



Universidade Federal do Ceará

Departamento de Física

Glaydson Francisco Barros de Oliveira

**Determinação dos modos de vibração e do índice de
refração não-linear dos compostos RECOB**

Fortaleza/CE

2008

Glaydson Francisco Barros de Oliveira

Determinação dos modos de vibração e do índice de refração não-linear dos compostos RECOB

Orientador: Prof. Dr. Ilde Guedes da Silva

Dissertação apresentada ao Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Física.

Fortaleza/CE

2008

Ficha catalográfica elaborada pela Bibliotecária Ana Cristina Azevedo U. Melo CRB-3/572

O47d Oliveira, Glaydson Francisco Barros de

Determinação dos modos de vibração e do índice de refração não-linear dos compostos RECOB/ Glaydson Francisco Barros de Oliveira.
56f, il. color. enc.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008.
Área de Concentração : Física da Matéria Condensada
Orientador: Prof. Dr. Ilde Guedes da Silva

1.Raman 2. RECOB 3. Fônons 4. Z – Scan 5. óptica não-linear I. Silva, Ilde Guedes da (orient.) II. Universidade Federal do Ceará – Pós-Graduação em Física III. Título

CDD 530

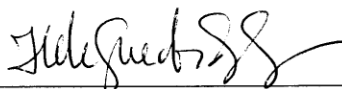
Glaydson Francisco Barros de Oliveira

**Determinação dos modos de vibração e do índice de
refração não-linear dos compostos RECOB**

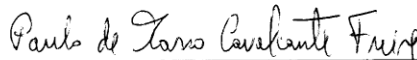
Dissertação submetida à Coordenação do
Curso de Pós-Graduação em Física, da
Universidade Federal do Ceará, como
requisito parcial para a obtenção do grau
de Mestre em Física.

Aprovada em 25 / 01 / 2008

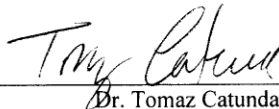
BANCA EXAMINADORA



Dr. Ilde Guedes da Silva (Orientador)
Universidade Federal do Ceará



Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire
Universidade Federal do Ceará



Dr. Tomaz Catunda
IFSC/USP

“ O homem de fé realiza o impossível sem perceber” (Gilmar Ricarte)
“Façamos o que pudermos e, se não pudermos, peçamos a Deus para que possamos” (Sto Agostinho)

Agradecimentos

- À Deus, por todas as conquistas alcançadas e pelo dom da vida;
- Aos meus pais, Aldo Pascoal de Oliveira Filho e Dizedma Maria Barros de Oliveira, por tudo o que fizeram e ainda fazem por mim até hoje, sempre com amor e dedicação;
- Ao Prof. Dr. Ilde Guedes, meu orientador, por aceitar a árdua missão de orientar um aluno inexperiente no meio científico, pelo apoio, confiança, dedicação que se dispôs durante todo o período de sua orientação e, também, pelas exortações tão merecidas, pois muitas delas funcionaram para mim como uma mola propulsora que me impulsionou a ir mais além;
- Ao Prof. Dr. Alejandro Pedro Ayala, pela importante contribuição na discussão dos resultados de espectroscopia Raman;
- Ao Prof. Dr. Josué Mendes Filho, pela confiança depositada em mim;
- Aos meus irmãos, Gizelly Francisca Barros de Oliveira e Gabryel Francisco Barros de Oliveira, pela compreensão e apoio quando na ausência nas obrigações de casa e nos encontros da família;
- Aos meus amigos Éder Nascimento Silva e Clenilton Costa dos Santos, pelo auxílio na utilização dos programas de computador e na realização e interpretação das medidas Raman;
- À COT, por auxiliar em minha formação espiritual – humana e pelos inúmeros momentos de felicidade que tem me proporcionado;
- À Ticiany Lopes, por suas orações, compreensão, incentivo e dedicação depositadas em mim;
- A J. Wang, X. Hu e H. Zhang por nos fornecerem as amostras para a realização deste trabalho;
- Aos colegas do curso: Acrísio, Alexandre Paschoal, Alex, Alexander Arley, Arian Paula, Adelmo Sabino, Bartolomeu Neto, Cleanio, Damasceno, Eduardo, Euzenil, Almeida, João Claudio, José Alves, J.J (Jota Jota), Michel Granjeiro, Sara Honorato, Willamy, pelos momentos de trabalho e descontração que passamos durante estes anos;
- Ao meu amigo Thiago de Melo Santiago, pelo exemplo de amizade a quem eu tanto prezo;

- Aos meus avós Aldo Pascoal de Oliveira e Marisaura Torres de Oliveira, pelo apoio e dedicação, exemplos a serem seguidos;
- Ao Prof. Dr. Sergio Carlos Zílio (DFCM-IFSC-USP), pela acolhida em seu laboratório;
- Ao Dr. Lino Misoguti (DFCM-IFSC-USP), por gentilmente nos ajudar nas medidas de z-scan;
- Aos professores dos cursos de Física das Universidades Estadual e Federal do Ceará, UECE e UFC, por terem contribuído de forma significativa em meu crescimento intelectual e acadêmico;
- Às funcionárias da secretária da pós-graduação do curso de Física da UFC, Ana Cleide e Rejane, pela presteza na orientação de assuntos acadêmicos;
- Finalmente, ao CNPq, pelo tão importante suporte financeiro.

Resumo

Nesta dissertação apresentamos os espectros de fônons dos oxiboratos de cálcio e terra-rara [$\text{RECa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$, RE = La e Gd], obtidos utilizando a técnica de espalhamento Raman. As frequências observadas foram designadas com base nas vibrações do grupo BO_3 e correlações com outros compostos similares já apresentados na literatura. Discutimos a influência da substituição do íon RE na distribuição de fônons destes compostos. Duas modificações foram observadas quando o Gd^{3+} é substituído pelo La^{3+} : a frequência da maioria dos fônons diminui e a diferença na frequência entre as componentes do duplete $\nu_1(\text{BO}_3)$ decresce. Todos estes resultados resultam da expansão da rede monoclinica.

Também determinamos através da técnica de z-scan, o índice de refração não-linear (n_2) destes compostos, que podem vir a ser utilizados como meios hospedeiros para lasers do tipo Yb-RECOB. Os elevados valores do índice de refração não-linear medidos indicam a possibilidade destes materiais exibirem efeitos tipo lente (Kerr-lensing) e de auto-modulação de fase substanciais, e, portanto, serem utilizados como osciladores e amplificadores lasers no regime de femtosegundos.

Abstract

In this work we present the room-temperature phonon spectra of the rare-earth calcium oxyborates [RECa₄O(BO₃)₃, RE=La and Gd] obtained using Raman scattering technique. The observed frequencies were assigned on the basis of the borate (BO₃) vibrations and correlations with previous data reported for other similar compounds. The influence of the RE ion substitution on the phonon distribution is discussed. Two main features were observed when La³⁺ replaces for Gd³⁺: the frequency of most of the phonons shifts downwards and the frequency difference between the components of the $\nu_1(\text{BO}_3)$ doublet decreases. All these features result from the monoclinic lattice expansion.

We also present the *z*-scan characterization of the nonlinear refractive indices (n_2) of these compounds, which are new promising Yb-doped laser hosts. High values of the nonlinear refractive indices indicate the possibility of substantial Kerr-lensing and self-phase modulation effects in femtosecond oscillators and amplifiers.

Conteúdo

Agradecimentos	ii
Resumo	iv
Abstrac	v
Conteúdo	vi
Lista de Figuras	viii
Lista de Tabelas	x
1. Introdução	1
2. Crescimento e caracterização estrutural	4
2.1. Introdução.....	4
2.2. Crescimento	4
2.3. Estrutura Cristalina.....	6
2.4. Orientação dos eixos cristalográficos.....	14
3. Espectros de fônons	16
3.1. Introdução.....	16
3.2. Espalhamento Raman.....	16
3.3. Aparato Experimental.....	20
3.4. Determinação dos modos de vibração.....	22
3.5. Resultados e discussões.....	27
4. Índice de refração não-linear (n_2)	40
4.1. Introdução.....	40
4.2. Origens da não-linearidade óptica e índice de refração não-linear.....	40

4.3.	A técnica de varredura(z-scan).....	43
4.4.	Aparato Experimental.....	47
4.5.	Resultados e discussões.....	47
5.	Considerações finais.....	52
	Referências Bibliográficas.....	54

Lista de Figuras

1. Fotografias dos cristais GdCOB e LaCOB estudados neste trabalho.....	04
2. Fotografia do cristal LaCOB com 60 mm de comprimento aproximadamente.....	05
3. Espectro de transmissão do LaCOB, na região (UV - IR) de 200 - 3200 nm.....	06
4. Projeção da estrutura atômica da célula unitária do RECOB no plano ab.....	07
5. Estrutura octaedral do grupo REO ₆	09
6. Estrutura octaedral dos grupos (a) Ca(1)O ₆ e (b) Ca(2)O ₈	09
7. Átomos de Boro B(1) e B(2) ocupando sítios diferentes.....	11
8. Desenho dos grupos (a) B(1)O ₃ e (b) B(2)O ₃	12
9. Ligações que envolvem o oxigênio O(1).....	12
10. Orientação relativa dos eixos ópticos (X, Y ,Z) aos eixos cristalográficos (a, b, c) do cristal RECOB.....	14
11. Operações de simetria da molécula da água, H ₂ O: rotação em torno do eixo que passa através do oxigênio C ₂ (180°), reflexões nos planos σ_v' e σ_v	19
12. Diagrama esquemático do aparato experimental.....	21
13. Modos normais de vibrações da molécula BO ₃ isolada ν_1 corresponde ao modo de estiramento simétrico; ν_2 corresponde ao modo de dobramento simétrico; ν_3 corresponde ao modo de estiramento anti-simétrico e ν_4 corresponde ao modo de dobramento anti-simétrico.....	26
14. Espectro Raman do GdCOB e LaCOB, a temperatura ambiente. (a) fônons com simetria A'(TO). (b) e (c) fônons com simetria A'(TO+LO) \oplus A''(TO).....	28

15. Espectros Raman do cristal GdCOB. (a) Espectros obtidos por Lorriaux-Rubbens <i>et al</i> [1] e (b) Espectros obtidos por Maczka <i>et al</i> [16].	30
16. Espectros IR para o cristal GdCOB obtidos por Maczka <i>et al</i> [16].....	31
17. Diagrama simplificado da estrutura molecular do RECOB para átomos situados em um raio de 5 Å tendo o O(6) como átomo central.....	38
18. Arranjo experimental típico da técnica de z-scan.....	44
19. Efeito lente na técnica de varredura-z para o caso $n_2 > 0$. (a) Quando a amostra está antes do foco o feixe aparece mais expandido na posição do diafragma. (b) Quando está após o foco o feixe tende a ser colimado. (c) Transmitância normalizada T(z) em função da posição da amostra ao longo do eixo Z.....	45
20. Curvas da transmitância normalizada para a SiO ₂	49
21. Curvas de z-scan obtidas nos compostos GdCOB e LaCOB, considerando a polarização do laser paralela aos eixos ópticos X e Z.....	50

Lista de Tabelas

1. Coordenadas atômicas.....	08
2. Distâncias interatômicas dos íons RE^{3+} e Ca^{2+} no RE(Gd e La)COB.....	10
3. Sítios de simetrias dos átomos na estrutura (RECOB).....	13
4. Parâmetros cristalográficos para os compostos RECOB (RE = La e Gd).....	15
5. Sítios de simetrias dos átomos e número de modos de vibração.....	24
6. Diagrama de correlação para a vibração interna do íon BO_3^{3-} nos sítios C_1 e C_s , respectivamente.....	25
7. Análise do fator de grupo dos fônons dos cristais RECOB. $n(N)$ é o número de graus de liberdade, $n(A)$ o número de modos acústicos, $n(T)$ o número de modos tipo translação, $n(R)$ o número de modos tipo rotação, $n(O_1)$ o número de vibrações do átomo O1 não ligado ao Boro, e $n(i)$ o número de vibrações internas. R e IR denotam as vibrações que são ativas no espalhamento Raman e IR.....	27
8. Freqüências (cm^{-1}) e prováveis atribuições das medidas das vibrações no RECOB (RE=Gd and La). (s – intensa ;vs – muito intensa; m – media ;w – fraca ;vw – muito fraca; sh– ombro).....	35-36
9. Distâncias interatômicas ($d(\text{Å})$) para os grupos BO_3 e REO_6 na estrutura RECOB.....	37
10. Valores de ΔT_{p-v} , $\Delta\Phi_0$ e n_2	50

Capítulo 1

Introdução

A busca por novos materiais ópticos não-lineares levou ao desenvolvimento de uma nova classe de oxiboratos, denominados oxiboratos de cálcio e terra-rara, cuja fórmula química é $\text{RECa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ (RECOB) onde o elemento terra rara, denotado por RE, pertence à família dos lantanídeos incluindo o Ítrio e o Escândio (La-Lu ;Y, Sc).

Todos os cristais pertencentes à família RECOB podem ser obtidos pelo método Czochralski de crescimento [2]. À temperatura ambiente esses cristais apresentam estrutura monoclinica não centro-simétrica similar ao cristal de fluoroborato de cálcio ($\text{Ca}_5(\text{BO}_3)\text{F}$), que pertence ao grupo espacial C_s^3 (Cm) com duas moléculas por célula unitária ($Z = 2$), onde apenas um dos eixos cristalinos coincide com um dos eixos ópticos (Y//b).

Geralmente os cristais RECOB são não-higroscópicos, quimicamente estáveis, possuem boas propriedades mecânicas e piezoelétricas, são transparentes no intervalo entre 240 e 2800 nm, e apresentam um eficiente desempenho na geração de segundo harmônico. Existem inúmeros trabalhos relacionados aos cristais RECOB, puros e dopados. A seguir, apresentamos uma análise sucinta da literatura envolvendo estes compostos.

No início da década de 1990, Khamaganova *et al* [3] discutiram o crescimento do SmCOB. Estudos similares foram publicados nas Refs. [4-10]. Norrestam *et al* [11] investigaram a estrutura de outros compostos RECOB (RE = La, Nd, Gd, Er e Y), verificando que eram todos isoestruturais ao composto SmCOB. Shimizu *et al* [12] investigaram a estabilidade da estrutura monoclinica do LaCOB em função da variação da temperatura. Outros autores descreveram a estrutura do RECOB dopado com Nd^{3+} , Ce^{3+} , Er^{3+} e/ou Yb^{3+} .

As propriedades ópticas, térmicas e piezoelétricas desses cristais foram discutidas por vários autores. Dentre eles, Adams *et al* [13] verificaram que o LaCOB apresenta uma eficiente performance não linear na geração de segundo harmônico (532 nm). Jiang *et al* [14] investigaram a transmissão óptica, o índice de refração, o calor específico e o

coeficiente de expansão térmica do LaCOB. Shimizu *et al* [15] investigaram as constantes dielétrica, elástica e piezométrica do LaCOB à temperatura ambiente.

As técnicas de espectroscopia Raman e Infravermelho (IR) foram utilizadas na obtenção dos espectros vibracionais dos cristais RECOB, puros e dopados. Em 2000, Lorriaux-Rubbens *et al* [1] determinaram o espectro Raman para o GdCOB, YCOB e EuCOB. Através da análise dos espectros Raman polarizados à temperatura ambiente, eles puderam observar que esses cristais apresentavam espectros bastante similares e que os modos internos de vibração devido ao grupo BO_3 , ocorrem na região $590 - 1400 \text{ cm}^{-1}$.

Em 2004, Maczka *et al* [16] discutiram a dinâmica de rede do GdCOB. Estes autores corrigem as designações (assignments) para as vibrações anteriormente estabelecidas, propondo designações mais precisas para os modos da região de baixa frequência ($\nu < 550 \text{ cm}^{-1}$). Dependendo da geometria de polarização utilizada observaram modos do tipo TO, LO e TO-LO. No entanto, alguns modos designados por estes autores não estavam bem resolvidos espectralmente e outros eram muito pouco intensos. Na verdade, a relação sinal-ruído dos espectros apresentados é baixa para frequências maiores que 1000 cm^{-1} .

Em 2000, Dominiak-Dzik *et al* [17], investigaram o espectro vibracional para o $\text{Nd}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$ GdCOB, utilizando as técnicas de espalhamento Raman e infravermelho. Porém a relação sinal-ruído dos espectros mostrados é ainda pior do que a apresentada na Ref. [16].

Em 2003, Xia *et al* [18, 19] e Lu *et al* [20] obtiveram os espectros Raman a temperatura ambiente dos compostos $\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}:\text{GdCOB}$, $\text{Nd}^{3+}:\text{GdCOB}$ e $\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}:\text{YCOB}$, respectivamente. Estes autores não observaram nenhuma variação significativa na frequência dos modos em relação aquelas do cristal puro. Isto está de acordo com o fato que a mudança nas distâncias interatômicas devido a substituição parcial do RE ser mínima ($< 0,02 \text{ \AA}$).

Apesar de encontrarmos algumas informações relativas a várias propriedades físicas do LaCOB, não encontramos nenhuma informação acerca de seu espectro de fônons. Portanto, um dos objetivos deste trabalho é determinar, utilizando a técnica de espectroscopia Raman, os modos vibracionais à temperatura ambiente deste composto. Para uma melhor compreensão dos resultados também apresentamos o espectro de fônons do

GdCOB. Embora similares, os espectros Raman do LaCOB e do GdCOB exibem algumas diferenças que são atribuídas a variações dos comprimentos das ligações químicas entre os átomos na célula unitária. Determinamos também o índice de refração não-linear (n_2) para $\lambda=780$ nm, utilizando a técnica de varredura z (z-scan) [21]. Mais uma vez, utilizamos os valores obtidos no GdCOB por Major *et al* [22] para comparação. Esta determinação é importante uma vez que estes compostos são utilizados como matrizes hospedeiras para lasers do tipo RE:RECOB.

Esta dissertação encontra-se dividida da seguinte forma: no Capítulo 2, discutimos as características estruturais do composto RECOB. Descrevemos de forma concisa como cristais dessa família são crescidos e devidamente orientados. Ainda no mesmo Capítulo, descrevemos os sítios de simetrias ocupados pelos átomos; no Capítulo 3, revisamos os fundamentos básicos da técnica de espectroscopia Raman, explicamos como correlacionar os resultados obtidos com a Teoria de Grupos e discutimos os espectros de fônons do LaCOB e GdCOB; no Capítulo 4, discutimos brevemente a técnica de z-scan e apresentamos os resultados para o LaCOB e GdCOB; por fim, no Capítulo 5 apresentamos os comentários finais.

Capítulo 2

Crescimento e caracterização estrutural

2.1. Introdução

Neste Capítulo discutimos o processo de crescimento, as características estruturais e quais são as orientações dos eixos cristalinos do LaCOB e do GdCOB.

2.2. Crescimento

As amostras dos cristais LaCOB e GdCOB utilizados nesta dissertação são mostradas na Fig. 1. Estes cristais foram crescidos por J. Wang, X. Hu e H. Zhang no Laboratório de Materiais Cristalinos da Universidade de Shandong, na China. Os cristais GdCOB e LaCOB utilizados neste trabalho têm dimensões $8,7 \times 11,4 \times 8,7 \text{ mm}^3$ e $4,9 \times 4,6 \times 4,6 \text{ mm}^3$, respectivamente.

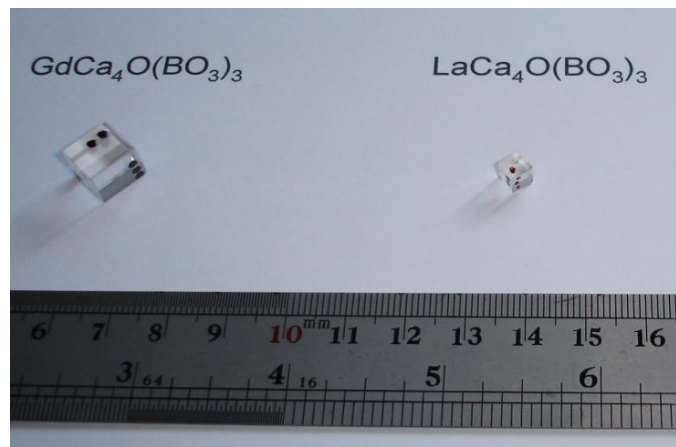


Figura 1. Fotografias dos cristais GdCOB e LaCOB estudados neste trabalho.

O processo de crescimento dos cristais GdCOB e LaCOB é descrito detalhadamente por Wang *et al* [23] e H. Takeda *et al* [24], respectivamente. Sendo assim, baseado nesses artigos, discutiremos brevemente o processo de crescimento destes cristais.

Esses compostos foram preparados pela reação clássica do estado-sólido, com (Gd ou La)₂O₃ e B₂O₃ em proporções estequiométricas. Todos os cristais RECOB seguem um mesmo roteiro de preparação, sendo distintos apenas quanto aos reagentes. Para ilustrar o método de fluxo de crescimento, analisemos as fases do crescimento, que são:

- (i) Em um cadinho de platina é colocada quantidades adequadas de óxido de terras raras (Gd ou La)₂O₃ misturado com CaCO₃ e B₂O₃
- (ii) O cadinho preenchido com a mistura é então levado à mufla, a qual é aquecida até 950 °C por um período de 10-18 horas,
- (iii) Depois de resfriados e cortados, os cristais (sementes) são novamente aquecidos à temperatura próxima de 1350°C por mais 24h. O crescimento ocorre durante o resfriamento do cadinho.

A Fig. 2 mostra um cristal LaCOB crescido por este método.

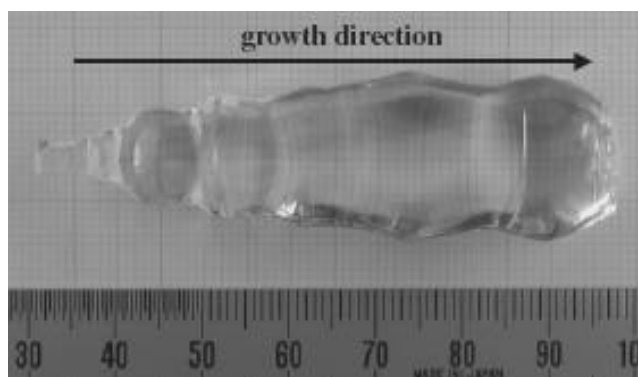


Figura 2. Fotografia do cristal LaCOB com 60 mm de comprimento aproximadamente.

Os cristais GdCOB e LaCOB são transparentes no intervalo de comprimentos de onda entre 320 e 2600 nm, como mostrado na Fig.3 para o LaCOB, onde a incidência da luz é ao longo do eixo de maior simetria (eixo - b).

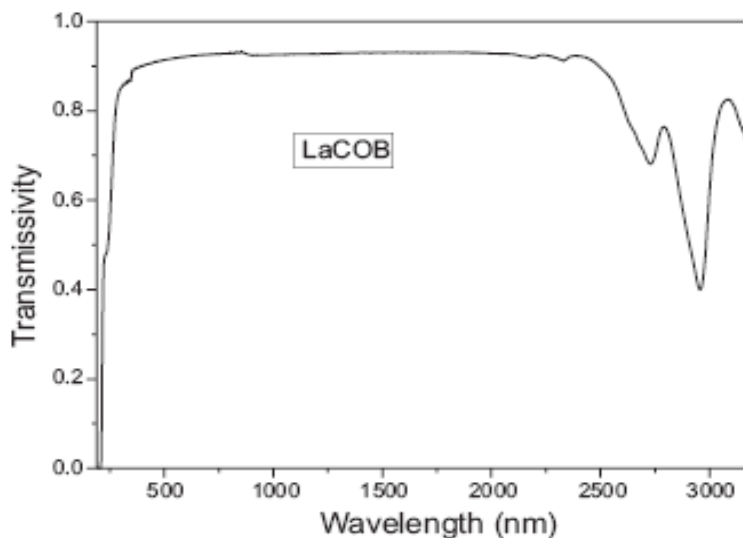


Figura 3. Espectro de transmissão do LaCOB, na região (UV - IR) de 200 - 3200 nm.

2.3. Estrutura cristalina

A análise por difração de raios – X mostrou que os cristais RECOB cristalizam-se à temperatura ambiente, em uma estrutura monoclinica pertencente ao grupo espacial Cm (C_s^3) com duas moléculas por célula unitária $Z = 2$. Este composto é isoestrutural ao fluoroborato de cálcio $Ca_5(BO_3)_3F$, que é relacionado à estrutura comum da fluoroapatita $Ca_5(PO_4)_3F$ [5, 14, 25-28].

Para que a estrutura do cristal seja analisada é necessário conhecer a posição que cada átomo ocupa no cristal, sendo que para isso recorreremos à Ref. [29] para construirmos a Tabela 1 com as coordenadas atômicas. Uma vez conhecidas as coordenadas atômicas, com a ajuda do programa computacional atoms podemos analisar a estrutura do cristal. Na Fig. 4, mostramos a projeção no plano ab, da estrutura da célula unitária do RECOB. Devemos salientar que o eixo de maior simetria é o eixo b, o que explica o fato de não conseguirmos visualizar claramente esta estrutura ao longo dos demais planos.

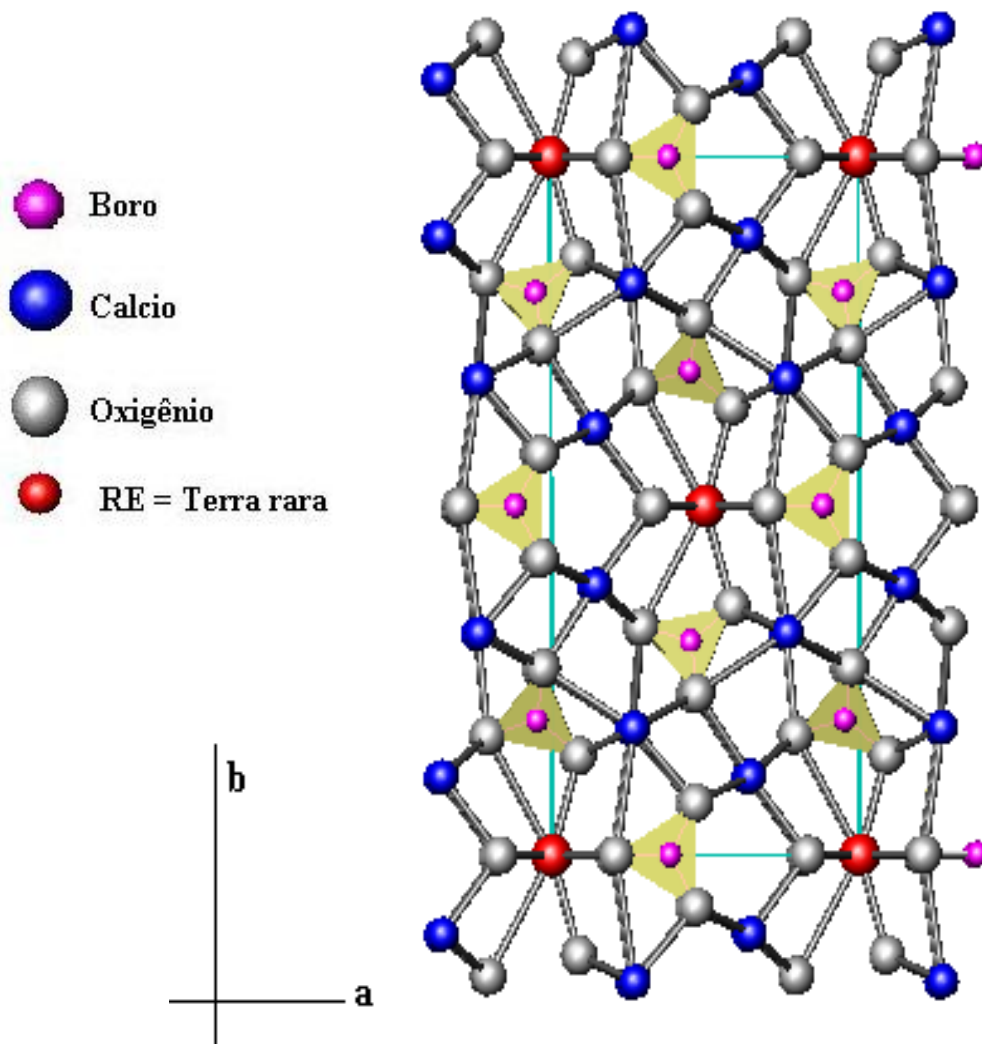


Figura 4. Projeção da estrutura atômica da célula unitária do RECOB no plano ab.

Tabela 1. Coordenadas atômicas.

Coordenadas atômicas			
Átomo	X/a	Y/a	Z/a
RE	0	0	0
Ca(1)	0,1415	0,3873	0,3263
Ca(2)	0,2618	0,1816	0,6521
O(1)	0,8259	0	0,4212
O(2)	0,4611	-0,0746	0,7490
O(3)	0,7925	0,1724	-0,1146
O(4)	0,0862	0,1430	0,0781
O(5)	0,9690	0,2684	0,2773
O(6)	0,2024	0	0,6087
B(1)	0,3762	0	0,7011
B(2)	0,9491	0,1944	0,0819

A estrutura do RECOB contém seis tipos de oxigênio, quatro ocupando sítios de simetria C_1 e dois ocupando sítios com simetria C_s . O RE encontra-se em um sítio de simetria C_s ligado a seis íons de oxigênio e localizado no plano do espelho cristalográfico ao longo do eixo-c. O ambiente do íon de RE^{3+} é um octaedro distorcido, como mostrado na Fig.5. As distâncias do RE(Gd e La) aos oxigênios são dadas na Tabela 2.

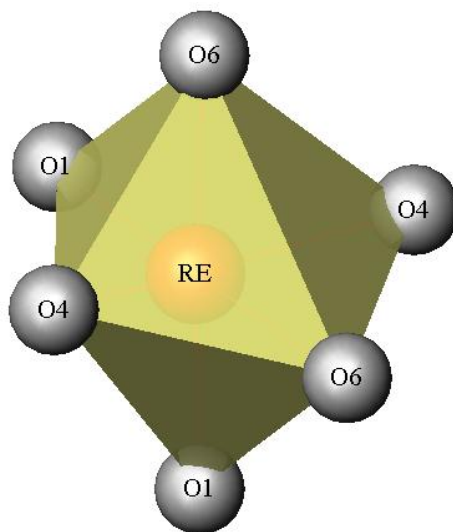


Figura 5. Estrutura octaedral do grupo REO_6 .

Os íons de Ca^{2+} ocupam dois sítios de simetria C_1 : Ca(1) liga-se a seis oxigênios, enquanto Ca(2) liga-se a oito oxigênios formando assim octaedros distorcidos, conforme mostram as Figs. 6 (a) e (b), respectivamente. As distâncias interatômicas são mostradas na Tabela 2.

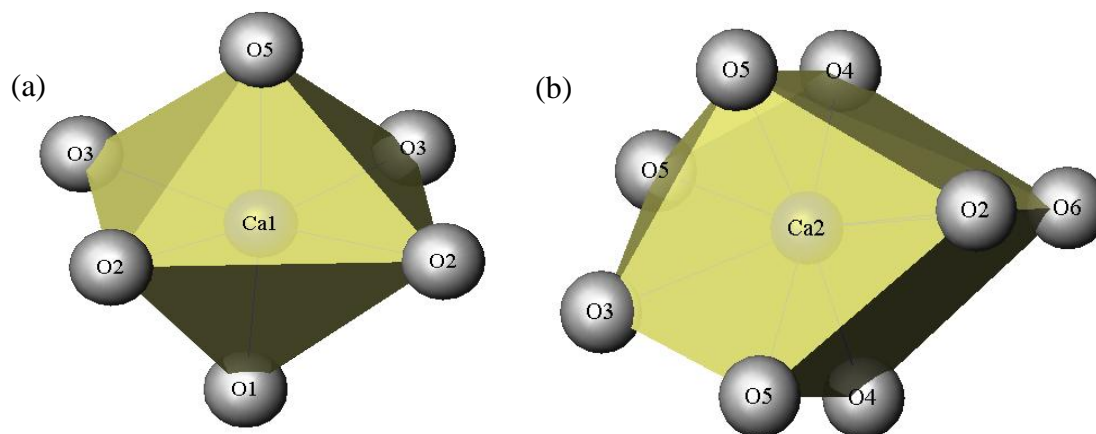


Figura 6. Estrutura octaedral dos grupos (a) $Ca(1)O_6$ e (b) $Ca(2)O_8$.

Tabela 2. Distâncias interatômicas dos íons RE³⁺ e Ca²⁺ no RE(Gd e La)COB.

Distâncias (Å) do grupo (Gd e La)O ₆		Distâncias (Å) do grupo Ca(1)O ₆		Distâncias (Å) do grupo Ca(2)O ₈	
Gd – O (1)	2, 253 Å	Ca (1) – O (1)	2, 319 Å	Ca (2) – O (1)	2, 328 Å
Gd – O (1)	2, 244 Å	Ca (1) – O (2)	2, 352 Å	Ca (2) – O (3)	2, 472 Å
Gd – O (4)	2, 389 Å	Ca (1) – O (2)	2, 367 Å	Ca (2) – O (4)	2, 329 Å
Gd – O (4)	2, 389 Å	Ca (1) – O (3)	2, 365 Å	Ca (2) – O (4)	2, 349 Å
Gd – O (6)	2, 344 Å	Ca (1) – O (3)	2, 323 Å	Ca (2) – O (5)	2, 839 Å
Gd – O (6)	2, 443 Å	Ca (1) – O (5)	2, 343 Å	Ca (2) – O (5)	2, 466 Å
				Ca (2) – O (5)	2, 630 Å
				Ca (2) – O (6)	2, 941 Å
La – O (1)	2, 291 Å	Ca (1) – O (1)	2, 342 Å	Ca (2) – O (1)	2, 351 Å
La – O (1)	2, 284 Å	Ca (1) – O (2)	2, 390 Å	Ca (2) – O (3)	2, 495 Å
La – O (4)	2, 410 Å	Ca (1) – O (2)	2, 407 Å	Ca (2) – O (4)	2, 366 Å
La – O (4)	2, 410 Å	Ca (1) – O (3)	2, 404 Å	Ca (2) – O (4)	2, 389 Å
La – O (6)	2, 383 Å	Ca (1) – O (3)	2, 360 Å	Ca (2) – O (5)	2, 874 Å
La – O (6)	2, 484 Å	Ca (1) – O (5)	2, 365 Å	Ca (2) – O (5)	2, 505 Å
				Ca (2) – O (5)	2, 672 Å
				Ca (2) – O (6)	2, 965 Å

Todos os octaedros compartilham seus vértices com os triângulos formados pelos grupos BO₃ para dar forma a uma rede tridimensional. O átomo de boro ocupa dois sítios de simetria distintos na rede, B(1) e B(2), ligados a três átomos de oxigênio, que podem ser vistos na Fig.7, onde observamos a presença de triângulos iguais, significando que todos os triângulos paralelos representam o mesmo sítio de simetria.

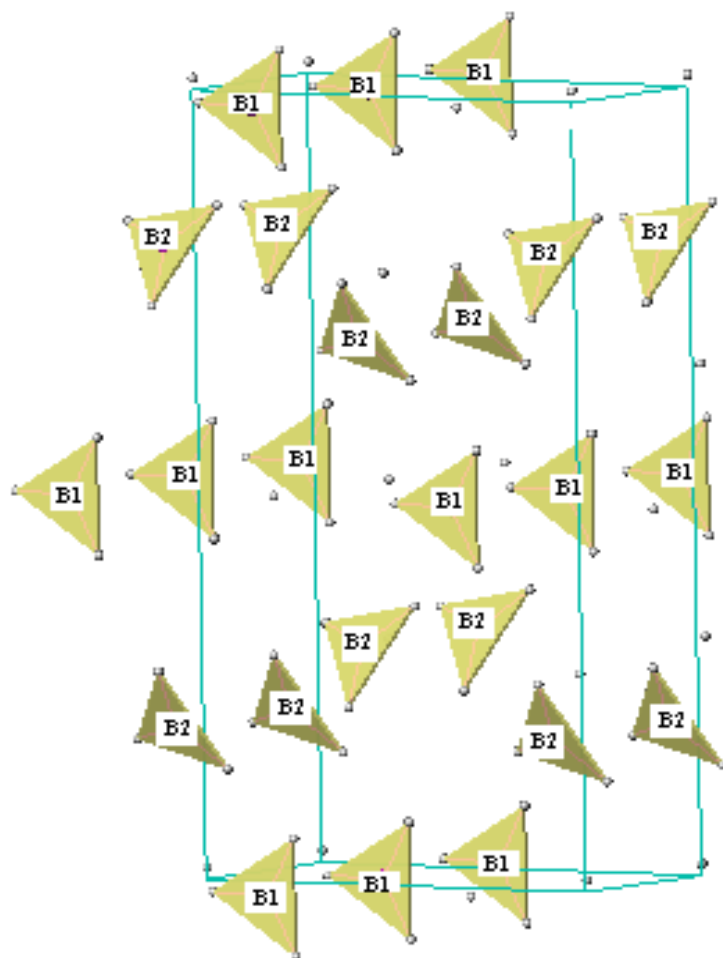


Figura 7. Átomos de Boro B(1) e B(2) ocupando sítios diferentes.

O B(1) está ligado a dois oxigênios O(2) e a um oxigênio O(6) formando assim um triângulo isósceles com sítio de simetria C_s , enquanto o B(2) está ligado aos oxigênios O(3), O(4) e O(5) formando um triângulo escaleno com sítio de simetria C_1 , conforme mostram as Figs. 8(a) e 8(b), respectivamente.

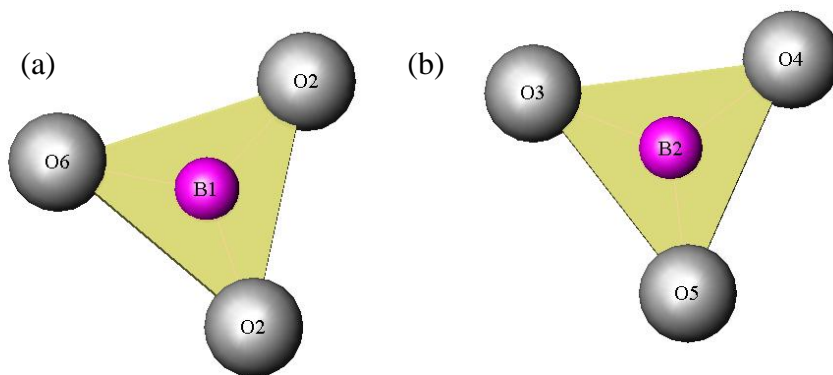


Figura 8. Diagrama esquemático dos grupos (a) B(1)O₃ e (b) B(2)O₃.

O grupo BO₃ é conectado aos octaedros distorcidos REO₆ e CaO₆. Deve-se notar que nem todos os oxigênios estão ligados ao átomo de boro, como é o caso do O(1) que liga-se somente ao RE³⁺ e ao Ca²⁺, como mostra a Fig. 9 .

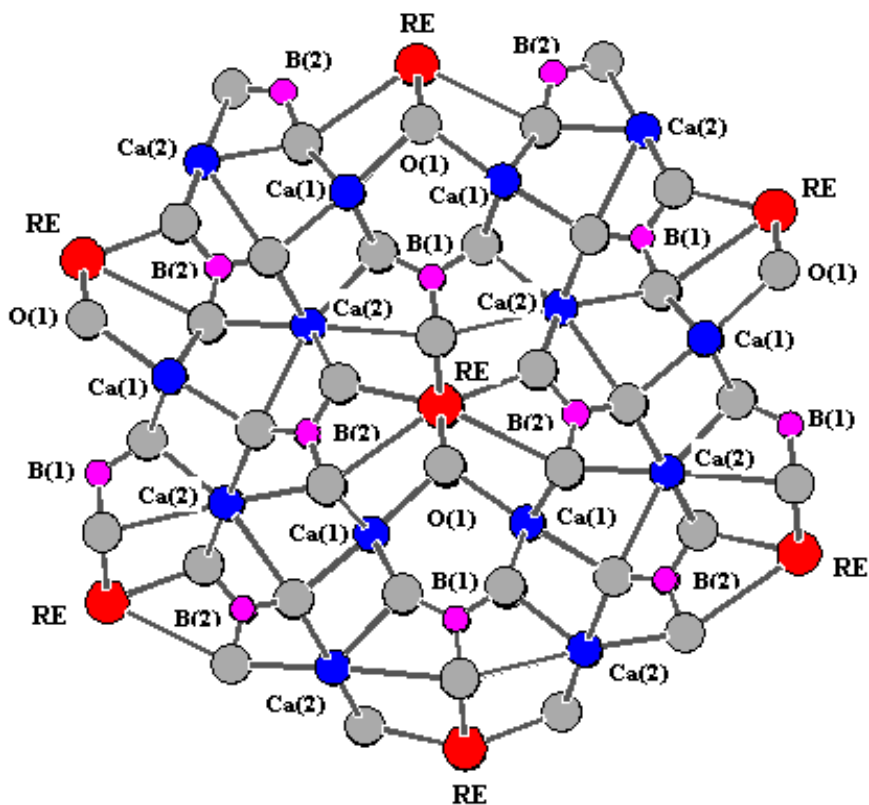


Figura 9. Diagrama mostrando as ligações que envolvem o oxigênio O(1).

Devido ao fato que o raio iônico do íon Ca^{2+} é similar ao do íon RE^{3+} , pode ocorrer uma desordem ocupacional no sítio de simetria desses íons. A distribuição do sítio C_s é 0,86 Gd + 0,14 Ca para o GdCOB [17] e de 0,94 La + 0,06 Ca para o LaCOB [6]. Ao longo desta dissertação consideramos os íons RE^{3+} e Ca^{2+} localizados preferencialmente em C_s e C_1 , respectivamente, conforme mencionamos anteriormente nesta mesma seção. A Tabela 3 mostra os sítios de simetrias ocupados por cada átomo da estrutura RECOB.

Tabela 3. Sítios de simetrias dos átomos na estrutura (RECOB)

Íons	Sítio de simetria
RE	C_s
B(1)	C_s
B(2)	C_1
Ca(1)	C_1
Ca(2)	C_1
O(1)	C_s
O(2)	C_s
O(3)	C_1
O(4)	C_1
O(5)	C_1
O(6)	C_1

2.4. Orientação dos eixos cristalográficos

Devido ao fato da estrutura cristalina do RECOB ser monoclinica, seus eixos óticos (X, Y, Z) em geral não coincidem com seus eixos cristalográficos (a, b, c). Aka *et al* [30] e Ye e Chai [9] determinaram a orientação dos eixos cristalográficos e óticos do GdCOB como mostrado na Fig. 10. Os parâmetros relativos ao GdCOB e LaCOB são mostrados na Tabela 4.

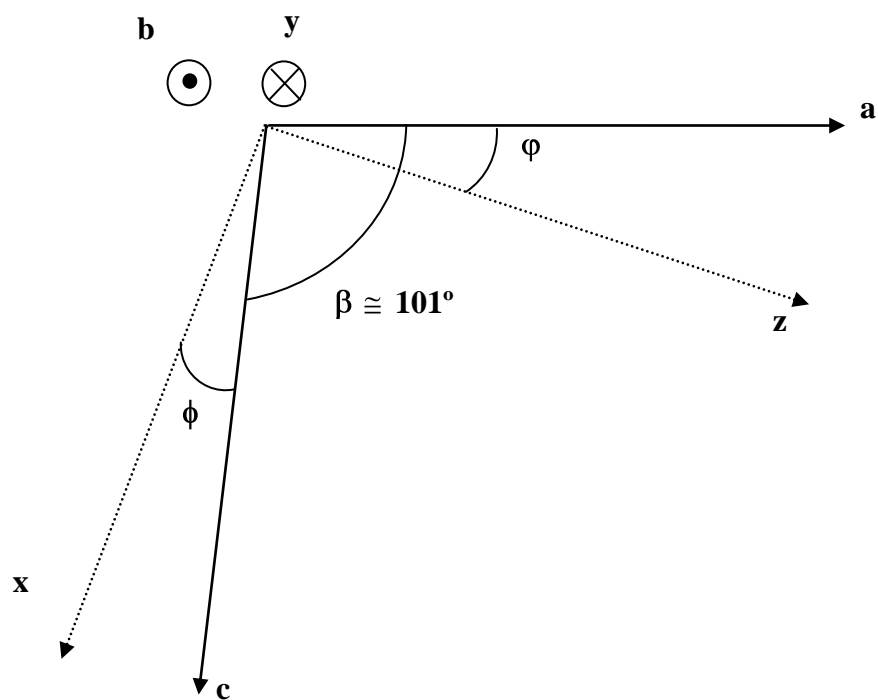


Figura 10. Orientação relativa dos eixos ópticos (X, Y ,Z) aos eixos cristalográficos (a, b, c) do cristal RECOB, conforme a Ref. [14]

Tabela 4. Parâmetros cristalográficos para os compostos RECOB (RE = La e Gd), conforme as Refs.[6, 29].

	LaCOB	GdCOB
Estrutura do cristal	Monoclínico, cristal biaxial.	Monoclínico, crystal biaxial
Grupo especial	Cm	Cm
Z	2	2
V (Å³)	468,3	449,7
a (Å)	8,183	8,078
b (Å)	16,11	15,98
c (Å)	3,623	3,552
β (graus)	101,36	101,26
φ ((Z,a))(graus)	24,8	26
(Y,b) (graus)	0	0
φ ((X,c) (graus)	13,4	15
Peso atômico (u)	138,91	157,25
Densidade (g cm⁻³)	3,229	3,70
Raio médio (Å)	1,95	1,88

Capítulo 3

Espectro de fônons

3.1. Introdução

Apresentamos neste Capítulo alguns aspectos básicos acerca da técnica de espectroscopia Raman e fazemos uma breve descrição de como devemos proceder utilizando a Teoria de Grupos para obter informações sobre os modos vibracionais de um determinado composto. Apresentamos e discutimos o espectro de fônons para os cristais RECOB com base na Teoria de Grupos e correlações com resultados encontrados na literatura. Explicamos as diferenças entre os espectros de vibração do GdCOB e do LaCOB que ocorrem devido as modificações nas distâncias interatômicas pela substituição do elemento RE.

3.2. Espalhamento Raman

O espalhamento Raman é uma técnica que fornece informações acerca do espectro de fônons (modos vibracionais) de materiais orgânicos e inorgânicos, cristalinos ou não. Esta técnica consiste basicamente em analisar a luz espalhada, após a interação de um feixe de luz monocromático com um dado material.

No tratamento clássico da radiação, verificamos que o vetor momento de dipolo induzido é dado por

$$\vec{P} = \vec{\alpha}\vec{E} \quad (3.1)$$

onde, $\vec{\alpha}$ é o tensor polarizabilidade da molécula, que descreve a facilidade de se deslocar a nuvem eletrônica a fim de produzir um momento de dipolo induzido pela ação de um campo externo e \vec{E} é o vetor campo elétrico da radiação incidente.

Sendo E_x , E_y e E_z as componentes do campo, as componentes do momento de dipolo induzido são obtidas da relação

$$\begin{bmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} \quad (3.2)$$

onde α_{ij} são as componentes do tensor polarizabilidade $\vec{\alpha}$, que, no espalhamento Raman, devem ser simétricas $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$. Com isto, o tensor $\vec{\alpha}$ tem no máximo seis componentes distintas.

O efeito Raman torna-se possível porque a polarizabilidade eletrônica depende da deformação da molécula em torno da posição de equilíbrio. Como estas deformações são usualmente muito pequenas, consideremos que a polarizabilidade pode ser escrita como uma série de potências, em 1ª ordem, nas amplitudes de vibração q , ou seja,

$$\alpha = \alpha_o + \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_o q \quad (3.3)$$

Considerando que tanto a coordenada normal q quanto o campo \vec{E} variam harmônicamente com frequências ω e Ω , respectivamente, i.e., $q = q_o \cos(\omega t)$ e $\vec{E} = \vec{E}_o \cos(\Omega t)$, obtemos após substituir a Eq. (3.3) na Eq. (3.1), que o momento de dipolo elétrico induzido é dado por

$$\vec{P} = \alpha_o \vec{E}_o \cos \omega t + \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_o q_o \vec{E}_o \left[\cos(\omega - \Omega)t + \cos(\omega + \Omega)t \right] \quad (3.4)$$

O primeiro termo do lado direito desta equação contém apenas a frequência da radiação incidente e correspondente ao espalhamento Rayleigh. O segundo termo contém elementos que oscilam com frequências $\omega - \Omega$ e $\omega + \Omega$, que correspondem aos espalhamentos Raman Stokes e anti-Stokes, respectivamente. O segundo termo contém o tensor derivada da polarizabilidade, o que evidencia que o efeito Raman ocorre quando há uma variação da polarizabilidade com a pequena vibração em torno da posição de

equilíbrio, ou seja, devemos ter $\left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_o \neq 0$.

Podemos introduzir para a polarizabilidade a expressão

$$\alpha_{ij} = \int \psi_m \alpha_{ij} \psi_n d\tau \quad (3.5)$$

que é similar à expressão para o momento de transição de dipolo. ψ_m e ψ_n correspondem aos estados vibracionais inicial e final da molécula. Para que a Eq. (3.4) seja diferente de zero, é necessário que, como já mencionamos, $\left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0 \neq 0$, uma vez que o primeiro termo da Eq. (3.3) é sempre zero devido à ortogonalidade das funções ψ_m e ψ_n .

A intensidade Raman é proporcional ao quadrado do momento de transição e da quarta potência da frequência da radiação espalhada, sendo expressa por

$$I \propto I_0 \nu^4 \sum_i \sum_j \left| \alpha_{ij}^{\leftarrow mn} \right|^2, \quad (3.6)$$

onde ν é a frequência da radiação espalhada e I_0 é a intensidade da radiação incidente. O que vemos em um espectro Raman são picos correspondendo aos modos vibracionais. A questão é como estes modos estão relacionados com a Eq.(3.6)?

Considere uma molécula como um conjunto de osciladores acoplados. Através do uso de coordenadas normais desacoplamos esses osciladores em modos normais, tratados como osciladores harmônicos simples, descritos pelas chamadas coordenadas normais. A maior dificuldade que se encontra nesta análise é a dificuldade de resolver a equação secular numericamente. Com a finalidade de transformar esta equação secular em vários determinantes mais simples de serem resolvidos, faz-se uso das propriedades de simetria das moléculas e da Teoria de Grupos.

A idéia é verificar sob que operações de simetria um sistema permanece invariante. É possível combinar operações de simetria de uma molécula de modo que pelo menos um ponto dela permaneça estacionário.

Considere a molécula da água, H_2O . Existem quatro operações de simetria que a deixam invariante. Dentre elas destacamos a rotação de 180° , denotada por C_2 , em torno de seu eixo que passa através do átomo de oxigênio. A matriz de transformação é de ordem nove. Entretanto, outros conjuntos de coordenadas, além das cartesianas, podem ser utilizados para obtermos uma matriz 3×3 apenas com elementos diagonais, dita ser irredutível. Por exemplo, podemos utilizar as componentes do vetor deslocamento T_x , T_y e T_z do centro de massa, que representam os movimentos translacionais ao longo dos eixos cartesianos e as coordenadas formadas pelos vetores de rotação R_x , R_y e R_z em torno de x , y

e z, respectivamente. As outras três operações de simetria são: as reflexões nos planos xz (σ_v') e yz (σ_v), para as quais também podemos obter matrizes de transformação irredutíveis e por fim a identidade (E). A figura 11 ilustra as operações de simetria que deixam a molécula da água invariante.

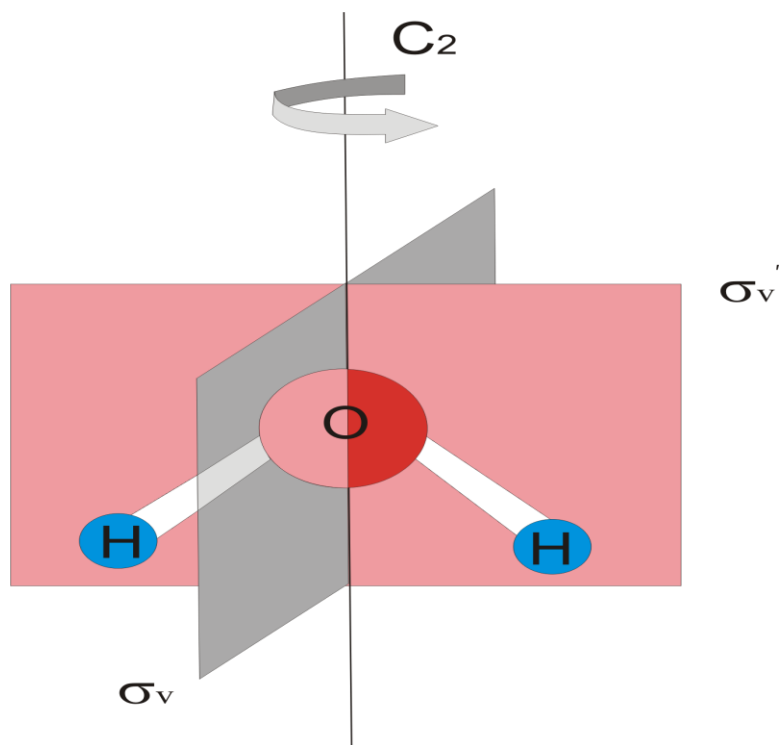


Figura 11. Operações de simetria da molécula da água, H_2O : rotação em torno do eixo que passa através do oxigênio C_2 (180°), reflexões nos planos σ_v' e σ_v .

Estas operações definem o grupo pontual C_{2v} , cujas representações irredutíveis são A_1 , A_2 , B_1 e B_2 . Cada representação (matriz de transformação) constitui uma espécie de simetria, que é classificada de acordo com o critério de simetria a um determinado eixo da molécula ou do cristal. Por exemplo: “A” é utilizado para as espécies simétricas em relação ao eixo principal; “B” para as espécies anti-simétricas em relação a este eixo; e os índices 1 e 2 em “A” e “B” indicam simetria ou assimetria em relação a um eixo ou plano perpendicular ao eixo principal. Temos ainda para outros grupos pontuais as letras “E” e “F” que designam a paridade ou simetria com relação ao centro de inversão, e os símbolos

“ ’ ” e “ ” ” indicam a simetria ou assimetria com relação a um plano horizontal, respectivamente.

A molécula de H₂O possui nove modos de vibração: 3 modos de translação, 3 modos de rotação e 3 modos internos (ν_1, ν_2, ν_3). As simetrias dos modos ν_1, ν_2 e ν_3 são A₁, A₂ e B₂, respectivamente. Agora para que estas vibrações sejam observadas em um experimento de espalhamento Raman a Eq.(3.5) deve ser diferente de zero. Assim, podemos associar as representações irredutíveis com as componentes do tensor $\vec{\alpha}$.

Felizmente existem apenas 32 grupos fatores e 230 grupos espaciais finitos, para os quais já foram calculadas todas as representações irredutíveis e as atividades Raman e infravermelho. Estes resultados podem ser encontrados na Ref. [31], por exemplo.

Para efeitos práticos, podemos definir a intensidade Raman na forma

$$I \propto |\hat{e}_e \cdot \vec{\alpha} \cdot \hat{e}_i|^2 \quad (3.5)$$

onde \hat{e}_e e \hat{e}_i são as direções de propagação da luz espalhada e incidente, respectivamente. Com escolhas apropriadas de \hat{e}_e, \hat{e}_i e das polarizações dos campos incidente e espalhado, podemos, a princípio, distinguir as diferentes componentes de $\vec{\alpha}$, ou seja, as diferentes simetrias. Então, a Teoria de Grupos nos fornece quais são as representações irredutíveis para o sistema em estudo, e, a conveniente escolha de direções de propagação e de polarização (geometria de espalhamento) nos permite observá-las. Isto ficará um pouco mais claro na Seção 3.4. Maiores detalhes da técnica de espalhamento Raman podem ser obtidos nas Refs. [31-33]

3.3. Aparato experimental

Tanto para o GdCOB quanto para o LaCOB, as medidas foram realizadas a temperatura ambiente. Os espectros Raman destes cristais foram obtidos através do retro-espalhamento de um feixe de laser de argônio (modelo Innova 70 da Coherent Inc.), operando na linha de 514,5 nm e com potência de 50 mW. A luz espalhada foi coletada e dispersa no sistema T64000 da Jobin Yvon – SPEX, Division d'Instruments S.A., que consiste basicamente de um espectrômetro triplo, ao qual foi acoplado um sistema de

micro-análise, um micro-computador e um sistema de detecção tipo CCD (Coupled Charge Device).

O sistema de micro-análise é constituído por um microscópio Olympus BX40 com objetivas plano-acromáticas e de foco ajustável, adaptado a uma câmara de vídeo ligada a um monitor. Este aparato permite focalizar o feixe do laser sobre a superfície da amostra com bastante precisão. A luz retro-espalhada procedente da amostra é dirigida ao triplo-monocromador que compõe o sistema T64000 e detectada pelo dispositivo de cargas acopladas (CCD), cuja unidade é resfriada com nitrogênio líquido. Uma interface apropriada possibilita a transferência dos sinais coletados no espectrômetro para o computador, que também monitorava automaticamente a operação deste, bem como a do CCD. A Fig. 12 mostra um diagrama esquemático da montagem experimental.

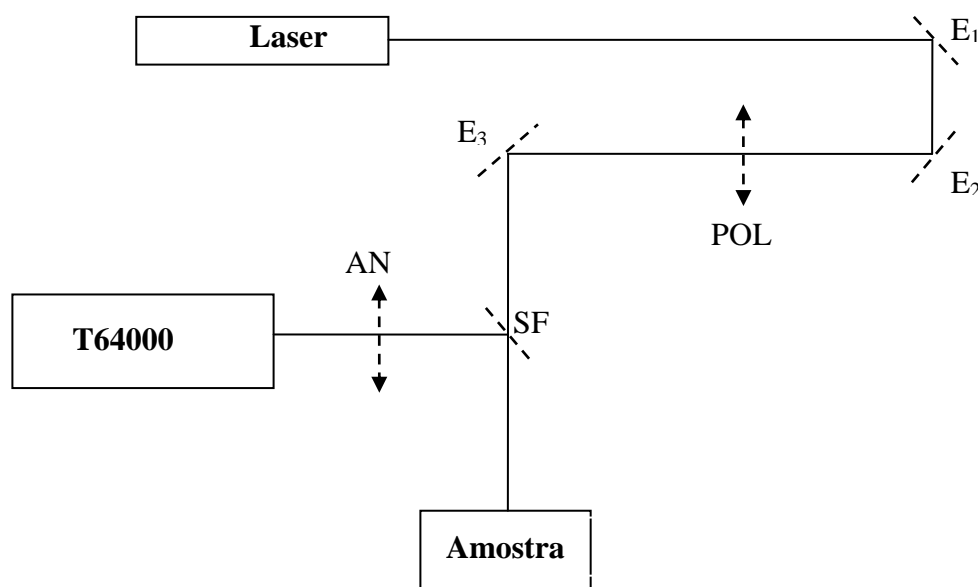


Figura 12. Diagrama esquemático do aparato experimental. E₁, E₂ e E₃ são espelhos; POL é um polarizador, AN é um analisador e SF é um separador de feixe.

3.4. Determinação dos modos de vibração

Antes de realizar um experimento de espalhamento Raman ou infravermelho em uma dada amostra cristalina devemos saber o número de vibrações esperadas, como estas vibrações se distribuem em termos das representações irredutíveis do grupo fator da estrutura cristalina, e, dentre estas vibrações, quais são ativas (possíveis de serem observadas) em um experimento de espalhamento Raman e/ou infravermelho.

Geralmente o número de vibrações (N) é dado pela relação $N = (3 \times n \times Z)$, onde n é o número de átomos na fórmula química e Z é o número de fórmulas químicas por célula unitária da estrutura cristalina. Uma vez determinado o número de vibrações, determinamos como estas se distribuem em termos da representação irredutível do grupo fator da estrutura cristalina. Como mencionamos acima, estas representações estão associadas às componentes do tensor $\vec{\alpha}$ as quais selecionamos através da escolha conveniente de direções de propagação e de polarização dos feixes incidente e espalhado.

Para determinar como as vibrações se distribuem em termos das representações irredutíveis do grupo fator da estrutura cristalina, precisamos saber quais os sítios de simetria ocupados pelos átomos. Em uma dada estrutura cristalina os átomos ocupam posições específicas que definem os seus sítios de simetria. Isto fornece o grupo espacial do cristal. Na Ref. [34], encontramos listados todos os possíveis grupos espaciais conhecidos com todos os sítios de simetria correspondentes. Como vimos no Capítulo anterior, à temperatura ambiente o composto RECOB pertence ao grupo pontual m e ao grupo espacial $C_m(C_s^3)$ [B11m] com $Z = 2$. Os sítios de simetria ocupados por cada átomo são mostrados na Tabela 3.

De acordo com a Tabela 4A da Ref. [34], os possíveis sítios de simetria ocupados na estrutura C_s^3 (Cm) são

$$C_s^3 = \infty[bC_1(4)] + \infty[aC_s(2)] \quad (3.6)$$

Devemos ter cuidado ao analisar cristais com estruturas representadas pelas letras B, C, I, etc., diferentes de P. Para estruturas representadas pela letra P, a célula unitária é idêntica à célula primitiva. No entanto, para aquelas representadas por outras letras

(diferentes de P), a célula unitária pode conter duas ou até quatro células primitivas, e, nesse caso, a representação irreduzível conterá mais vibrações do que o valor correto. Para obter o número correto de vibrações, devemos dividir o número de fórmulas por células unitárias (Z) pelo número de pontos da rede (LP) na célula cristalográfica de simetria específica para encontrar o número de fórmulas na célula primitiva Z^B , que é dado por

$$Z^B = \frac{Z}{LP} \quad (3.7)$$

Para o RECOB devemos utilizar $Z^B = 1$, pois temos $LP = 2$. Assim, a Eq. (3.6) torna-se

$$C_s^3(B11m) = \infty[bC_1(2)] + \infty[aC_s(1)] \quad (3.7)$$

Na expressão acima vemos que há infinitos sítios cristalográficos não equivalentes com simetria C_1 e C_s . A multiplicidade de cada sítio é expressa pelo número entre parênteses à direita do símbolo que designa a simetria do sítio. No presente caso, temos que a multiplicidade do sítio C_1 é 2 enquanto a do sítio C_s é 1. Em outras palavras, existem dois átomos equivalentes ocupando o sítio C_1 e apenas um ocupando o sítio C_s . O próximo passo é saber quais são as representações irreduzíveis que resultam de cada sítio de simetria do grupo espacial, ou seja, devemos conhecer como as vibrações distribuem-se em termos das representações irreduzíveis do grupo fator C_s .

A Tabela 5 mostra os sítios de simetria de cada átomo e os modos vibracionais da rede na célula primitiva do grupo espacial C_s^3 , construída com a ajuda da Tabela 4B da Ref.[34]. A contribuição de cada sítio C_1 para os modos translacionais decompostos em termos das representações irreduzíveis do grupo fator C_s é igual a $3A'+3A''$ e a contribuição de cada sítio C_s para os modos translacionais é $2A' + 1A''$. Assim, vemos que o RECOB contém 18 átomos na célula primitiva e, portanto, 54 ($29A'+25A''$) fônons que são distribuídos em termo das representações irreduzíveis do grupo pontual C_s da seguinte forma: $2A'+A''$ são modos acústicos e $27A'+24A''$ são modos ópticos.

Tabela 5. Sítios de simetrias dos átomos e número de modos de vibração.

ÍONS	SÍTIO DE WYCKOFF	SÍTIO DE SIMETRIA	NÚMERO DE VIBRAÇÕES	
			A'	A''
RE(La,Y,Gd)	2a	C _s	2	1
Ca(1)	4b	C ₁	3	3
Ca(2)	4b	C ₁	3	3
O(1)	2a	C _s	2	1
B(1)	2a	C _s	2	1
O(2)	2a	C _s	2	1
O(6)	4b	C ₁	3	3
B(2)	4b	C ₁	3	3
O(3)	4b	C ₁	3	3
O(4)	4b	C ₁	3	3
O(5)	4b	C ₁	3	3

$\Gamma_{\text{TOTAL}} = 29A' + 25A''$

$\Gamma_{\text{ACÚSTICOS}} = 2A' + A''$

$\Gamma_{\text{IR,RAMAN}} = 27A' + 24A''$

Podemos obter mais informações acerca do espectro vibracional do RECOB ao analisar os modos internos dos grupos BO₃, que ocupam dois sítios de simetria distintos, através da tabela ou carta de correlação. Esta tabela relaciona as simetrias do íon livre (isolado) com a simetria do sítio em que este íon se encontra na estrutura cristalina, e como estas se decompõem em termos das representações irredutíveis do grupo fator da estrutura do cristal em consideração. O grupo BO₃ isolado tem simetria D_{3h} com representações irredutíveis A₁' , A₂'' e E'. A Tabela 6 mostra a carta de correlação para o grupo BO₃ considerando o número de graus de liberdade em cada sítio γ por conjunto equivalente de átomos, denotada por $f^\gamma = 1; 2$.

Tabela 6. Diagrama de correlação para as vibrações internas do íon BO_3^{3-} nos sítios C_1 e C_s , respectivamente.

Simetria do íon livre D_{3h}	Sítio de simetria $C_s(1)$	Simetria do grupo fator $C_s(1)$
$\nu_1(A_1')$ $\nu_2(A_2'')$ $\nu_3(E')$ $\nu_4(E')$	A' A''	$A'(\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4)$ $A''(\nu_3, \nu_4)$
Simetria do íon livre D_{3h}	Sítio de simetria $C_1(2)$	Simetria do grupo fator $C_s(1)$
$\nu_1(A_1')$ $\nu_2(A_2'')$ $\nu_3(E')$ $\nu_4(E')$	A	$A'(\nu_1, \nu_2, 2\nu_3, 2\nu_4)$ $A''(\nu_1, \nu_2, 2\nu_3, 2\nu_4)$

Os símbolos entre parênteses correspondem aos modos internos $\nu_i = (\nu_1, \nu_2, \nu_3$ e $\nu_4)$ do BO_3 , conforme mostra a Fig. 13. Os modos com simetria A_1 e A_2 são não-degenerados enquanto os modos com simetria E' são duplamente degenerados. As setas indicam como as representações irredutíveis de cada simetria se transformam. Por exemplo, para o caso em que $f^\nu = 1$, a representação E' em D_{3h} transforma-se biunivocamente na representação A' e A'' em $C_s(1)$. Por outro lado a representação A_1' em D_{3h} transforma-se univocamente na representação A' em $C_s(1)$.

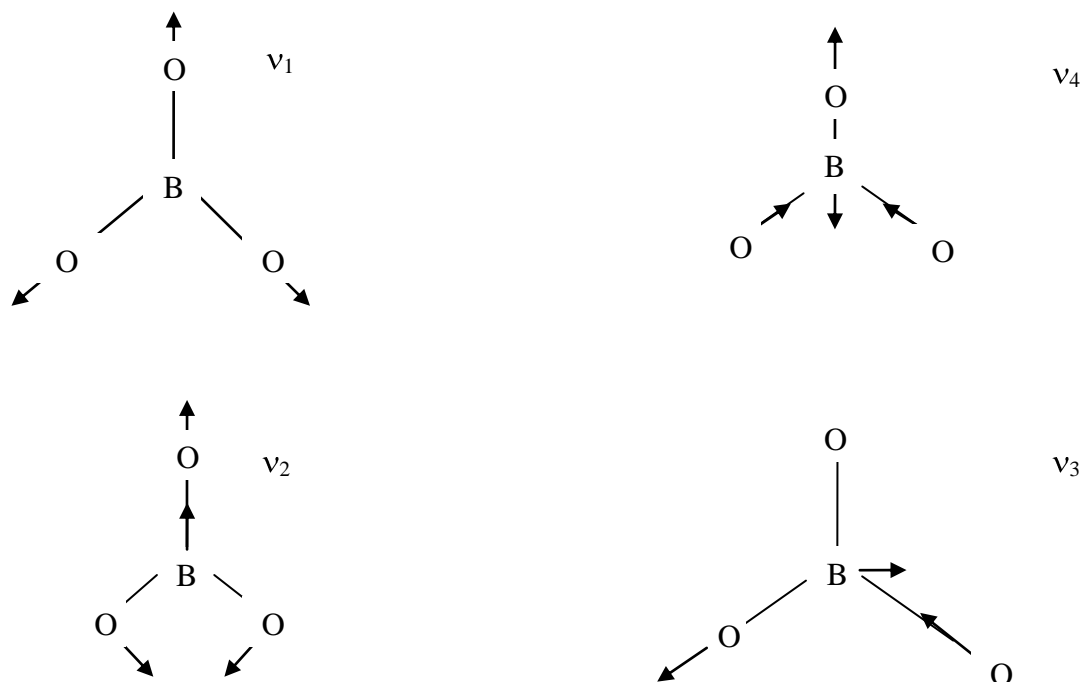


Figura 13: Modos normais de vibrações da molécula BO_3 isolada. v_1 corresponde ao modo de estiramento simétrico; v_2 corresponde ao modo de dobramento simétrico; v_3 corresponde ao modo de estiramento anti-simétrico e v_4 corresponde ao modo de dobramento anti-simétrico.

Portanto dos $27A'+24A''$ modos ópticos, $17A'+16A''$ são modos externos e $10A' + 8A''$ são os modos de vibrações internas devido aos grupos BO_3 . Os resultados são mostrados Tabela 7.

Tabela 7. Distribuição dos modos de vibração dos cristais RECOB em termos das representações irredutíveis do grupo C_s . $n(N)$ é o número de graus de liberdade, $n(A)$ é o número de modos acústicos, $n(T)$ é o número de modos tipo translação, $n(R)$ é o número de modos tipo rotação, $n(O_1)$ é o número de vibrações do átomo O_1 não ligado ao Boro, e $n(i)$ é o número de vibrações internas. R e IR denotam as vibrações que são ativas no espalhamento Raman e IR.

Simetria C_s	$n(N)$	$n(A)$	$n(R)$	$n(T)$	$n(O_1)$	$n(i)$	IR	R
A'	29	2	4	13	2	10	x,z	xx, zz,yy,xz
A''	25	1	5	11	1	8	y	xy,yz

3.5. Resultados e discussões

De acordo com a Tabela 7 observamos que fônons com simetrias A' e A'' , são ativos tanto em experimentos de espalhamento Raman quanto de Infravermelho. Neste caso, modos do tipo TO-LO também podem ocorrer, o que significa que a princípio poderíamos observar um número duas vezes maior de fônons do que o previsto pela Teoria de Grupos.

A Fig. 14 (a) – (c) mostram os espectros de fônons dos cristais GdCOB e LaCOB obtidos nas seguintes geometrias de espalhamento $Y(XX)\bar{Y}$, $X(YZ)\bar{X}$ e $Z(XY)\bar{Z}$, respectivamente. Onde X, Y, Z referem-se aos eixos ópticos. Na figura 14 (a) observamos fônons com simetria $A'(TO)$ enquanto as Figs. 14 (b) e (c) observamos fônons com simetria $A'(TO+LO) \oplus A''(TO)$.

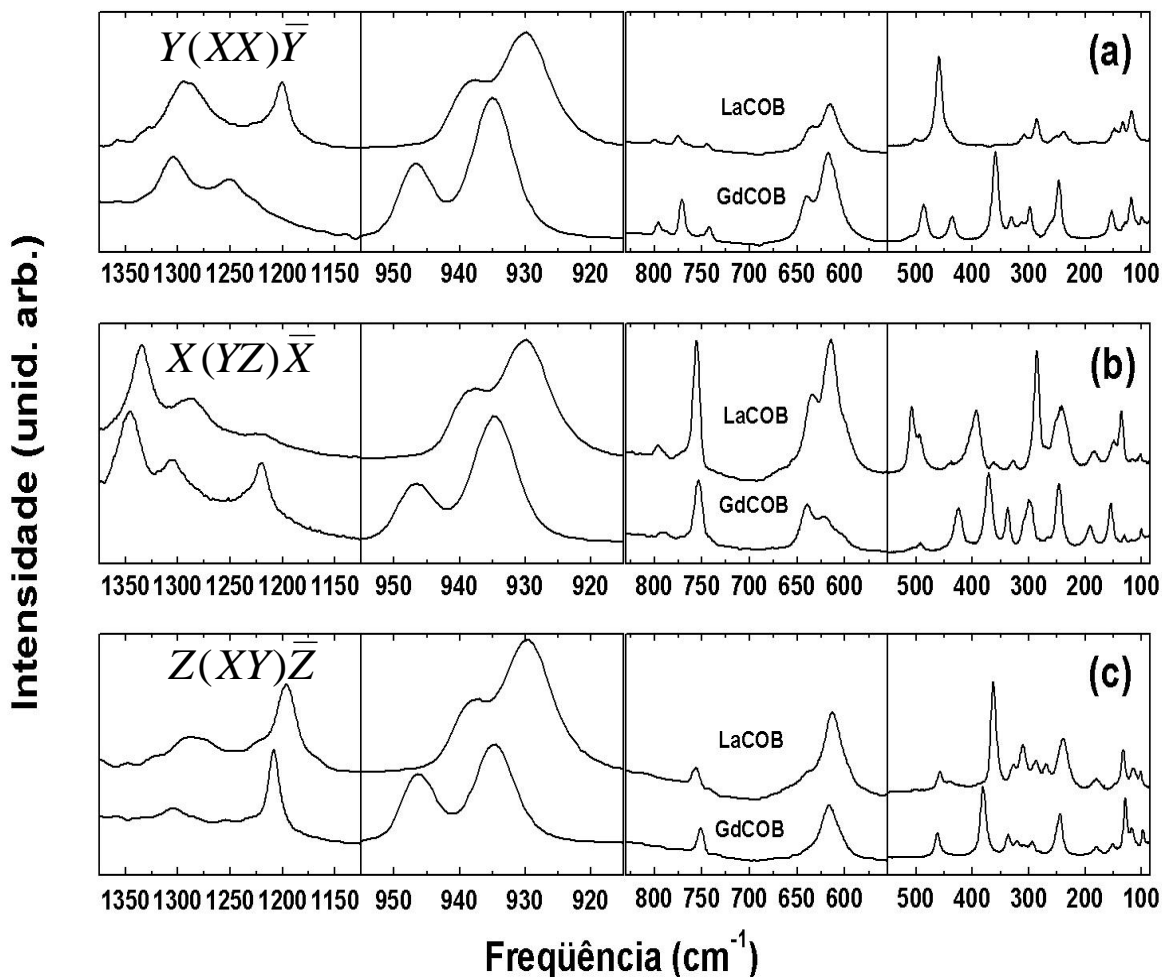


Figura 14. Espectro Raman do GdCOB e LaCOB, a temperatura ambiente. (a) fônons com simetria $A'(TO)$. (b) e (c) fônons com simetria $A'(TO+LO) \oplus A''(TO)$.

Para facilitar a discussão dos resultados, dividimos nossa análise em quatro regiões:

- (i) Região entre 1100 e 1450 cm^{-1} , onde observamos os modos de estiramento anti-simétrico (ν_3) do grupo BO_3 ;
- (ii) Região entre 900 e 1000 cm^{-1} , onde observamos os modos de estiramento simétrico (ν_1) do grupo BO_3 ;
- (iii) Região entre 600 e 800 cm^{-1} , onde observamos os modos de dobramento (bending) ν_2 e ν_4 do grupo BO_3 ; e
- (iv) Região entre 0 e 550 cm^{-1} , onde observamos os modos externos tipo translação e rotação.

(i) Região entre 1100 e 1450 cm⁻¹

De acordo com a Teoria de Grupos $3A'+3A''$ modos $\nu_3(\text{BO}_3)$ devem ser observados. Nas Figs. 15 (a) e (b) reproduzimos os espectros obtidos para o GdCOB por Lorriaux-Rubbens *et al* [1] e Maczka *et al* [16], respectivamente. Embora a relação sinal-ruído seja muito baixa, estes autores afirmam que observaram vários modos $\nu_3(\text{BO}_3)$. Por exemplo, na Ref. [1] foram observados para o GdCOB 4 modos em 1206, 1236, 1296 e 1354 cm⁻¹. Os dois primeiros correspondem à vibrações do grupo B(1)O₃, enquanto os outros dois correspondem à vibrações do grupo B(2)O₃. O modo em 1236 cm⁻¹ tem simetria A'', enquanto os outros têm simetria A'. Os modos em 1236, 1296 e 1354 cm⁻¹ foram atribuídos às vibrações do grupo B(2)O₃. Na Ref. [16], os autores observaram para o GdCOB 4 modos $\nu_3(\text{BO}_3)$: três com simetria A' em 1206, 1255 e 1286 cm⁻¹ e um com simetria A'' em 1253 cm⁻¹. Devido ao fato de que as distâncias das ligações B – O do grupo B(2)O₃ é maior que as do grupo B(1)O₃, estes autores corretamente designam o modo de mais alta frequência (1286 cm⁻¹) à vibração do grupo B(1)O₃. Os modos ausentes no espectro correspondem às vibrações com simetria A' dos grupos B(1)O₃ e B(2)O₃ em 1299 e 1236 cm⁻¹, respectivamente. Também observaram que os modos com simetria A' exibem uma separação TO – LO significativa. As frequências dos modos A' deslocam-se de 1206, 1255 e 1286 cm⁻¹ quando o fônon propaga-se ao longo do eixo Y ($\mathbf{q} // \mathbf{Y}$ (TO)) para 1251, 1302 e 1352 cm⁻¹ quando o fônon propaga-se ao longo do eixo Z ($\mathbf{q} // \mathbf{Z}$ (TO + LO)). Do espectro IR correspondendo a esta região espectral mostrado na Fig. 16, eles observaram 6 bandas que correspondem a 3 modos com simetria A' em torno de 1215, 1271 e 1314 cm⁻¹, e 3 modos com simetria A'' entorno de 1240, 1267 e 1295 cm⁻¹. Estas bandas são largas indicando uma considerável separação TO-LO.

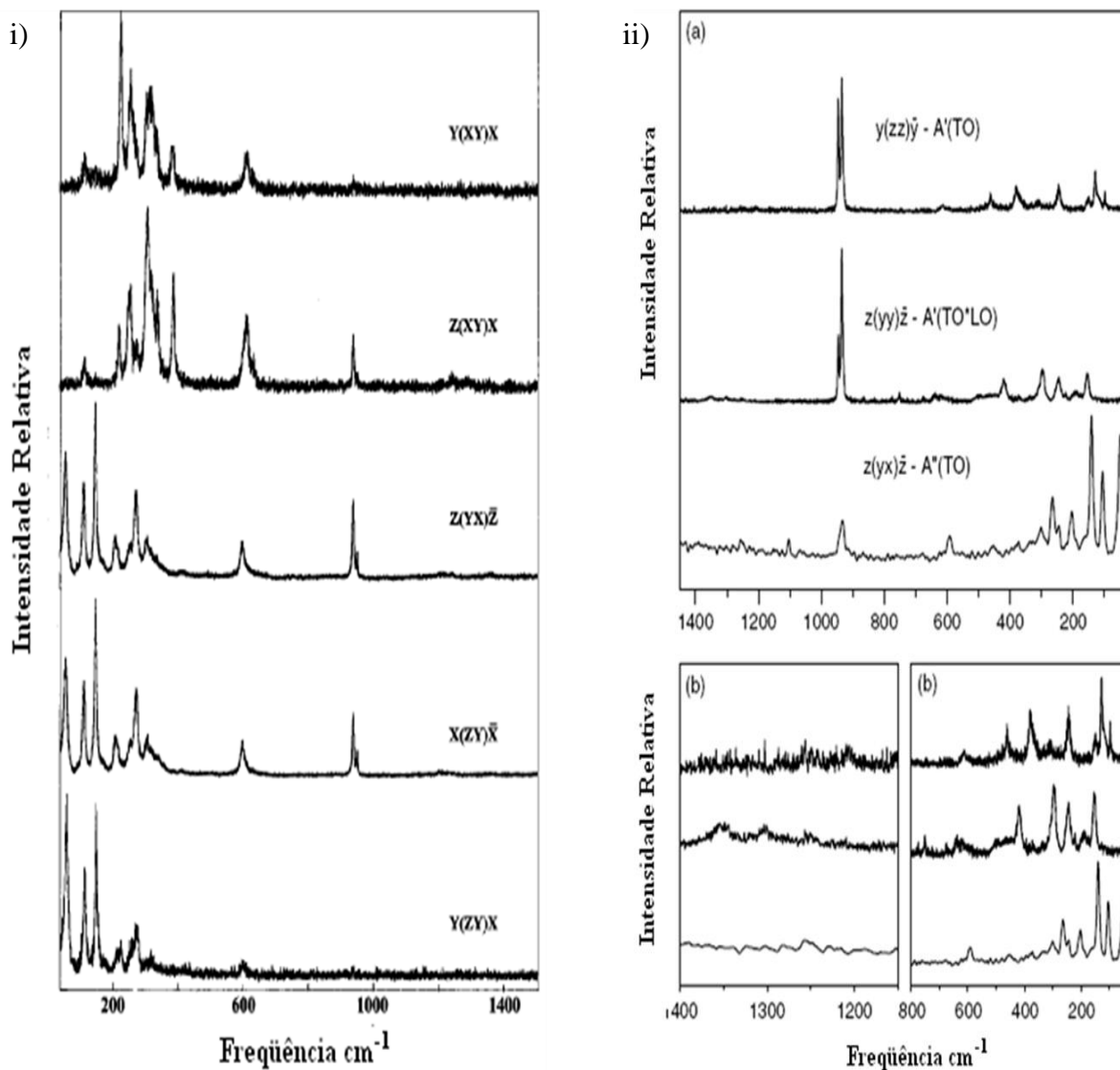


Figura 15. Espectros Raman do cristal GdCOB. (i) Espectros obtidos por Lorriaux-Rubbens *et al* [1] e (ii) Espectros obtidos por Maczka *et al* [16].

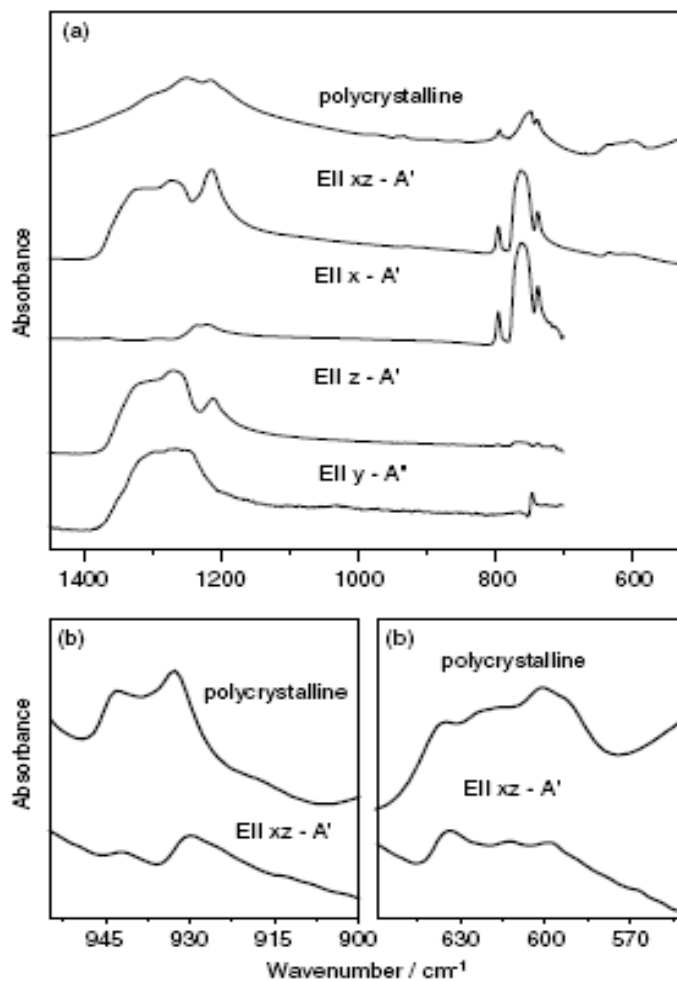


Figura 16. Espectros IR para o cristal GdCOB obtidos por Maczka *et al* [16].

Da Fig.14 observamos 6 vibrações $\nu_3(\text{BO}_3)$ tanto para o GdCOB quanto para o LaCOB. Para o GdCOB estas vibrações ocorrem em 1208, 1219, 1228, 1253, 1304 e 1345 cm^{-1} , já para o LaCOB em 1198, 1203, 1222, 1251, 1291 e 1334 cm^{-1} . Cada uma destas vibrações corresponde ou aos $3A' + 3A''$ modos ou advém da separação TO – LO de algum modo $\nu_3(\text{BO}_3)$. Infelizmente, nossos resultados não nos permitem uma completa identificação da natureza destas vibrações.

(ii) Região entre 900 e 1000 cm⁻¹

Dos espectros Raman mostrados nas Figs. 15 (i) e (ii), os autores das Refs. [1] e [16] observam que os modos $\nu_1(\text{BO}_3)$ para o GdCOB, encontram-se em torno de 932 – 944 cm⁻¹ e 933 – 945 cm⁻¹, respectivamente. No espectro IR mostrado na Fig. 16 estes modos aparecem como bandas pouco intensas e estreitas em 930 e 942 cm⁻¹, indicando que não há uma separação TO – LO significativa. Três modos $\nu_1(\text{BO}_3)$ são previstos pela Teoria de Grupos: um modo com simetria A' correspondendo ao grupo B(1)O₃, e dois modos (um com simetria A' e outro com simetria A'') correspondendo ao grupo B(2)O₃. O modo com frequência maior é atribuído à vibração do grupo B(1)O₃ e tem simetria A', enquanto o modo com frequência menor deve corresponder à vibração do grupo B(2)O₃ com simetria A' e/ou A''. Entretanto, dos resultados mostrados nas Figs. 15 (i) e (ii), observamos que os modos com simetria A' e A'' são degeneradas ou o modo com simetria A'' não é observado. Nossos resultados (veja Fig. 14) mostram que os modos $\nu_1(\text{BO}_3)$ aparecem em 935 e 947 cm⁻¹ para o GdCOB e em 929 e 937 cm⁻¹ para o LaCOB.

(iii) Região entre 600 e 800 cm⁻¹

Nesta região devemos observar os modos $\nu_2(\text{BO}_3)$ no intervalo 740-800 cm⁻¹ e os modos $\nu_4(\text{BO}_3)$ no intervalo 600 – 680 cm⁻¹. De acordo com a Teoria de Grupos são previstos 3 modos $\nu_2(\text{BO}_3)$ (dois com simetria A' e um com simetria A''). Na Ref.[1], foram observados para o GdCOB 2 modos: um em 737 cm⁻¹ com simetria A'' correspondendo a vibração do grupo B(1)O₃ e outro em 749 cm⁻¹ com simetria A' correspondendo a vibração do grupo B(2)O₃. Na Ref. [16], foram observados para o GdCOB 3 modos: um em 747 cm⁻¹ com simetria A' e outros dois em 773 e 751 cm⁻¹ com simetria A'(TO + LO). A relação sinal-ruído nesta região é muito baixa dificultando a correta observação e designação destes modos.

Dos espectros IR polarizados (E//XZ(A')) e (E//Y(A'')) mostrados na Fig 16, Maczka *et al* [16] observaram as seguintes bandas: uma banda correspondente ao modo $\nu_2(\text{B}(1)\text{O}_3)$ em 793 cm⁻¹ com simetria A' , uma banda correspondente ao modo $\nu_2(\text{B}(2)\text{O}_3)$ em 760 cm⁻¹ com simetria A' e uma banda correspondente ao modo $\nu_2(\text{B}(2)\text{O}_3)$ em 742 cm⁻¹ com

simetria A". Para duas delas (742 e 493 cm^{-1}) a separação TO – LO é pequena. A outra em torno de 760 cm^{-1} apresenta uma considerável separação TO – LO.

Dos resultados mostrados na Fig. 14 observamos para o GdCOB 4 vibrações em 743, 753, 772 e 797 cm^{-1} . Entretanto, apenas 3 modos ($2A'+1A''$) são esperados. Isto significa que dois dos quatro modos podem resultar da separação TO – LO. Assim como o GdCOB, também foram observados 4 modos para o LaCOB em 745, 755, 775 e 798 cm^{-1} .

Seis modos $\nu_4(\text{BO}_3)$ são esperados; três com simetria A' e três com simetria A". Na Ref.[16] os autores observaram para o GdCOB todos os 6 modos $\nu_4(\text{BO}_3)$. Três modos com simetria A' em 607, 617 e 638 cm^{-1} e três modos com simetria A" em 590, 603 e 623 cm^{-1} . Somente 3 modos Raman foram mencionados na Ref. [16]: dois modos com simetria A' (601 e 611 cm^{-1}) e um com simetria A" (591 cm^{-1}). Esses modos correspondem às vibrações do grupo $\text{B}(2)\text{O}_3$. Entretanto, o espectro IR (cf. Fig. 16) não-polarizado (amostra policristalina) mostra 5 bandas em 594, 601, 615, 620 e 635 cm^{-1} , enquanto o espectro (cf Fig. 16) IR polarizado (E//Y) mostra 3 modos com simetria A' em 598, 612 e 633 cm^{-1} . Isto indica que a separação TO – LO dos modos do $\nu_4(\text{BO}_3)$ é pequena. Para o GdCOB, observamos apenas 3 modos em 617, 620 e 640 cm^{-1} , enquanto para o LaCOB estes modos são observados em 612, 615 e 635 cm^{-1} . Dos 16 modos internos observados para o GdCOB, 14 e 13 modos coincidem dentro de um intervalo de 10 cm^{-1} com aqueles mostrados nas Refs. [1] e [16], respectivamente.

(iv) Região para frequências menores que 550 cm^{-1}

A última região espectral contém os modos externos correspondentes aos movimentos translacionais (T) e rotacionais (R) do grupo BO_3 , e os movimentos translacionais dos íons Ca^{2+} e RE^{3+} . De acordo com a Tabela 5, três ($2A'+1A''$) modos correspondem aos modos tipo – T para o Gd^{3+} , doze ($6A'+6A''$) modos correspondem aos modos tipo – T para o Ca^{2+} e nove ($4A'+5A''$) modos correspondem aos modos tipo – T e tipo – R para o BO_3 . Baseados em outros sistemas compostos por grupos BO_3 [16, 35], Dominiak-Dzik *et al* [17] propôs a seguinte designação para o GdCOB: (i) as regiões 90 – 150 cm^{-1} e 210 – 265 cm^{-1} contém modos tipo – T para o Gd^{3+} ; (ii) a região 154 – 200 cm^{-1} contém modos tipo – R para o BO_3 ; (iii) a região 280 – 340 cm^{-1} contém modos tipo – T

para o BO_3 ; e (iv) a região $340 - 525 \text{ cm}^{-1}$ contém modos tipo – T para o Ca^{2+} . Com base nesta distribuição, eles observaram três modos tipo – R para o BO_3 em $154, 171$ e 200 cm^{-1} , dois modos tipo – T para o Gd^{3+} em 245 e 261 cm^{-1} , um modo tipo – T para o BO_3 em 294 cm^{-1} ; e três modos tipo – T para o Ca^{2+} em $367, 375$ e 464 cm^{-1} .

Na Ref. [16], os autores consideram que nesta região também existam além dos modos tipo – T e tipo– R para o BO_3 , modos internos e externos (tipo-T e tipo-R) dos grupos Gd_xO_y e $\text{Ca}_\alpha\text{O}_\beta$. Entretanto, como discutido na Ref. [16], esta designação não é precisa além de não corresponder aos resultados obtidos pelos cálculos de dinâmica de rede. Mackza *et al* [16] propuseram a seguinte designação: (i) a região $\nu < 120 \text{ cm}^{-1}$ contém modos tipo – T para Gd^{3+} ; (ii) a região $120 - 300 \text{ cm}^{-1}$ contém modos tipo – T para Ca^{2+} ; (iii) a região $120 - 200 \text{ cm}^{-1}$ contém modos tipo – R para BO_3 ; (iv) a região $200 - 400 \text{ cm}^{-1}$ contém modos tipo – T para BO_3 ; e (v) as frequências em $334, 451$ e 461 cm^{-1} correspondem aos modos tipo – T do átomo de oxigênio não ligado ($\text{O}(1)$).

Dos espectros Raman e IR, estes autores observaram 28 ($15\text{A}'+13\text{A}''$) dos 33 ($17\text{A}'+16\text{A}''$) modos esperados. Os modos foram agrupados em quatro regiões: (i) $\nu < 120 \text{ cm}^{-1}$, contendo os modos tipo – T para Gd^{3+} ; (ii) $120 < \nu < 200 \text{ cm}^{-1}$, contendo os modos tipo – T para Ca^{2+} e tipo – R para o BO_3 ; (iii) $200 < \nu < 300 \text{ cm}^{-1}$, contendo os modos tipo – T para Ca^{2+} e tipo – T para o BO_3 ; e (iv) $300 < \nu < 400 \text{ cm}^{-1}$, contendo os modos tipo – T para o BO_3 ;

Nossos resultados indicam que 25 e 26 modos externos são observados para GdCOB e para o LaCOB , respectivamente. Dos 25 modos observados para o GdCOB , 20 e 17 modos coincidem dentro de uma incerteza de 10 cm^{-1} com os observados em Ref. [16] e [1], respectivamente. Nossos resultados não nos permitem uma clara e inequívoca designação para os modos de baixa frequência. Sendo assim, designamos todos eles de uma forma geral como modos externos ou modos da rede. Na Tabela 8 listamos as frequências observadas com suas prováveis designações. Para efeito de comparação listamos também as frequências observadas nas Refs. [1] e [17].

Tabela 8. Freqüências (cm^{-1}) e prováveis atribuições das medidas das vibrações no RECOB (RE=Gd and La). (s – (*strong*) intensa ;vs – (*very strong*) muito intensa; m – (*medium*) média ;w – (*weak*) fraca ;vw – (*very weak*) muito fraca; sh– (*shoulder*) ombro)

GdCOB			LaCOB	Designação
Obs.	Ref. [1]	Ref. [16]	Obs.	
	48			Modo externo
97 vw	97	97 w	101 vw	Modo externo
	104	104 m		Modo externo
117 m	115	115 sh	115 m	Modo externo
129 m	127	128 m	133 m	Modo externo
	139	139 m	145 vw	Modo externo
153 vw	150	150 w		Modo externo
176 sh		162 vw		Modo externo
181 w	180		181 w	Modo externo
192 vw	187		184 w	Modo externo
	200	203 m		Modo externo
	241		238 w	Modo externo
245 m	246	242 w	241 m	Modo externo
	247		248 sh	Modo externo
262 w	257	264 m	256 w	Modo externo
	264		269 m	Modo externo
294 w	292			Modo externo
			287 m	Modo externo
299 m	299	300 w	299 vw	Modo externo
307 w	305	308 w	308 m	Modo externo
316 m	311			Modo externo
321 sh	318			Modo externo
	332	332 w	328 sh	Modo externo
337 w	334			Modo externo
359 m			355 sh	Modo externo
372 m	370	372 vw	364 m	Modo externo

	376				Modo externo
381 m	379	379 m	392 m		Modo externo
400 sh	408				Modo externo
	414				Modo externo
425 w			428 w		Modo externo
437 w			439 vw		Modo externo
		451 w	457 w		Modo externo
462 vw	460	462 m	460 m		Modo externo
487 vw			471 w		Modo externo
492 m	491		494 sh		Modo externo
			500 sh		Modo externo
512 sh	508		508 m		Modo externo
605 vw	603	601 w	599 sh		$v_4(\text{BO}_3)$
617 vw	617	611 w	612 vw		$v_4(\text{BO}_3)$
620 vw	623		615 vw		$v_4(\text{BO}_3)$
			629 sh		$v_4(\text{BO}_3)$
640 vw	638		635 vw		$v_4(\text{BO}_3)$
743 vw	737	747 vw	745 vw		$v_2(\text{BO}_3)$
753 vw	758	751 w	755 vw		$v_2(\text{BO}_3)$
772 vw		773 w	775 vw		$v_2(\text{BO}_3)$
797 vw			798 vw		$v_2(\text{BO}_3)$
935 vs	932	933 s	929 vs		$v_1(\text{BO}_3)$
947 vs	944	945 s	937 s		$v_1(\text{BO}_3)$
1208 m	1206	1206 w	1198 sh		$v_3(\text{BO}_3)$
			1203 vw		$v_3(\text{BO}_3)$
1219 m			1222 vw		$v_3(\text{BO}_3)$
1228 w	1236				$v_3(\text{BO}_3)$
1253 w		1255 w	1251 sh		$v_3(\text{BO}_3)$
1304 w	1296	1286 vw	1291 w		$v_3(\text{BO}_3)$
1345 w	1354		1334 w		$v_3(\text{BO}_3)$

Embora sejam bastante semelhantes, os espectros Raman do GdCOB e LaCOB exibem duas diferenças. Das Figs. 14 (a) – (c), observamos que a frequência da maioria dos modos de vibração observados diminui quando substituímos o Gd^{3+} por La^{3+} . Esta diminuição resulta da expansão da rede que ocorre devido à diferença do raio iônico entre os íons Gd^{3+} (1,88 Å) e La^{3+} (1,95 Å), conforme a tabela 4. O volume da célula unitária aumenta de 449,7 Å³ para 468,3 Å³ quando substituímos o Gd^{3+} por La^{3+} , aumentando com isso a distância média entre os átomos como mostra a Tabela 9. O aumento nas distâncias interatômicas implica na diminuição das frequências dos modos observados.

Tabela 9. Distâncias interatômicas (d(Å)) para os grupos BO_3 e REO_6 na estrutura RECOB.

Ligações	Distância (d(Å))	
	GdCOB	LaCOB
B(1) – O(2)	1,369 x 2	1,382 x 2
B(1) – O(6)	1,378	1,395
⟨ B(1)-O ⟩	1,372	1,386
B(2) – O(3)	1,366	1,384
B(2) – O(4)	1,381	1,397
B(2) – O(5)	1,365	1,379
⟨ B(2)-O ⟩	1,371	1,387
RE – O(4)	2,389 x 2	2,409 x 2
RE – O(6)	2,344	2,383
RE – O(6)	2,443	2,483
⟨ RE-O(6) ⟩	2,393	2,433

Uma outra diferença é observada no comportamento dos modos $\nu_1(BO_3)$ que aparecem como um dubleto nos espectros Raman mostrados nas Figs. 14 (a)-(c). Como já mencionamos, o modo com frequência maior é atribuído à vibração do grupo $B(1)O_3$ e tem

simetria A', enquanto o modo com frequência menor corresponde à vibração do grupo B(2)O₃ com simetria A' e/ou A". Além da diminuição das frequências de ambos os modos, observamos que a separação espectral ($\Delta\nu$) entre eles diminui quando substituímos o Gd³⁺ por La³⁺. Para o GdCOB (vibrações em 935 e 947 cm⁻¹) a diferença é de $\Delta\nu = 12$ cm⁻¹, enquanto que para o LaCOB (vibrações em 929 e 937 cm⁻¹) a diferença é de $\Delta\nu = 8$ cm⁻¹. O quê ocasiona esta redução?

Como a frequência de vibração é inversamente proporcional ao comprimento das ligações entre os átomos, poderíamos pensar que seria devido a uma alteração nos comprimentos das ligações B-O dos grupos B(1)O₃ e B(2)O₃. Entretanto, analisando a Tabela 9, verificamos que estes comprimentos são praticamente os mesmos para ambos os compostos, o que não modifica a separação espectral ($\Delta\nu$) das componentes do dubleto $\nu_1(\text{BO}_3)$. Sendo assim, devemos verificar o que ocorre com os comprimentos de outras ligações.

Como mencionamos no Cap. 2, na célula unitária do RECOB, o octaedro REO₆ compartilha o oxigênio O(4) e os oxigênios O(6) com os triângulos B(2)O₃ e B(1)O₃, respectivamente, conforme mostra a Fig. 17 a seguir.

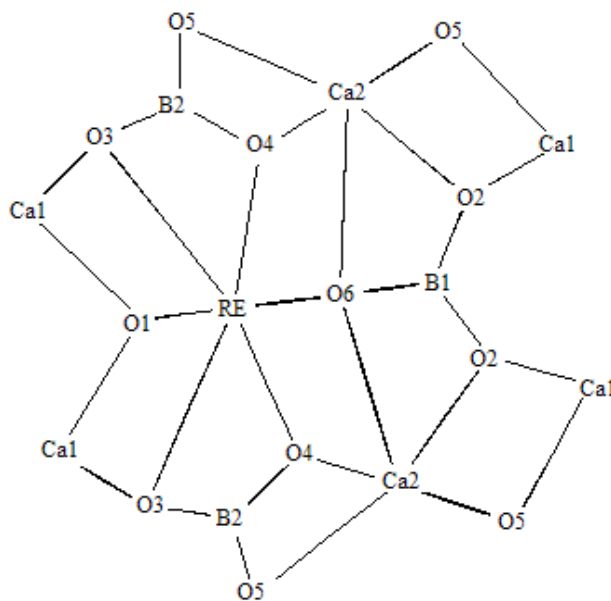


Figura 17. Diagrama simplificado da estrutura molecular do RECOB para átomos situados em um raio de 5 Å tendo o O(6) como átomo central.

Quando o Gd^{3+} é substituído pelo La^{3+} , o comprimento da ligação RE–O(4) aumenta de 2,384 Å para 2,409 Å, significando um acréscimo de 0,8%. Para a ligação RE–O(6) observamos um aumento médio de 2,393 Å para 2,433 Å, ou seja, de 1,6%. Isto sugere que a diminuição na frequência de vibração do $\nu_1(B(1)O_3)$ deve ser maior (por um fator ~ 2) que a da frequência de vibração do $\nu_1(B(2)O_3)$, diminuindo assim a separação espectral ($\Delta\nu$) das componentes do dubleto $\nu_1(BO_3)$. Nossos resultados mostram que as frequências de vibração $\nu_1(B(1)O_3)$ e $\nu_1(B(2)O_3)$ decrescem de 0,7% e 0,4%, respectivamente, ou seja, por um fator $\sim 2,3$.

Capítulo 4

Índice de refração não-linear (n_2)

4.1. Introdução

Neste Capítulo determinamos o índice de refração não-linear (n_2) para os compostos GdCOB e LaCOB. Discutimos brevemente a origem de não-linearidades ópticas bem como a técnica de varredura z (z-scan) utilizada na obtenção dos valores de n_2 .

4.2. Origens da não-linearidade óptica e índice de refração não-linear.

A discussão abaixo baseia-se no texto de Mendonça *et al* [36]. Um processo óptico não-linear é gerado em duas etapas. A incidência da luz intensa induz uma polarização não-linear no meio que, por sua vez, age como fonte modificando os campos ópticos de forma não-linear. A primeira parte deste processo é governada pelas equações constitutivas e a segunda pelas equações de Maxwell.

A maior parte dos efeitos não-lineares conhecidos pode ser descrita em termos da teoria eletromagnética clássica, com susceptibilidades (χ) não-lineares incluídas nas relações constitutivas, que relacionam a polarização elétrica com as amplitudes dos campos eletromagnéticos.

Quando a luz se propaga através de um material transparente, o campo eletromagnético oscilante exerce uma força sobre os elétrons do meio. Como os elétrons estão fortemente ligados ao núcleo, a maior resposta a este estímulo vem dos elétrons mais externos ou de valência. Com fontes de luz ordinárias, o campo de radiação é muito menor que o campo dentro da matéria (~ 300 MV/cm) e assim, a radiação age como uma pequena perturbação. As cargas do meio comportam-se como osciladores harmônicos e a

polarização induzida (\vec{P}) tem uma dependência linear com a amplitude do campo elétrico (\vec{E}), ou seja $\vec{P} = \chi \vec{E}$.

Quando a intensidade de luz é alta, tal que o campo da radiação é comparável com os campos dentro da matéria, as cargas do meio comportam-se como osciladores anarmônicos e a polarização induzida tem um comportamento não-linear em função da amplitude do campo. Isto equivale a dizer que a susceptibilidade do campo elétrico é uma função do campo, ou seja, $\vec{P} = \chi(E)\vec{E}$.

Usualmente descrevemos esta situação de modo aproximado por uma expansão em série de potências do campo elétrico [37]

$$P = \chi^{(1)} \cdot E + \chi^{(2)} : EE + \chi^{(3)} : EEE + \dots \quad (4.1)$$

onde $\chi^{(1)}$ é o tensor susceptibilidade linear e $\chi^{(2)}, \chi^{(3)}, \dots, \chi^{(n)}$, são os tensores que definem o grau de não-linearidade da resposta do meio ao campo e são caracterizados pelas propriedades de simetria do meio. Este tipo de expansão é geralmente válida para meios transparentes onde a resposta não-linear é pequena.

Conhecendo-se $\chi^{(n)}$, pode-se calcular, pelo menos em princípio, o efeito não-linear de n-ésima ordem através das equações de Maxwell. Na verdade, dependendo do processo de interesse, \vec{P} pode conter apenas um número limitado de termos e a solução das equações de Maxwell tornam-se mais simples. Por exemplo, para materiais com simetria de inversão, os termos $\chi^{(n)}$, com n par, são nulos e o termo não-linear mais importante é o termo de terceira ordem, $\chi^{(3)}$.

Para materiais onde $\chi^{(2)} = 0$, a polarização do meio pode ser escrita como

$$\begin{aligned} \vec{P} &= \chi^{(1)} \cdot E + \chi^{(2)} : E^2 + \chi^{(3)} : E^3 \\ \vec{P} &= \chi^{(1)} \cdot E + P_{NL} \end{aligned} \quad (4.2)$$

A componente de polarização não linear na Eq.(4.2) corresponde a um pequeno incremento na susceptibilidade $\Delta\chi$ dado por

$$\Delta\chi = \frac{P_{NL}}{E} = \chi^{(3)} |E|^2 = \frac{2\chi^{(3)}}{n\epsilon_0 c} I \quad (4.3)$$

onde $I = \frac{|E|^2 n\epsilon_0 c}{2}$ é a intensidade do campo de radiação.

Como $n^2 = 1 + \chi$, isto equivale a um incremento no índice de refração, Δn , tal que

$$\Delta n = \frac{\chi^{(3)} I}{n^2 \epsilon_0 c} = n_2 I \quad (4.4)$$

A grandeza n_2 é denominada de índice de refração não-linear. Assim, a mudança no índice de refração é proporcional à intensidade do campo de radiação. O índice de refração total é, portanto, uma função linear da intensidade de acordo com a equação

$$n(I) = n + n_2 I \quad (4.5)$$

onde

$$n_2 = \frac{\chi^{(3)}}{n^2 \epsilon_0 c} \quad (4.6)$$

Este efeito é conhecido como efeito Kerr óptico devido a sua semelhança com o efeito Kerr eletro-óptico (onde $\Delta n \propto |E|^2$). O efeito Kerr óptico é um efeito auto-induzido no qual a velocidade de fase da onda depende da própria intensidade da onda. A ordem de magnitude do coeficiente n_2 (em unidades de cm^2/KW) é de 10^{-16} - 10^{-14} em vidros, 10^{-17} - 10^{-7} em vidros dopados, 10^{-10} - 10^{-8} em materiais orgânicos e 10^{-10} - 10^{-12} em semicondutores. Este coeficiente é sensível ao comprimento de onda e depende da polarização [38].

Como resultado do efeito Kerr óptico, uma dada onda viajando num meio não-linear de terceira ordem sofre uma auto-modulação de fase. A diferença de fase adquirida por um feixe de potência P e seção reta A , viajando uma distância L em um meio é

$$\varphi = \frac{2\pi n(I)L}{\lambda_0} = 2\pi \left(n + n_2 \frac{P}{A} \right) \frac{L}{\lambda_0}. \text{ Assim}$$

$$\Delta\varphi = 2\pi \frac{L}{\lambda_0 A} P n_2 \quad (4.7)$$

que é proporcional a P .

Outro efeito interessante associado à auto-modulação de fase é a auto-focalização. Se um feixe intenso é transmitido através de um material não-linear que exhibe efeito Kerr

óptico, o índice de refração muda de acordo com o padrão de intensidade do feixe no plano transversal à sua direção de propagação. O meio age como um classificador de índices de refração que dá para a onda um deslocamento de fase não uniforme, causando assim uma curvatura na frente de onda. Sob certas condições o meio pode agir como uma lente de distância focal dependendo da potência. Então esse fenômeno pode ser imaginado como uma lente induzida no material, que provoca a focalização do feixe.

Para um feixe de perfil gaussiano, por exemplo, um meio com $n_2 > 0$, induz uma lente positiva, o que acarreta em uma auto-focalização do feixe. Para um material com $n_2 < 0$, ocorre uma auto-defocalização. Este é o princípio básico da técnica de varredura z (z-scan) que nos fornece tanto a magnitude quanto o sinal de n_2 que descreveremos na próxima seção.

4.3. A técnica de varredura z (z-scan)

Em 1989, Sheik-Bahae *et al.*[22] desenvolveram um método para determinar o sinal e a magnitude do índice de refração não-linear, relacionado a susceptibilidade de terceira ordem ($\chi^{(3)}$). Esta técnica, denominada de varredura z (z-scan), está baseada em princípios de distorção espacial do feixe e oferece tanto sensibilidade quanto simplicidade experimental. Uma de suas principais características é permitir que se estime o índice de refração não-linear através de uma relação simples entre a variação da transmitância observada e a distorção de fase induzida, sem a necessidade de ajustes teóricos detalhados. Num experimento de z-scan, o que se mede é a potência transmitida através de uma abertura (diafragma ou íris) de raio r_a , quando um feixe focalizado atravessa uma amostra que se move ao longo do seu eixo de propagação (direção z). O deslocamento da amostra ao redor da posição focal permite que esta fique sujeita à diferentes intensidades, o que acarretará, ou não, a manifestação do efeito não-linear. Para a eliminação de efeitos lineares (inerentes ao experimento), a potência transmitida para a amostra numa dada posição z, é dividida pela potência transmitida quando a amostra está distante do foco, onde os efeitos não-lineares não estão presentes. Tal quantidade é denominada transmitância normalizada

$T(z) = \frac{P(z)}{P(z_\infty)}$. Assim, o resultado observado, é uma curva da transmitância normalizada em

função da posição z da amostra. O arranjo experimental típico da técnica de varredura- z é mostrado na Fig.18 abaixo.

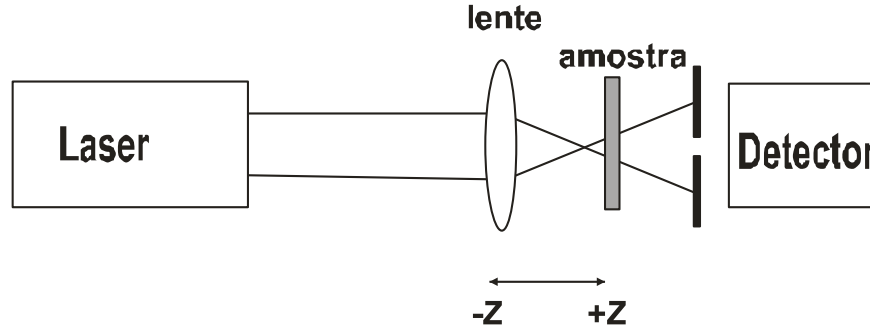


Figura 18. Arranjo experimental típico da técnica de z-scan.

Usando um feixe de laser gaussiano com foco estreito, mede-se a transmitância de um meio não-linear de espessura fina, através de uma abertura finita colocada no campo distante como função da posição z da amostra, medida com respeito ao plano focal.

Consideremos um meio tipo Kerr com índice de refração não-linear $n_2 > 0$, que inicialmente está distante do foco ($-z$). Nesta posição a intensidade do feixe é baixa e a refração não-linear é desprezível, portanto $T(z)=1$. Movendo a amostra em direção ao foco, o aumento da intensidade provoca um aumento no efeito de auto-modulação de fase, e assim o efeito de lente induzida na amostra torna-se importante. Uma lente convergente ($n_2 > 0$) colocada antes do plano focal ($-z$), tende a aumentar a difração do feixe e a transmitância na abertura é reduzida, como mostra a Fig. 19 (a). Com a amostra no lado positivo ($+z$) do foco, o efeito de lente colima o feixe e faz com que a transmitância na abertura aumente como se vê na Fig. 19 (b). Quando a amostra (de espessura fina) encontra-se muito próxima ao foco ($z = 0$) é como se tivéssemos uma lente fina no foco, que praticamente não modifica o padrão observado no campo distante. Para finalizar a varredura, a amostra é levada muito distante do foco e a transmitância retorna ao valor linear original ($T(z)=1$).

Um mínimo de transmitância pré-focal (vale), seguida por um máximo de transmitância pós-focal (pico) mostrado na Fig. 19 (c), é conhecida como assinatura z-scan de uma não-linearidade refrativa positiva. Não linearidades negativas ($n_2 < 0$) induzem

lentes divergentes e o comportamento é completamente análogo ao anterior, fornecendo uma configuração pico-vale invertida. Este fato é um dos grandes méritos da técnica de z-scan, pois o sinal da não-linearidade é imediatamente encontrado a partir do resultado. Veremos posteriormente que a magnitude da não-linearidade também pode ser encontrada de maneira bastante simples.

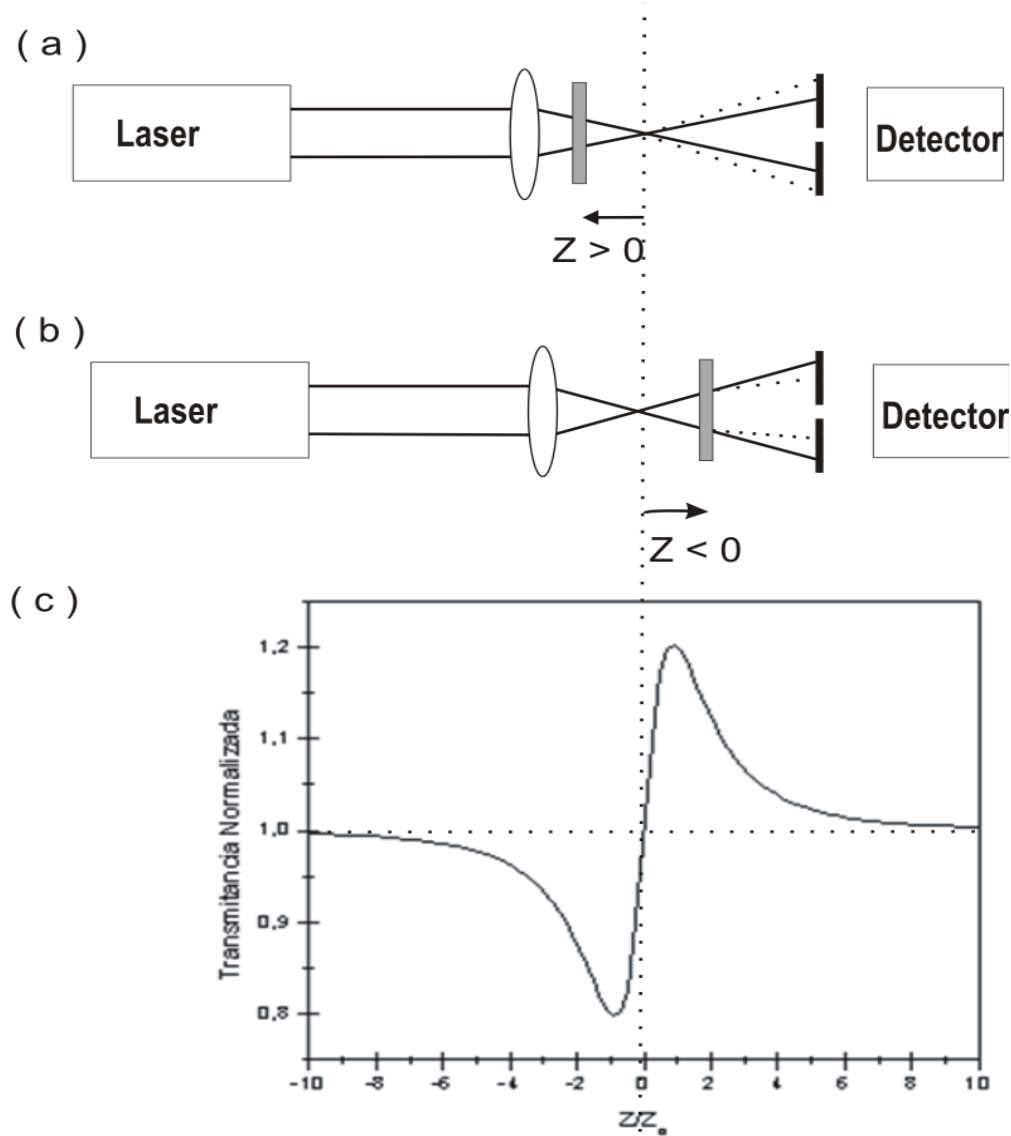


Figura 19. Efeito lente na técnica de varredura-z para o caso $n_2 > 0$. (a) Quando a amostra está antes do foco o feixe aparece mais expandido na posição do diafragma. (b) Quando está após o foco o feixe tende a ser colimado. (c) Transmitância normalizada $T(z)$ em função da posição da amostra ao longo do eixo Z .

Na Ref. [21] Sheik-Bahae *et al* mostram como obter a expressão teórica para a transmitância normalizada $T(z)$ levando em conta a variação da fase ($\Delta\Phi_0$) do campo de radiação induzida pelo termo não-linear n_2 . Se a diferença de fase $\Delta\Phi_0$ for pequena ($\Delta\Phi_0 \ll 1$), a expressão para $T(z)$ simplifica-se consideravelmente, e podemos obter informações acerca dos parâmetros de interesse, sem efetuar um ajuste teórico mais elaborado.

De acordo com a Ref. [35], a diferença de fase ($\Delta\Phi_0$) adquirida por um feixe de intensidade I_0 , comprimento de onda λ viajando uma distância L em um meio não-linear que exhibe efeito Kerr óptico é dada por

$$\Delta\Phi_0 = kn_2 I_0 L_{eff}$$

(4.8)

onde $I_0 = \frac{2P}{\pi w_0^2}$ é a intensidade do campo no foco, w_0 é a cintura do feixe no foco, $k = \frac{2\pi}{\lambda}$

é o vetor de onda do campo de radiação e L_{eff} é o comprimento efetivo da amostra, sendo α o coeficiente de absorção linear da amostra.

Para valores pequenos de $\Delta\Phi_0$, o pico e o vale da curva de z-scan (veja Fig. 18 (c)) ocorrem na mesma distância em relação ao foco ($z = 0$) e para não-linearidades cúbicas vale $\approx 0.86z_0$, onde $z_0 = \frac{kw_0^2}{2}$ é o parâmetro confocal. Desta forma, denominando a distância entre o pico e o vale de ΔZ_{p-v} temos

$$\Delta Z_{p-v} = 1.7z_0 \quad (4.9)$$

Esta é uma grandeza que é facilmente medida em um experimento de z-scan. Ela nos fornece uma medida de z_0 e, conseqüentemente de w_0 , que é utilizada na obtenção do valor de I_0 ($I_0 = \frac{2P}{\pi w_0^2}$). A medida de I_0 é uma das maiores fontes de imprecisão na obtenção dos valores de n_2 .

Uma outra grandeza facilmente medida num experimento de z-scan é a diferença entre a transmitância normalizada no pico e no vale, ΔT_{p-v} . A abertura da íris, denominada S, é definida como a razão entre a potência depois da íris pela potência incidente. A variação de ΔT_{p-v} em função de $\Delta\Phi_0$ para uma determinada abertura S, exhibe uma relação linear do tipo

$$\Delta T_{p-v} = 0.40(1-S)^{0.25}\Delta\Phi_0, \quad (4.10)$$

para $\Delta\Phi_0 \leq \pi$. Assim, após efetuarmos uma medida de z-scan, podemos a partir do valor de ΔZ_{p-v} e ΔT_{p-v} encontrar o valor de n_2 com uma precisão de $\pm 2\%$.

4.4. Aparato experimental

Para determinar o índice de refração não-linear dos compostos GdCOB e LaCOB utilizamos pulsos curtos de um laser amplificado de Ti: safira (Dragon, K&M Labs) com largura temporal de 30 fs, comprimento de onda central em 780 nm e com taxa de repetição de 1 KHz. O sinal transmitido através da íris com abertura $r_a = 0.1$ mm ($S \sim 0$) é monitorado através de um fotodetector acoplado a um amplificador lock-in e enviado para um computador para sua aquisição. As amostras de GdCOB e LaCOB com espessuras de 1,0 e 0,9 mm, respectivamente, foram montadas sobre um goniômetro para que tivéssemos o laser se propagando na direção do eixo óptico Y e com polarização paralela aos eixos ópticos X e Z. As espessuras das amostras asseguram o critério que devemos ter amostras finas para utilizarmos todas as aproximações da técnica de z-scan.

4.5. Resultados e discussões

Devido ao fato de que a largura temporal dos pulsos de excitação de 30 fs, sua intensidade de pico, no foco, é imensa. Por exemplo, para uma potência média de 1 mW, teremos uma potência de pico da ordem de 0,03 GW. Se imaginarmos que o laser é focalizado em um diâmetro de 10 μm , teremos que a intensidade de pico é da ordem de 10^4 GW/cm². Verificamos que a potência média normalmente usada para se obter um sinal de

z-scan adequado é tão baixa que não é fácil uma medida direta usando um medidor de potência. Para que tenhamos um valor de $\Delta T_{p-v} \leq 50\%$ para assegurarmos as condições do uso da técnica de z-scan, precisamos atenuar bastante a potência do laser. Para contornar esse problema utilizamos uma medida de z-scan em uma amostra conhecida para a calibração da intensidade do laser (I_0). Neste caso, utilizamos uma amostra de sílica (SiO_2) de espessura 1,2 mm, cujo índice de refração não-linear n_2 é igual a $2,2 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{GW}$. Uma vez conhecido o valor de I_0 , determinamos n_2 para os compostos GdCOB e LaCOB.

A Fig. 19 mostra o resultado para a amostra de SiO_2 . A linha sólida representa o resultado obtido a partir da equação [21]

$$T = 1 + \frac{4\Delta\Phi_0 x}{(x^2 + 1)(x^2 + 9)} \quad (4.11)$$

onde $x = \frac{z}{z_0}$ e $\Delta\Phi_0$ é dado pela Eq.(4.8). Como já mencionamos, não precisamos dispor do ajuste desta equação para obter o valor de n_2 . Entretanto, resolvemos mostrá-la para efeito de verificação dos nossos resultados. Observamos da figura que $\Delta T_{p-v} = 10\%$. Utilizando a Eq. (4.10) encontramos que $\Delta\Phi_0 = 0,25 \text{ rad}$. Finalmente, utilizando a Eq. (4.8) encontramos que $I_0 = 116,7 \text{ GW/cm}^2$. Este é o valor da intensidade de pico no foco que usaremos para calcular o valor de n_2 para o GdCOB e o LaCOB.

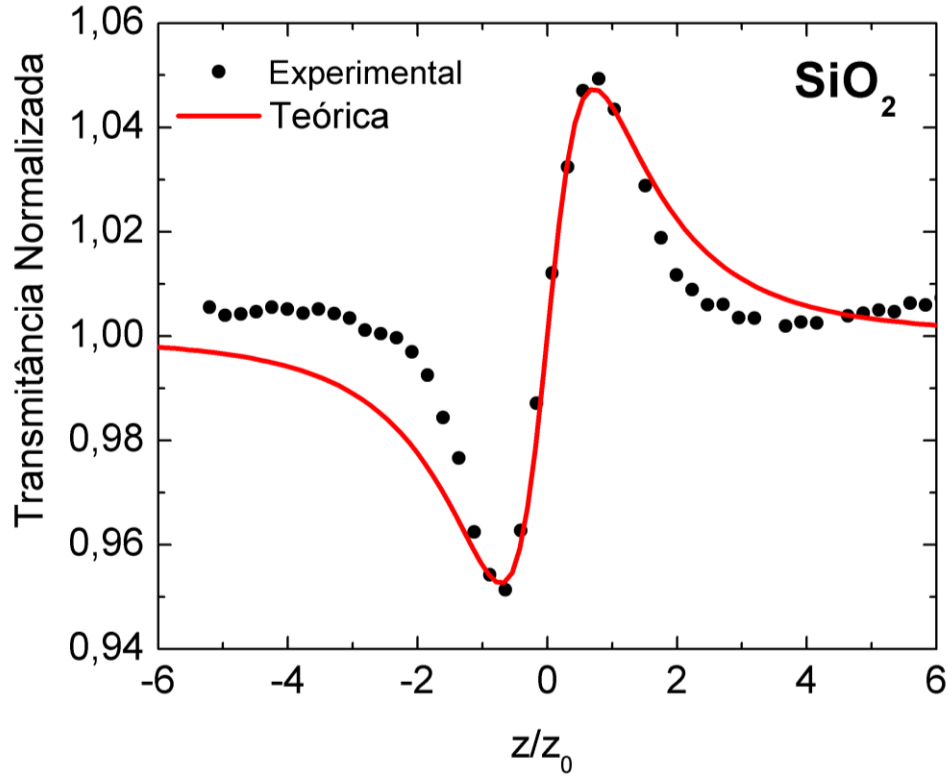


Figura 20. Curvas da transmitância normalizada para a SiO_2 .

A curva acima foi obtida utilizando os seguintes parâmetros: $\Delta\Phi_0 = 0,25$ rad e $z_0 = 0,84$ mm que foi determinado a partir da Eq. (4.9).

As Figs. 21 (a)-(d), mostram as curvas de z-scan obtidas nos compostos GdCOB e LaCOB, considerando a polarização do laser paralela aos eixos ópticos X e Z. Os valores de ΔT_{p-v} , $\Delta\Phi_0$ e n_2 são mostrados na Tabela 10. As linhas sólidas representam os resultados obtidos a partir da Eq. (4.11). Os valores de n_2 de ambos os compostos são maiores que aqueles do cristal de Ti-safira ($\sim 3,1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{GW}$), indicando que estas matrizes podem ser utilizadas na fabricação de lasers de pulso muito curtos.

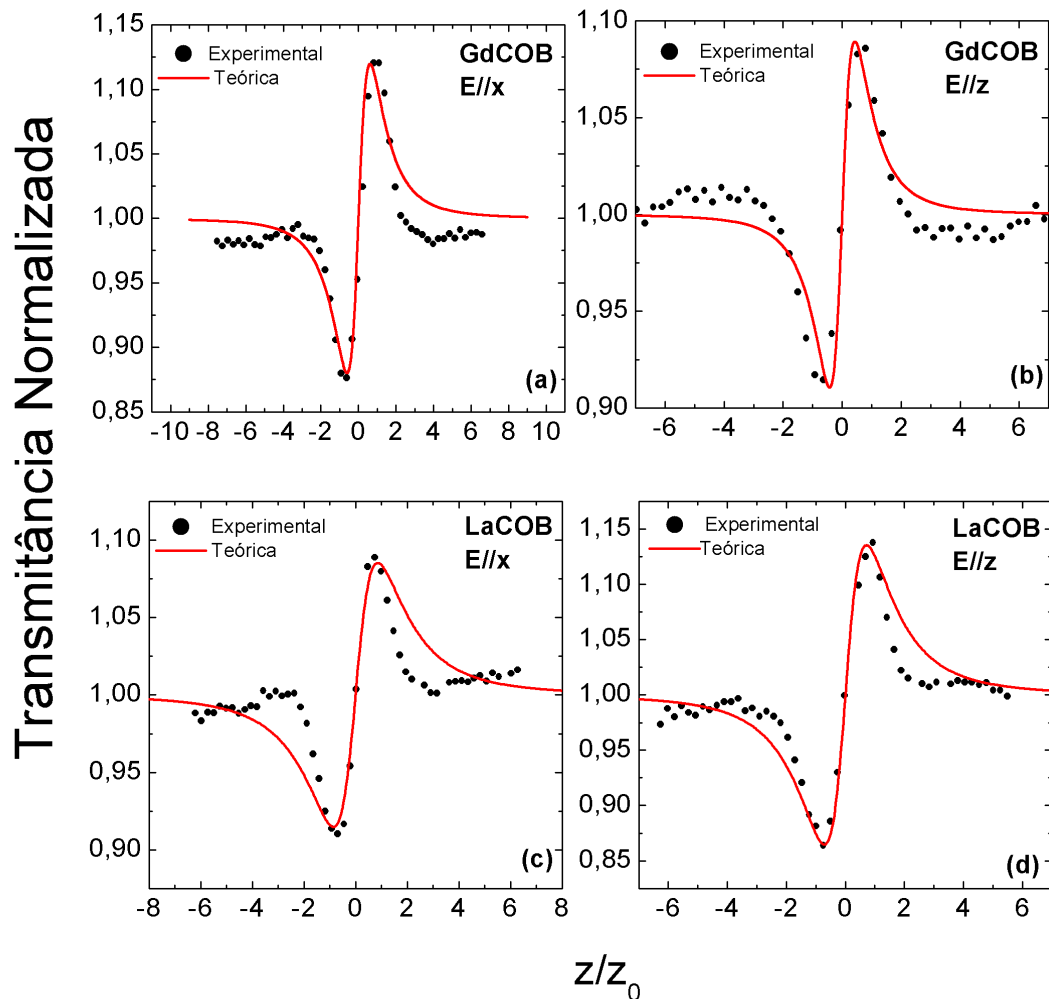


Figura 21. Curvas de z-scan obtidas nos compostos GdCOB e LaCOB, considerando a polarização do laser paralela aos eixos ópticos X e Z.

Tabela 10. Valores de ΔT_{p-v} , $\Delta\Phi_0$ e n_2 .

	GdCOB		LaCOB	
	k//X	k//Z	k//X	k//Z
ΔT_{p-v} (%)	24	18	25	17
$\Delta\Phi_0$ (rad)	0,59	0,44	0,42	0,61
n_2 (cm ² /GW)	$6,2 \times 10^{-7}$	$4,6 \times 10^{-7}$	$4,4 \times 10^{-7}$	$6,4 \times 10^{-7}$

Na Ref. [22], Major *et al* obtiveram os valores de n_2 para o GdCOB e YCOB, utilizando pulsos curtos de um amplificador óptico paramétrico com largura temporal de 1 ps, comprimento de onda central em 1300 nm e com taxa de repetição de 1 KHz. Para o GdCOB eles obtiveram $n_2 = 9.8 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{GW}$ para $E // Z$ e $n_2 = 11.4 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{GW}$ para $E // X$. O erro experimental estimado por estes autores foi de 25%. Estes valores são cerca de duas vezes maiores que aqueles mostrados na Tabela 10. Uma possível explicação para a diferença entre os resultados está na calibração da intensidade. Não conseguimos encontrar o valor de n_2 da amostra SF – 59 (PbSiO_2) da referência mencionada na Ref. [22]

Capítulo 5

Considerações finais

Neste trabalho apresentamos os espectros Raman dos compostos GdCOB e LaCOB. O espectro de fônons contém duas regiões distintas: $\nu < 550 \text{ cm}^{-1}$ e $\nu > 550 \text{ cm}^{-1}$. A primeira corresponde à região de frequências dos modos externos. Para o GdCOB e LaCOB observamos 25 e 26 vibrações externas dos 33 modos ($17A'+16A''$) previstos pela Teoria de Grupo, respectivamente. Para GdCOB, Lourriaux-Rubblens *et al* [1] e Maczka *et al* [16] observaram 30 e 28 vibrações externas, respectivamente. A segunda corresponde a região dos modos internos do íons BO_3 . Para GdCOB e LaCOB observamos 16 e 17 vibrações internas dos 18 modos ($10A'+8A''$) previstos pela Teoria de Grupo, respectivamente. Entretanto, alguns desses podem estar associados a separação TO – LO. É provável que isto ocorra para os modos $\nu_3(\text{BO}_3)$ e $\nu_2(\text{BO}_3)$. Os únicos modos de vibração que podem ser designados de forma confiável são os modos $\nu_1(\text{BO}_3)$. Para GdCOB, Lourriaux-Rubblens *et al* [1] e Maczka *et al* [16] observaram 15 e 16 vibrações internas, respectivamente.

Observamos duas modificações no espectro de fônons quando o Gd^{3+} é substituído pelo La^{3+} . Tanto o valor da frequência da maioria dos modos, quanto a diferença entre os valores de frequência das componentes $\nu_1(\text{BO}_3)$ diminuem. A diminuição na frequência dos modos resulta da expansão da rede monoclinica ($\sim 4\%$). Por exemplo, os modos em 372 e 245 cm^{-1} para o GdCOB aparecem em 364 e 241 cm^{-1} para o LaCOB. O decréscimo na diferença de frequência entre as componentes do dubleto $\nu_1(\text{BO}_3)$ resulta do aumento do comprimento da ligação RE–O, uma vez que os comprimentos de ligação B–O nos grupos $\text{B}(1)\text{O}_3$ e $\text{B}(2)\text{O}_3$ são os mesmos.

Determinamos também o índice de refração não-linear dos compostos GdCOB e LaCOB para $\lambda = 780 \text{ nm}$. Os valores obtidos ($n_2 > 3.0 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{GW}$) indicam que estes compostos podem ser utilizados como matrizes hospedeiras de lasers tipo RE:RECOB, para operação em regime de pulsos ultra-curtos.

Para concluir gostaríamos de mencionar que a primeira parte deste trabalho, relacionada à determinação dos modos vibracionais dos compostos GdCOB e LaCOB foi aceita para publicação no periódico *Vibrational Spectroscopy*, conforme mostrado abaixo.

Accepted Manuscript

Title: Raman spectroscopic characterization of
RECa₄O(BO₃)₃ (RE=La and Gd) crystals

Authors: G. Barros, E.N. Silva, A.P. Ayala, I. Guedes, C.-K.

Loong, J. Wang, X. Hu, H. Zhang

PII: S0924-2031(07)00087-2

DOI: doi:10.1016/j.vibspec.2007.11.002

Reference: VIBSPE 1516

To appear in: *VIBSPE*

Received date: 2-10-2007

Accepted date: 5-11-2007

Please cite this article as: G. Barros, E.N. Silva, A.P. Ayala, I. Guedes, C.-
K. Loong, J. Wang, X. Hu, H. Zhang, Raman spectroscopic characterization
of RECa₄O(BO₃)₃ (RE=La and Gd) crystals, *Vibrational Spectroscopy* (2007),
doi:10.1016/j.vibspec.2007.11.002

This is a PDF file of an unedited manuscript that has been accepted for publication.

As a service to our customers we are providing this early version of the manuscript.

The manuscript will undergo copyediting, typesetting, and review of the resulting proof before it is published in its final form. Please note that during the production process errors may be discovered which could affect the content, and all legal disclaimers that apply to the journal pertain.

Referências Bibliográficas

- [1] A. Lorriaux-Rubbens, G. Aka, E. Antic-Fidancev, D. A. Keszler, and F. Wallart, *Journal of Raman Spectroscopy* 31 (2000) 535.
- [2] G. Aka, A. KahnHarari, F. Mougél, D. Vivien, F. Salin, P. Coquelin, P. Colin, D. Pelenc, and J. P. Damelet, *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics* 14 (1997) 2238.
- [3] T. N. Khamaganova, V. K. Trunov, and B. F. Dzhurinskii, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii* 36 (1991) 855.
- [4] G. M. Kuz'micheva, A. Y. Ageev, V. B. Rybakov, V. L. Panyutin, Y. M. Yu, and V. I. Chizhikov, *Inorganic Materials* 37 (2001) 1051.
- [5] A. Pajaczkowska, A. Klos, B. Hilczer, N. Menguy, and A. Novosselov, *Crystal Growth & Design* 1 (2001) 363.
- [6] E. L. Belokoneva, B. V. Mill', and G. I. Ershova, *Russian Journal of Inorganic Chemistry* 48 (2003) 1.
- [7] H. J. Zhang, H. D. Jiang, J. Y. Wang, X. B. Hu, G. W. Yu, W. T. Yu, L. Gao, J. A. Liu, S. J. Zhang, and M. H. Jiang, *Applied Physics a-Materials Science & Processing* 78 (2004) 889.
- [8] S. J. Zhang, J. G. Zhang, Z. X. Cheng, G. Y. Zhou, J. R. Han, and H. C. Chen, *Journal of Crystal Growth* 203 (1999) 168.
- [9] Q. Ye and B. H. T. Chai, *Journal of Crystal Growth* 197 (1999) 228.
- [10] M. Iwai, T. Kobayashi, H. Furuya, Y. Mori, and T. Sasaki, *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters* 36 (1997) L276.
- [11] R. Norrestam, M. Nygren, and J. O. Bovin, *Chemistry of Materials* 4 (1992) 737.
- [12] H. Shimizu, K. Kodama, H. Takeda, T. Nishida, T. Shikida, S. Okamura, and T. Shiosaki, *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers* 43 (2004) 6716.
- [13] J. J. Adams, C. A. Ebberts, K. I. Schaffers, and S. A. Payne, *Optics Letters* 26 (2001) 217.

- [14] H. D. Jiang, D. W. Li, K. Q. Zhang, H. Liu, and J. Y. Wang, *Chemical Physics Letters* 372 (2003) 788.
- [15] H. Shimizu, T. Nishida, M. Nishida, H. Takeda, and T. Shiosaki, *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Brief Communications & Review Papers* 44 (2005) 7059.
- [16] M. Maczka, J. Hanuza, A. Pajaczkowska, Y. Morioka, and J. H. van der Maas, *Journal of Raman Spectroscopy* 35 (2004) 266.
- [17] G. Dominiak-Dzik, W. Ryba-Romanowski, S. Golab, L. Macalik, J. Hanuza, and A. Pajaczkowska, *Journal of Molecular Structure* 555 (2000) 213.
- [18] H. R. Xia, P. Zhao, X. F. Cheng, W. L. Liu, S. J. Zhang, Z. X. Cheng, and Z. H. Yang, *Journal of Applied Physics* 95 (2004) 5383.
- [19] H. R. Xia, W. Q. Zheng, S. J. Zhang, Z. X. Cheng, X. F. Cheng, and Z. H. Yang, *Journal of Applied Physics* 92 (2002) 5060.
- [20] G. W. Lu, C. X. Li, W. C. Wang, Z. H. Wang, H. R. Xia, H. J. Zhang, X. L. Meng, and L. X. Li, *Chemical Physics Letters* 368 (2003) 269.
- [21] M. Sheikbahaie, A. A. Said, T. H. Wei, D. J. Hagan, and E. W. Vanstryland, *Ieee Journal of Quantum Electronics* 26 (1990) 760.
- [22] A. Major, J. S. Aitchison, P. W. E. Smith, F. Druon, P. Georges, B. Viana, and G. P. Aka, *Applied Physics B-Lasers and Optics* 80 (2005) 199.
- [23] J. Y. Wang, Z. S. Shao, J. Q. Wei, X. B. Hu, Y. G. Liu, B. Gong, G. M. Li, J. H. Lu, M. Guo, and M. H. Jiang, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* 40 (2000) 17.
- [24] H. Takeda, H. Sako, H. Shimizu, K. Kodama, M. Nishida, H. Nakao, T. Nishida, S. Okamura, T. Shikida, and T. Shiosaki, *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers* 42 (2003) 6081.
- [25] A. B. Ilyukhin and B. F. Dzhurinskii, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii* 38 (1993) 917.
- [26] L. Shirong, Q. Z. Huang, Y. F. Zheng, A. D. Jiang, and C. T. Chen, *Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications* 45 (1989) 1861.
- [27] J. G. Fletcher, F. P. Glasser, and R. A. Howie, *Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications* 47 (1991) 12.

-
- [28] A. J. Nelson, T. van Buuren, T. M. Willey, C. Bostedt, J. J. Adams, K. I. Schaffers, L. Terminello, and T. A. Callcott, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 137-40 (2004) 541.
- [29] F. Mougel, A. Kahn-Harari, G. Aka, and D. Pelenc, *Journal of Materials Chemistry* 8 (1998) 1619.
- [30] G. Aka, A. KahnHarari, D. Vivien, J. M. Benitez, F. Salin, and J. Godard, *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry* 33 (1996) 727.
- [31] D. A. Long, *The Raman effect: A unified treatment of the theory of R scattering by molecule*, John Wiley & Sons, Ltd (2002)
- [32] B. Schrader, VCH (1995)
- [33] M. M. Sushchinkii, Israel Program for Scientific Translations (1972)
- [34] D. L. Rousseau, R. P. Bauman, and S. P. S. Porto, *Journal of Raman Spectroscopy* 10 (1981) 253.
- [35] A. deAndres, F. AgulloRueda, S. Taboada, C. Cascales, J. Campa, C. RuizValero, and I. Rasines, *Journal of Alloys and Compounds* 250 (1997) 396.
- [36] C. R. Mendonça, L. Misoguti, F. F. Dall'Agnol, e S. C. Zilio, *Revista Brasileira de Ensino de Física* 21 (1999)
- [37] Y. R. Shen, *The Principles of nonlinear optics*, John Wiley e Sons Inc. (1984)
- [38] B. E. A. Saleh and M. C. Teich, *Fundamentals of Photonics*, John Wiley e Sons Inc. (1991)