Mostramos que há uma boa correlação da covalência das ligações Ln(ou Y)-F com o parâmetro de estrutura fina b_2^0 . Explicamos esta correlação por uma superposição entre os orbitais do Ln(ou Y) e do F, que é tanto maior quanto menor for o íon lantanídeo e portanto menor for a distância entre os primeiros vizinhos Ln(ou Y)-F. Este resultado ajuda-nos a entender por que alguns cristais trifluoretos LnF_3 são bons para serem usados como matrizes *laser* e outros não.

A partir de medidas preliminares de ressonância piezoelétrica e fotos de Laue e com os resultados obtidos por espectroscopia vibracional para os tetrafluoretos, fizemos

uma extensa análise dos modos ativos. Comparamos os modos encontrados, com aqueles que seriam observados considerando-se cada um dos possíveis grupo de pontos (GP) da estrutura. Esta análise nos permitiu encontrar o GP C_{3h} como o mais provável para os cristais NaLnF_4 . Este GP está em acordo com uma das propostas cristalográficas da literatura para esses cristais. Utilizando o único grupo de espaço, C_{3h}^1 , relacionado com esse GP, as posições de Wickoff dadas na literatura e considerando a molécula como sendo $\text{Na}_{1,5}\square_1\text{Ln}_{1,5}\text{F}_6$, calculamos os modos vibracionais ativos em Raman e em Infravermelho. Dentre os modos esperados vimos todos os 3 modos de simetria E'' , 5 dos 6 modos de simetria E' , 4 dos 5 modos de simetria A' . Os modos não vistos, um A' e outro E' , provavelmente são modos de baixa intensidade. Apenas modos vistos ao longo de Z , simetria A'' , foram vistos em maior número do que o previsto pela teoria de grupos. Esperávamos quatro e vimos seis. Explicamos esta divergência como sendo consequência de um possível ordenamento especial das vacâncias, ao longo do eixo Z . Em nenhuma das duas técnicas espectrocópicas observamos modos acima de 500 cm^{-1} . Esta baixa frequência de corte é uma característica essencial para uma matriz *laser*, pois minimiza a possibilidade de transições não radiativas. Em resumo, contribuimos de maneira relevante para o estudo da família NaLnF_4 , pois pela primeira vez foi feito o estudo destes cristais por espectroscopia vibracional e além disto, com este estudo conseguimos comprovar uma das propostas cristalográficas existentes na literatura. Obtivemos também um bom indício de que estes materiais têm aplicabilidade como matrizes para lasers do estado sólido.

Referências

- [1] A. Zalkin and D. H. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 2453 (1953).
- [2] A. K. Cheetham and N. Norman, *Acta Chem. Scand. A.* **28**, 55 (1974).
- [3] F. H. Spedding and D. C. Henderson, *J. Chem. Phys.* **54**, 2476 (1971).
- [4] B. P. Sobolev and P. P. Fedorov, *Sov. Phys.-Crystallogr.* **18**, 392 (1973).
- [5] B. P. Sobolev, I. D. Ratnikova, P. P. Fedorov, B. V. Sinitsyn and G. S. Shanhkalamyan, *Mater. Res. Bull.* **11**, 999 (1976).
- [6] B. P. Sobolev, P. P. Fedorov, K. B. Seiranyan and N. L. Tkachenko, *J. Solid State Chem.* **17**, 201 (1976).
- [7] O. Greis and M. S. R. Cader, *Thermochim. Acta* **87**, 145 (1985).
- [8] K. Rotereau, J. Y. Gesland, P. Daniel and A. Bulou, *Mat. Res. Bull* **28**, 813 (1993).
- [9] C.F. Hempstead and K.D. Bowers, *Phys. Rev.* **118**, 131 (1960).
- [10] S. Hubert, M. Illemassne and E. Simoni, *Opt. Mater.* **8**, 135 (1997).
- [11] F. Hund, *Z. Anorg. Chem.* **261**, 106 (1950).
- [12] K. Rotereau, P. Daniel and J. Y. Gesland, *J. Phys. Chem. Solids* **59**, 969 (1998).

- [13] K. Rotereau, P. Daniel, A. Desert and J. Y. Gesland, *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 1431 (1998).
- [14] V. Trnovcova, L. S. Garashina, A. Skubla, P.P. Fedorov, R. Cicka, E. A. Krivandina and B. P. Sobolev, *Solid State Ionics* **157**, 195 (2003).
- [15] R. G. Wyckoff 1965 *Crystal Structures* (New York: Wiley).
- [16] D. L. Rousseau, R. P. Bauman and S. P. S. Porto, *J. Raman Spectrosc.* **10**, 253 (1981).
- [17] R. P. Bauman and S. P. S. Porto *Phys. Rev.* **161**, 842 (1967).
- [18] I. Oftedal, *Z. Physik. Chem.* **B13**, 190 (1931).
- [19] K. Schlyter, *Aukzv Kemi* **5**, 73 (1953).
- [20] A. Zalkin, D. H. Templeton and T. E. Hopkins, *Inorg. Chem.* **5**, 1466 (1966)
- [21] M. Mansmann, *Z. Kristallogr.* **122**, 375 (1965).
- [22] R. P. Lowndes, J. F. Parrish, C.H. Perry, *Phys.Rev. B* **182**, 913 (1969).
- [23] H. E. Rast, H. H. Caspers, S. Miller and R. A. Buchanan, *Phys. Rev. B* **171**, 1051 (1968).
- [24] W. R. Wilmarth, G. M. Begun, S. E. Nave and J. R. Peterson, *J. Chem. Phys.* **89**, 711 (1988).
- [25] S. K. Misra, P. Mikolalczak and N. R. Lewis, *Phys. Rev. B* **24**, 3729 (1981).
- [26] S. K. Misra, P. Mikolalczak and S. Korczak, *J. Chem. Phys.* **74**, 922 (1981).

- [27] S. Geschwind and J.P. Remeika, *Phys. Rev.* **122**, 757 (1961).
- [28] A. Abragam and B. Bleaney, in *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, p. 863 (Clarendon Press, Oxford, 1970).
- [29] M. Synek and J. Shultz, *Phys. Lett.* **32**, 751 (1976).
- [30] K. J. Guedes, Tese de Doutorado UFMG, Belo Horizonte, Brazil, (2000).
- [31] K. J. Guedes, K. Krambrock and J. Y. Gesland, *J. Phys: Condens. Matter* **11**, 7211 (1999).
- [32] K. J. Guedes, K. Krambrock and J. Y. Gesland, *J. Phys. and Chem. Solids* (62), 485 (2001).
- [33] B. P. Sobolev, D. A. Mineev and V. P. Pashutin, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **150**, 791 (1963).
- [34] J. H. Burns, *Inorg. Chem.* **4**, 881 (1965).
- [35] R. E. Thoma, H. Insley and G. M. Hebert, *Inorg. Chem.* **5**, 1222 (1966).
- [36] P. P. Fedorov, I. I. Buchinskaya, O. S. Bondareva and L. L. Vistin, *Russian J. Inorg. Chem.* **41**, 1633 (1996).
- [37] P. P. Fedorov, I. I. Buchinskaya, O. S. Bondareva, L. L. Vistin and B. P. Sobolev, *Russian J. Inorg. Chem.* **41**, 1823 (1996).
- [38] P. P. Fedorov, I. I. Buchinskaya, O. S. Bondareva, L. L. Vistin, D. A. Ershov, S. P. Ivanov, V. A. Stasyuk and B. P. Sobolev, *Russian J. Inorg. Chem.* **45**, 949 (2000).

- [39] D. Zakaria, M. T. Fournier, R. Mahiou and J. C. Cousseins, *J. Alloys and Compd.* **188**, 250 (1992).
- [40] D. Zakaria, R. Mahiou, D. Avignant and M. Zahir, *J. Alloys and Compd.* **257**, 65 (1997).
- [41] A. Grzechnik, P. Bouvier, M. Mezouar, M. D. Mathews, A.K.Tyagi and J. Kohler, *J. Solid State Chem.* **165**, 159 (2002).
- [42] N. Martin, P. Boutinaud, M. Malinowski, R. Mahiou and J. C. Cousseins, *J. Alloys Compd.* **275**, 304 (1998).
- [43] H. S. Kiliaan, J. F. A. K. Kotte and G. Blasse, *Chem. Phys. Lett.* **133**, 425 (1997).
- [44] W. Karl Krämer, Daniel Biner, Gabriela Frei, U. Hans Güdel, P. Markus Hehlen and R. Stefan Lüthi, *Chem. Mttter* **16**, 1244 (2004).
- [45] G. Turrel 1972 *Infrared and Raman Spectra of Crystals* (London: Academic Press), p.p. 164-169.
- [46] M. Balkanski 1980 *Handbook of Semiconductors*(North-Holland: Publishing Company), 2 p.p. 498-543.
- [47] F. Gervais and P. Echegut, *Incommensurate phases in dielectrics*, edited by R. Blinc and A. P. Levanyuk (North Holland, Amsterdam, 1986), p. 337.
- [48] G. R. Fowles 1975 *Introcuction To Modern Optics* (United Kingdon: Contable and Company, LTD Publishing).
- [49] H. Poulet and J. P. Mathieu 1976 *Vibration Spectra And Symetry of Crystals*(Gordon and Breach: Scientific Publishers).

- [50] W. Hayes and R. Loudon, *Scattering of Light by Crystals*. Wiley-Interscience. New York, 1978.
- [51] R. E. Thoma, C. F. Weaver, H. A. Friedman, H. Insley, L. A. Harris and H. A. Yakel, *Journal of Physical Chemistry* **65**, 1096 (1961).
- [52] R. D. Shannon, *Acta Cryst. A* **32**, 751 (1976).
- [53] J. C. Toledano and P. Toledano 1987 *The Landau Theory of Phase Transitions* (Singapore: World Scientific Publishing).
- [54] D. D. Meneses, desouza@cnrs-orleans.fr, Program IRFit99, Universidade d'Orleans, França (1999).
- [55] S. Salaun, M. T. Fornoni, A. Bulou, M. Rousseau, P. Simon, J. Y. Gesland, *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 6941 (1997).
- [56] G. J. Quarles, L. Esterowitz, G. M. Roseblat, R. Uhrin and R. F. Belt, *Proc. Advanced Solid State Lasers* **13**, 306 (1992).
- [57] J. F. Scott, *Phys. Rev. B* **4**, 1380 (1970).
- [58] K. Sushil, S. K. Misra and Mojtaba Kahrizi, *Phys. Rev. B* **32**, 4738 (1985).
- [59] J. M. Breteau and J. Y. Gesland, *Optical Materials* **5**, 267 (1996).