



**Universidade Federal do Ceará**

**Departamento de Física**

**Glaysdon Francisco Barros de Oliveira**

**Fônons em arsenatos e molibdatos de terras-  
raras**

Fortaleza

2012

**Glaysdon Francisco Barros de Oliveira**

**Fônons em arsenatos e molibdatos de terras-  
raras**

*Orientador: Prof. Dr. Ilde Guedes da Silva*

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

Fortaleza

2012

# Agradecimentos

- ▶ À Deus, em primeiro lugar, por permiti que eu viva o bastante para defender minha tese e por colocar valiosas pessoas em minha vida, especialmente na comunidade católica ao qual faço parte;
- ▶ Ao Prof. Dr. Ilde Guedes, ao qual não encontro palavras suficiente para expressar minha gratidão, pela orientação, apoio, confiança, dedicação, amizade, durante a realização deste trabalho. A este professor, agradeço por ter sido uma mola propulsora em minha busca pelo conhecimento. A este amigo, agradeço por se comportar como meu irmão mais velho nas brincadeiras realizadas em nosso convívio, comportando-se muitas vezes como um pai ofertando suas exortações necessárias para meu crescimento intelectual e humano;
- ▶ Aos meus pais, Aldo Pascoal de Oliveira Filho e Dizedma Maria Barros de Oliveira, por sempre me apoiarem em meus estudos, dando-me força para lutar e vencer na vida;
- ▶ Aos meus irmãos, Gizelly e Gabryel, pelo apoio e incentivo;
- ▶ À minha amada esposa, Ticiany, que, apesar das dificuldades que passamos nos últimos anos, nunca deixou de estar ao meu lado enfrentando comigo minhas dores;
- ▶ A todos os professores do departamento de Física da UFC, que, de uma forma ou de outra, deram todo o suporte que precisei durante o período que passei neste departamento;
- ▶ A todos os amigos e colegas, deste departamento, pela colaboração e amizade durante a pós-graduação, especialmente ao Clenilton;
- ▶ Ao Prof. Dr. Lynn. A. Boatner, que, apesar de não conhecê-lo pessoalmente, foi fundamental para a realização dos trabalhos. Suas amostras foram fontes de vários trabalhos realizados por mim e pelos orientandos e colaboradores do grupo;
- ▶ Às funcionárias das secretarias da pós-graduação do curso de Física da UFC, Ana Cleide e Rejane Coelho, pela atenção e presteza na orientação de assuntos acadêmicos;
- ▶ Aos funcionários da Biblioteca da Física, pelos empréstimos de livros, revistas, artigos, etc. que tanto foram utilizados por mim;
- ▶ Finalmente, ao CNPq, pelo apoio financeiro, sem o qual seria praticamente impossível a realização deste projeto de vida.

“Contudo, seja qual for o grau a que  
chegamos, o que importa é prosseguir  
decididamente”

(FI 3, 16)

# Resumo

Neste trabalho utilizamos a técnica de espectroscopia Raman para investigar as características dos fônons de duas séries de cristais contendo elementos terras-raras: (i) arsenatos de terras-rara ( $\text{REAsO}_4$ ) e (ii) molibdatos de terras-rara ( $\text{RE}(\text{MoO}_4)_3$ ).

Para a série  $\text{REAsO}_4$  interpretamos os resultados de modo sistemático baseado na estrutura tetragonal do tipo zircon destes compostos. Utilizamos correlações com outras publicações para fazer a designação dos modos observados. Notamos que as frequências dos modos internos do tetraedro  $\text{AsO}_4$  aumenta a medida que número atômico do elemento RE aumenta. Este aumento parece estar relacionado com a diminuição das distâncias das ligações RE – O. Entretanto, esta diminuição não foi observada de maneira marcante para os modos de baixa frequência.

Para a série  $\text{RE}_2(\text{MoO}_4)_3$  (RE = Sm, Eu, Gd and Tb), observamos que os espectros Raman exibem menos modos do que aqueles previstos pela análise de teoria de grupos. Devido à sobreposição das bandas, conseguimos designar com certeza apenas os modos  $\nu_1$  e  $\nu_3$  do tetraedro  $\text{MoO}_4$ . Observamos que as vibrações dos tetraedros II e III são degenerados. A frequência dos modos  $\nu_1$  e  $\nu_3$  aumentam ligeiramente quando o elemento RE varia de Sm até Tb, e isto deve estar relacionado com a contração da célula ortorrômbica. Também registramos os espectros Raman dos compostos  $\text{REGd}((\text{MoO}_4)_3)$  (RE = Sm, Er e Tb). Não foram observadas alterações significativas nos espectros Raman. No entanto, quando Mo é parcialmente substituído por W, um modo de alta frequência adicional aparece no espectro de Raman.

# Abstract

The Raman spectroscopy technique was used to investigate the room-temperature phonon characteristics of two series of single crystals containing rare-earth elements: (i) the rare-earth arsenates ( $\text{REAsO}_4$ ), RE=Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb, and Lu) and (ii) the rare-earth molybdates ( $\text{RE}_2(\text{MoO}_4)_3$ ).

For the  $\text{REAsO}_4$  (RE=Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb, and Lu) series the Raman data were interpreted in a systematic manner based on the known tetragonal zircon structure of these compounds, and assignments and correlations were made for the observed bands. We found that the wavenumbers of the internal modes of the  $\text{AsO}_4$  tetrahedron increased with increasing atomic number. This increase seems to be correlated to the contraction of the RE–O bond length. For three out of four lattice wavenumbers observed, this tendency was not nearly so marked as in the case of the internal mode wavenumber.

For the  $\text{RE}_2(\text{MoO}_4)_3$  (RE = Sm, Eu, Gd and Tb) series the Raman spectra exhibit fewer bands than those predicted by the group theory analysis. Due to the large band overlap, correct assignment was given only to the  $\nu_1$  and  $\nu_3$  modes of the  $\text{MoO}_4$  tetrahedra. We observe that the vibrations from tetrahedra II and III are degenerated. The slightly increase of the frequency of the modes  $\nu_1$  and  $\nu_3$  as RE goes from Sm to Tb is likely to be related to the contraction of the orthorhombic cell. We also recorded the Raman spectra of  $\text{RE}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{MoO}_4)_3$  (RE = Sm, Er and Tb). No changes were observed. However, when Mo is partially substituted by W, an extra high-frequency mode appears in the Raman spectrum.

# Conteúdo

Agradecimentos.....	i
Resumo.....	iii
Abstract.....	iv
Conteúdo.....	v
Lista de Figuras.....	vi
Lista de Tabelas.....	viii
Capítulo 1.....	1
Introdução .....	1
Capítulo 2 .....	6
Material e Caracterização Estrutural.....	6
Capítulo 3 .....	18
Espectros de fônons .....	18
Conclusões .....	54
Referências Bibliográficas .....	56
Apêndice .....	60

# Lista de Figuras

Figura. 1.1. As linhas sólidas representam o domínio de estabilidade da estrutura monazita enquanto as tracejadas representam o domínio de estabilidade da estrutura do tipo zircon; os retângulos evidenciam as regiões onde as duas estruturas coexistem.....	2
Figura 2.1. Cristais que compõem a família REAsO <sub>4</sub> utilizados neste trabalho.....	6
Figura 2.2. Estrutura tipo zircon dos compostos REAsO <sub>4</sub> vista sobre duas perspectivas: (a) ao longo do eixo c e (b) perpendicular ao eixo c, com os eixos a e b um pouco rotacionados .....	7
Figura 2.3. Rede tridimensional formada pelo tetraedro (AsO <sub>4</sub> ) e dodecaedro (REO <sub>8</sub> ) mostrando os átomos de oxigênio que estão coordenados aos íons terras raras e Arsênio.....	8
Figura 2.4. Cristais que compõem a família REMO utilizados neste trabalho.....	11
Figura 2.5. Estrutura ortorrômbica dos compostos REMO.....	12
Figura 2.6. Poliedro formado pelo grupo REO <sub>7</sub> .....	13
Figura. 3.1. Diagrama esquemático do aparato experimental. POL é um polarizador, AN é um analisador e SF é um separador de feixe.....	21
Figura 3.2. Modos de vibração internos e externos dos cristais do tipo <i>zircon</i> (tetragonal – grupo espacial $D_{4h}^{19}$ ) com suas respectivas simetrias e designações.....	28
Figura 3.3. Espectro Raman não polarizado do composto SmAsO <sub>4</sub> .....	31
Figura 3.4. Espectro Raman não polarizado do composto TbAsO <sub>4</sub> .....	31
Figura 3.5. Espectro Raman não polarizado do composto YAsO <sub>4</sub> .....	32
Figuras 3.6(a) – (c). Espectros Raman a temperatura ambiente do cristal EuAsO <sub>4</sub> em 3 diferentes polarizações. Os quadros menores mostram os espectros nas regiões de altas frequências que correspondem aos modos do tipo estiramento ( $\nu_1$ e $\nu_3$ ) e os asteriscos (*) indicam os modos provenientes de vazamentos de outras polarizações.....	33
Figura 3.7. Frequências Raman para os cristais REAsO <sub>4</sub> <i>versus</i> numero atômico. (a) e (b) correspondem aos modos internos e externos de vibração, respectivamente.....	37
Figura 3.8. Frequências dos modos de vibração dos cristais REVO <sub>4</sub> <i>versus</i> número atômico: (a)-(c) – Modos internos de vibração; (d)-(e) – Modos externos de vibração.....	38



Figura 3.9 Frequências dos modos de vibração dos cristais REPO <sub>4</sub> versus número atômico: (a)-(c) – Modos internos de vibração; (d)-(e) – Modos externos de vibração.....	39
Figura 3.10. Distribuição dos modos de vibrações dos compostos HoPO <sub>4</sub> , HoVO <sub>4</sub> e HoAsO <sub>4</sub> .....	43
Figura 3.11. Espectro Raman do GdMO mostrando fônons com simetrias A <sub>1</sub> para temperaturas abaixo e acima da temperatura de transição ( T <sub>c</sub> ) .....	44
Figura 3.12. Espectro Raman não polarizado do GdMO à temperatura de 300 K, excitado ao longo do (a) eixo a e (b) eixo b.....	45
Figura 3.13. Espectros Raman não polarizados de alguns compostos REMO a 298 K.....	46
Figura 3.14. Espectros Raman polarizados do GdMO a 80 K.....	47
Figura 3.15. Espectros Raman não polarizados de alguns compostos REMO a 98 K.....	48
Figura 3.16. Espectros Raman não polarizados de alguns compostos REMO a 300 K.....	49
Figura 3.17. Espectros Raman não polarizados de alguns compostos GdREMO a 300 K.....	51
Figura 3.18. Espectros Raman não polarizados dos compostos GdMO e GdMWO à 300 K.....	52

# Lista de Tabelas

Tabela 2.1. Coordenadas atômicas do composto REAsO <sub>4</sub> .....	9
Tabela 2.2. Distâncias interatômicas (RE - O) e (As - O) dos compostos REAsO <sub>4</sub> .....	9
Tabela 2.3. Parâmetros cristalográficos do grupo REAsO <sub>4</sub> .....	10
Tabela 2.4. Coordenadas atômicas do composto REMO.....	14
Tabela 2.5. Distâncias interatômicas (RE - O) e (Mo - O) dos compostos REMO.....	15
Tabela 2.6. Parâmetros cristalográficos dos compostos REMO.....	17
Tabela 3.1. Sítios de simetrias ocupados pelos dos átomos nos compostos REAsO <sub>4</sub> com estrutura zircon.....	22
Tabela 3.2. Sítios de simetrias ocupados pelos dos átomos nos compostos REMO com estrutura ortorrômbica.....	23
Tabela 3.3. Diagrama de correlação entre os grupos $T_d$ e $D_{4h}$ .....	25
Tabela 3.4. Distribuição dos modos de vibração dos cristais REAsO <sub>4</sub> em termos das representações irredutíveis do grupo $D_{4h}$ . <b>n(N)</b> é o número de graus de liberdade, <b>n(A)</b> é o número de modos acústicos, <b>n(T/R)</b> é o número de modos tipo translação e ou do tipo rotação, e <b>n(i)</b> é o número de vibrações internas. <b>RS</b> e <b>IR</b> denotam as vibrações que são ativas ao espalhamento Raman e Infravermelho, respectivamente.....	27
Tabela 3.5. Carta de correlação dos modos vibracionais do REMO.....	30
Tabela 3.6. Frequências (em cm <sup>-1</sup> ) dos modos ativos no Raman, à temperatura ambiente, dos compostos REAsO <sub>4</sub> .....	35
Tabela 3.7. Dados cristalográficos para os cristais REXO <sub>4</sub> a temperatura ambiente. < > indica a distância média.....	41
Tabela 3.8. Frequência dos modos ativos-Raman em cm <sup>-1</sup> a temperatura ambiente dos compostos HoXO <sub>4</sub> (X = P, As e V).....	42
Tabela 3.9. Frequência dos modos ativos-Raman em cm <sup>-1</sup> a temperatura ambiente de alguns compostos REMO.....	50

# Capítulo I

## Introdução

### 1.1 Arsenatos de terras-raras (REAsO<sub>4</sub>)

Devido as suas propriedades físicas e químicas, os compostos REXO<sub>4</sub>, onde RE é um elemento terra rara (grupo dos lantanídeos, aos quais se juntam o Escândio “Sc” e o Ítrio “Y”) e X corresponde aos elementos Arsênio (As), Fósforo (P) ou Vanádio (V), são bastante estudados em virtude de suas possíveis aplicações tecnológicas.

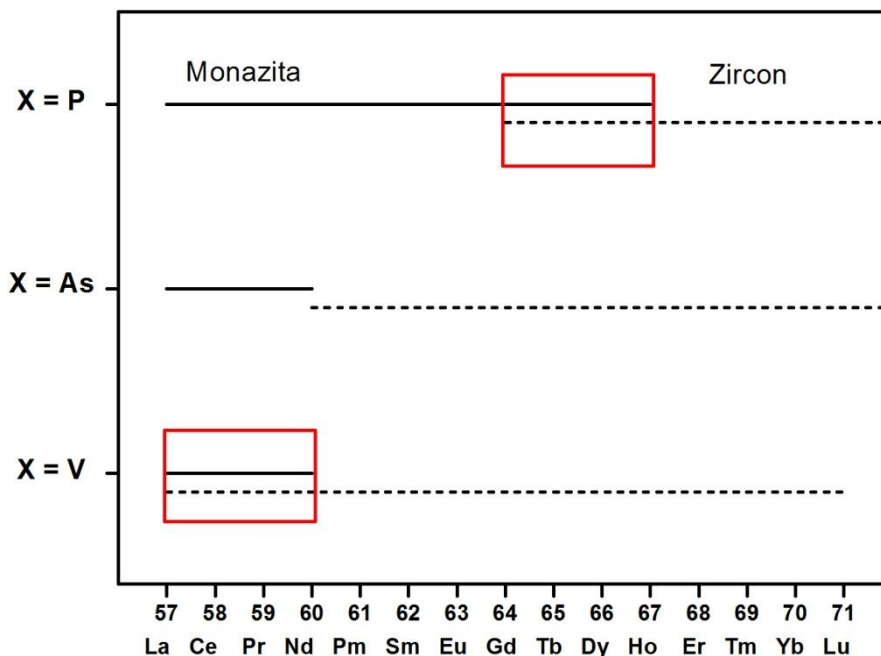
Alguns destes materiais são utilizados como termosfósforos, células de combustível, sensores de hidrogênio, e meios para armazenagem de lixo nuclear [1, 2]. Eles são não higroscópicos e apresentam alta resistência a danos por radiação [rigidez Mohs ~ 5,5] [3, 4]. Em óptica, o interesse por estes materiais é devido às suas aplicações como cintiladores de raios-X e raios-gama, matrizes hospedeiras na fabricação de lasers de estado sólido [5], lâmpadas fluorescentes e dispositivos de imagem médica [6].

Quando dopados com outros RE, estes materiais apresentam longos tempos de vida de luminescência, intensas bandas de absorção e grande eficiência luminosa. Por isso possuem potenciais aplicações como materiais ópticos avançados. Também podem ser utilizados como possíveis refrigerantes magnéticos e sensores, associado com suas transições de fases antiferromagnéticas em baixas temperaturas, devido ao efeito Jahn-Teller e ao acoplamento tipo spin-rede dos elementos terras raras [7-10].

Quanto à estrutura cristalina à temperatura ambiente, os compostos REXO<sub>4</sub>, dependendo do raio médio do íon RE e do elemento X (As, P ou V), podem exibir duas estruturas diferentes: monoclinica – *monazita*, pertencente ao grupo espacial  $C_{2h}^5$  (P2<sub>1</sub>/n – No. 14) com quatro fórmulas por célula unitária (Z = 4) e tetragonal – *zircon* ou *xenotime* (recebe este nome devido ao composto ZrSiO<sub>4</sub>), pertencente ao grupo espacial  $D_{4h}^{19}$  (I4<sub>1</sub>/amd – No. 141) com o mesmo número de fórmulas por célula unitária.

A Figura 1.1 mostra o domínio de estabilidade das estruturas *monazita* e *zircon* entre os compostos REXO<sub>4</sub> (X = P, As, V). As regiões em destaque representam o domínio, no qual ambas as estruturas *monazita* e *zircon* podem ser encontradas. Por exemplo, para X =

As encontramos cristais que apresentam tanto a estrutura *monazita* como a *zircon*, mas não as duas ao mesmo tempo, como no caso para  $X = V$  ou  $P$ .



**Figura 1.1.** As linhas sólidas representam o domínio de estabilidade da estrutura monazita enquanto as tracejadas representam o domínio de estabilidade da estrutura do tipo zircon; os retângulos evidenciam as regiões onde as duas estruturas coexistem.

Várias técnicas experimentais foram empregadas no estudo destes compostos, por exemplo, espalhamento Raman (RS), espalhamento Raman eletrônico (ERS), espalhamento Raman estimulado (SRS), ressonância paramagnética eletrônica (EPR), absorção no Infravermelho (IR), espalhamento Brillouin (BS), difração de raios-X (XRD), entre outras. A seguir apresentamos uma análise dos resultados envolvendo as técnicas RS e IR nos compostos  $REXO_4$ .

Dos inúmeros estudos em cristais do tipo  $REPO_4$ , destacamos em especial, o trabalho de Begun *et al.* [11], realizado em 1981. Estes autores utilizaram a técnica RS para obter o espectro vibracional de todos os compostos  $REPO_4$ . As designações da maioria dos modos vibracionais foram feitas de acordo com a teoria de grupos. No entanto, tal designação não é confiável, pois alguns modos não estavam claramente separados ou resolvidos espectralmente. Entretanto, eles puderam perceber que as frequências de estiramento e dobramento do tetraedro  $PO_4$ , que aparecem na região espectral  $\nu > 450 \text{ cm}^{-1}$ , aumentam com

o aumento do número atômico do elemento RE. Este efeito foi tentativamente explicado como resultante da conhecida contração anômala dos lantanídeos, que consiste numa diminuição uniforme do raio iônico com o aumento do número atômico ( $Z$ ). A principal causa desta contração é o efeito eletrostático associado com o aumento da carga nuclear blindada imperfeitamente pelos elétrons 4f.

Com relação aos trabalhos envolvendo os compostos  $REVO_4$ , podemos citar o trabalho de Baran *et al.* [12], que em 1981 realizaram os primeiros estudos nos compostos da série  $REVO_4$  ( $RE = Pr$  a  $Tb$ ) e nos compostos  $ScVO_4$  e  $YVO_4$ . Os autores utilizaram tanto dados de RS como de IR para designar todos os modos encontrados, com suas respectivas simetrias. Apresentaram uma tabela com os modos de altas frequências e suas designações. Também foi observado o aumento das frequências com o aumento do número atômico do elemento RE.

Em 1997, Chak-Tong Au e Wei-De Zhang [13] analisaram através da técnica RS os fônons ópticos de vários compostos  $REVO_4$ , a saber:  $PrVO_4$ ,  $GdVO_4$ ,  $DyVO_4$ ,  $HoVO_4$ ,  $ErVO_4$ ,  $NdVO_4$ ,  $TbVO_4$  e  $LuVO_4$ . Nenhuma designação foi dada e em alguns espectros poucos modos puderam ser identificados.

Guedes *et al.* [14] utilizaram a técnica RS e estudaram o espectro de fônons do composto  $ErVO_4$  à temperatura ambiente, e corrigiram a frequência do modo de estiramento simétrico  $\nu_1$  ( $A_{1g}$ ), previamente determinado no trabalho de Baran *et al.* [12].

Santos *et al.* [15] forneceram dados mais claros e completos para os compostos  $REVO_4$ , mais especificamente, para o  $SmVO_4$ , o  $HoVO_4$ , o  $YbVO_4$  e o  $LuVO_4$ , dando ênfase a região de altas frequências do espectro.

Um dos primeiros trabalhos em cristais do tipo  $REAsO_4$  foi realizado em 1980, por Ismailzade *et al.* [16] que investigaram a transição de fase ferroelétrica no intervalo de temperatura 22 °C – 55°C em policristais da família  $REAsO_4$ . Uma década depois, Choudhary *et al.* [10, 17] fizeram um completo estudo das propriedades estruturais e dielétricas dos cristais  $GdAsO_4$  e  $DyAsO_4$ . Recentemente foram estudadas as variações sistemáticas das propriedades térmicas e mecânicas com o raio iônico do elemento terra rara nas séries  $REPO_4$  e  $REVO_4$  [18-20]. Em 2009, Huayong Li *et al.* [2] investigaram as características das ligações químicas, expansibilidade e compressibilidade térmica nas séries  $REPO_4$  e  $REAsO_4$ .

As técnicas RS e IR foram utilizadas no estudo de alguns compostos  $REXO_4$  do tipo *zircon*. Por exemplo, a técnica RS foi utilizada para estudar a transição de fase Jahn-

Teller induzida à baixa temperatura nos compostos DyAsO<sub>4</sub> [9] e TmAsO<sub>4</sub> [8]. As técnicas RS e IR foram utilizadas na investigação de espectro de fônons do YAsO<sub>4</sub> [22], SmAsO<sub>4</sub> [23] e TbAsO<sub>4</sub>[24]. Ambruster [25] determinou os espectros IR polarizados, para os compostos LuAsO<sub>4</sub> e YAsO<sub>4</sub>. A designação da maioria dos modos vibracionais foi estabelecida segundo a análise da teoria de grupos.

Neste trabalho apresentamos o estudo dos fônons ópticos dos compostos REAsO<sub>4</sub> utilizando a técnica RS. Investigamos as características dos espectros Raman polarizados para os compostos REAsO<sub>4</sub> do tipo *zircon*, com RE = Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb e Lu, e analisamos a variação da frequência dos modos com o aumento do número atômico (**Z**) do elemento RE dos compostos que compõem a série REAsO<sub>4</sub>. O aumento das frequências é explicado levando em consideração a contração dos lantanídeos, que leva a uma redução das distâncias entre os átomos RE e O.

## 1.2 Molibdatos de terras-raras (RE<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)

A família dos molibdatos de terras-raras RE(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, denominados REMO, onde RE denota o elemento terra rara, Mo o molibdênio e O oxigênio, são materiais bastante investigados devido às suas propriedades piezoelétricas, ferroelásticas e ferroelétricas. Estes compostos podem ser utilizados como matrizes hospedeiras na fabricação de lasers, como materiais de memória de computador ou na manufatura de CDs, etc [26-28].

Estes compostos são bons candidatos para o desenvolvimento e criação de novos sistemas operacionais e princípios para excitação de emissão estimulada em diferentes condições experimentais [29].

Quanto à estrutura cristalina, Nassau *et al* [30] observaram que os compostos SmMO, EuMO e GdMO à temperatura ambiente eram ortorrômbicos pertencentes ao grupo espacial *Pba2* ( $C_{2v}^8$ ) com quatro fórmulas por célula unitária ( $Z = 4$ ), onde todos os átomos ocupam sítio de simetria  $C_1$ . Brixer *et al* [31] observaram que os compostos TbMO e DyMO em baixas temperaturas eram isoestruturais aos três compostos estudados por Nassau *et al* [30].

Algumas propriedades ópticas não lineares desses compostos também foram estudadas. Por exemplo, a geração de segundo harmônico (SGH) a partir de fontes contínuas ou super-contínuas [32].

Estudos de espectroscopia vibracional e eletrônica foram realizados nos compostos REMO. Saleem *et al* [33] analisaram a região de baixas frequências ( $10 - 250 \text{ cm}^{-1}$ ) dos monocristais GdMO, TbMO, GdTbMO, TbEuMO, GdDyTbMO, utilizando a técnica de espalhamento Raman e FT-IR. Ullman *et al* [34] analisaram os espectros Raman polarizados do monocristal GdMO para temperaturas acima e abaixo da temperatura de transição de fase ferroelétrica,  $T_c$ . Já Lucazeau *et al* [35] também estudaram os espectros Raman deste mesmo composto com a temperatura variando de 400 a 80 K com o intuito de fornecer uma designação mais correta para os modos de vibração dos três tetraedros  $\text{MoO}_4$ . Através de uma análise cuidadosa na região de baixa frequência encontraram também novas bandas quando comparadas com a literatura até 2005. Tais investigações os levaram a concluir que a evolução da frequência no intervalo de temperatura considerado, indica que uma pequena mudança estrutural poderia ocorrer em torno de  $-50^\circ\text{C}$  e que dois modos de baixa frequência atenuam-se quando a temperatura se aproxima de  $159^\circ\text{C}$ .

Em 1993, Jayaraman *et al* [36] observaram uma rota de amorfização do GdMO em função da pressão hidrostática. A designação dos modos realizada está de acordo com aquelas propostas nas Refs. [33 - 34].

Sakai *et al* [37] investigaram a transição de fase dos compostos GdMO e TbMO através da técnica de microscopia Raman e por medidas de calor específico. Os espectros por eles obtidos mostram a região de  $300 - 1400 \text{ cm}^{-1}$ , com a temperatura variando de 80 K a 625 K.

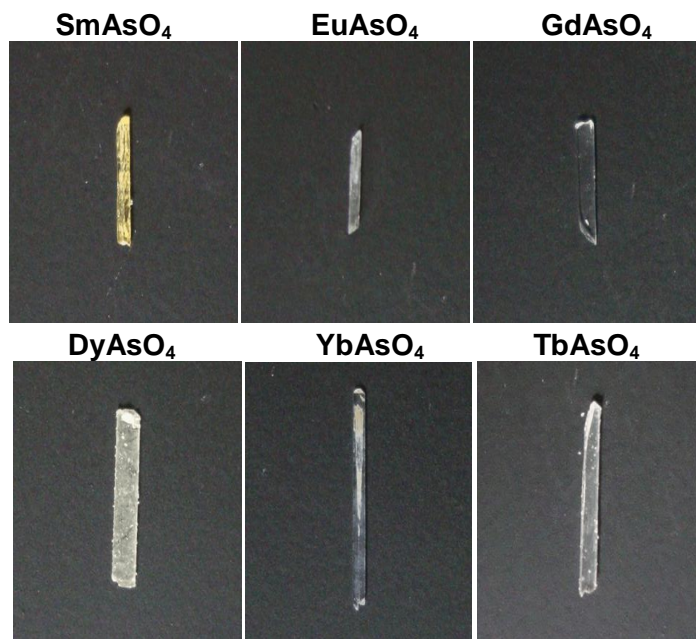
Neste trabalho investigamos o espectro de fônons à temperatura ambiente de alguns compostos REMO (SmMO, EuMO, GdMO e TbMO) que apresentam uma estrutura ortorrômbica e tentamos estabelecer se ocorre alguma variação das frequências dos modos de vibração quando modificamos o elemento RE. Também investigamos se ocorre alguma mudança na distribuição de fônons quando substituímos parcialmente átomos de Mo por átomos de W (tungstênio) [38].

# Capítulo II

## Materiais e Caracterização Estrutural

### 2.1. REAsO<sub>4</sub>

Os compostos monocristalinos REAsO<sub>4</sub> (RE = Sm, Eu, Gd, Dy, Yb, e Tb) e REWO (RE = Sm, Eu, Gd, e Tb) utilizados neste trabalho foram crescidos no Oak Ridge National Laboratory por L. A. Boatner e sua equipe, utilizando o método de fluxo de crescimento. A Figura 2.1 mostra os compostos REAsO<sub>4</sub> estudados neste trabalho.



**Figura 2.1.** Cristais que compõem a família REAsO<sub>4</sub> utilizados neste trabalho.

Os compostos REAsO<sub>4</sub> foram crescidos em quantidades adequadas de óxidos dos respectivos terras-raras (RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) juntamente com óxido de chumbo (PbO) e pentóxido de arsênico (As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) que são colocados num cadinho de platina com capacidade de 50 ml. Logo após ser preenchido, o cadinho com a mistura é, então, levado a uma espécie mufla, graduada para atingir a temperatura de aproximadamente 1300 °C. A esta temperatura o PbO e o As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> se combinam, para formar o piroarsenato de chumbo derretido (Pb<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O<sub>7</sub>). Só a partir daí é

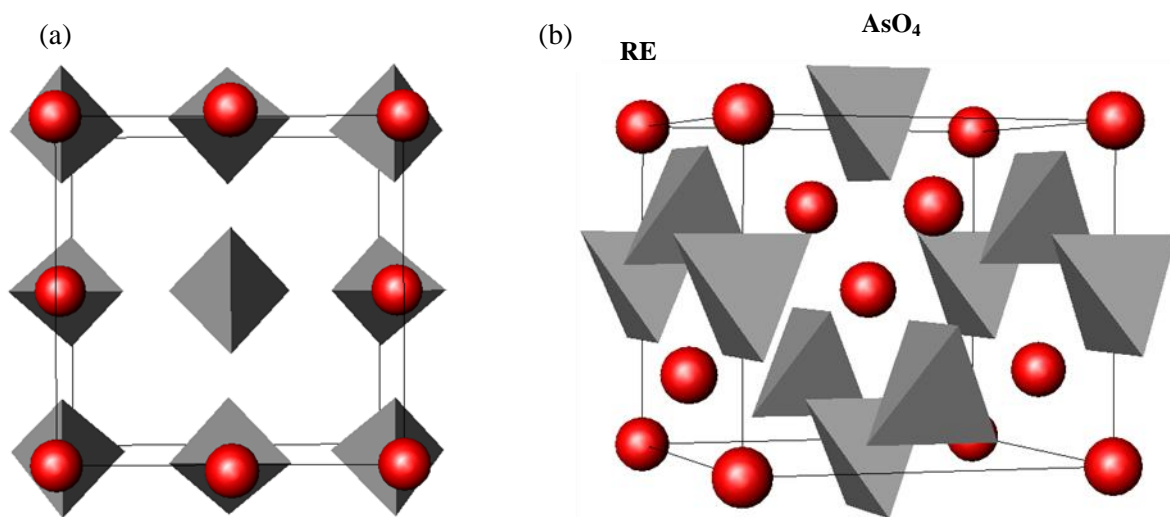


que ocorre a reação com os óxidos de terras raras. Esta fase leva várias horas ou até dias, dependendo do cristal a ser crescido. Após esse processo, a mufla é resfriada a uma taxa de 1 °C/h até atingir a temperatura final de aproximadamente 800 °C, para que finalmente o cadinho seja retirado e posteriormente resfriado até a temperatura ambiente.

Ao fim de todo este processo de aquecimento e resfriamento, o cadinho fica preenchido por uma matriz de  $\text{Pb}_2\text{As}_2\text{O}_7$  solidificada, onde os cristais  $\text{REAsO}_4$  estão incrustados. A retirada dos cristais de  $\text{REAsO}_4$  da matriz  $\text{Pb}_2\text{As}_2\text{O}_7$  é feita adicionando-se no cadinho um concentrado de ácido nítrico fervente, que atua como solvente para o  $\text{Pb}_2\text{As}_2\text{O}_7$ .

Estruturalmente, o composto  $\text{REAsO}_4$  pode exibir, à temperatura ambiente, duas estruturas cristalinas diferentes dependendo do elemento terra rara que é utilizado para formar o cristal. Como mostrado na Figura 1.1, aqueles cristais formados pelos terras-raras (La – Nd) apresentam uma estrutura monoclínica – similar ao cristal natural *monazita* – pertencente ao grupo espacial  $C_{2h}^5$  ( $P2_1/n$  – No. 14) com quatro fórmulas por célula unitária ( $Z = 4$ ), estando todos os átomos nos sítios de simetria  $C_1$ , enquanto para os demais terras-raras (i.e., Tb-Lu), a estrutura cristalina é tetragonal – também conhecida como *zircon* pertencente ao grupo espacial  $D_{4h}^{19}$  ( $I4_1/amd$  – No. 141) com o mesmo número de fórmulas por célula unitária.

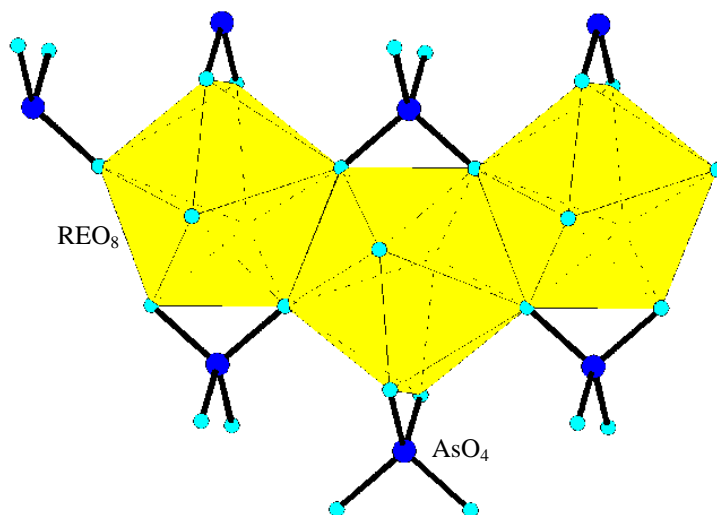
Devemos salientar que a direção de crescimento dos cristais é ao longo do eixo  $c$ , tanto para a família dos arsenatos quanto para a dos molibdatos. Na Figura 2.2 mostramos a estrutura do tipo *zircon* do composto  $\text{REAsO}_4$ .



**Figura 2.2.** Estrutura tipo *zircon* dos compostos  $\text{REAsO}_4$  vista sobre duas perspectivas (a) ao longo do eixo  $c$  e (b) perpendicular ao eixo  $c$ , com os eixos  $a$  e  $b$  um pouco rotacionados.

Devido à forte ligação entre os átomos que formam os tetraedros  $\text{AsO}_4$  no  $\text{REAsO}_4$ , a estrutura desses cristais pode ser considerada como sendo composta de duas subredes: uma composta pelos cátions  $\text{RE}^{3+}$  e a outra pelos íons livres,  $\text{AsO}_4^{3-}$ , estando ambas ocupando o sítio de simetria  $D_{2d}$ . O íon  $\text{As}^{5+}$  é coordenado por quatro íons de oxigênio  $\text{O}^{2-}$ , formando tetraedros  $\text{AsO}_4$ . Nestes cristais cada íon  $\text{RE}^{3+}$  é coordenado por oito átomos de oxigênio (O) formando gaiolas (cages) dodecaédricas, sendo que seis destes átomos de oxigênio pertencem a quatro diferentes tetraedros ( $\text{AsO}_4$ ), como está mostrado na Figura 2.3.

Todos os dodecaedros compartilham seus vértices entre si e com os tetraedros formados pelos grupos  $\text{REO}_8$  para dar forma a uma rede tridimensional. A Figura 2.3 ilustra este compartilhamento da rede tridimensional formada pelo tetraedro e dodecaedro. No centro deste dodecaedro está o RE, que se encontra oculto.



**Figura 2.3.** Rede tridimensional formada pelo tetraedro ( $\text{AsO}_4$ ) e dodecaedro ( $\text{REO}_8$ ) mostrando os átomos de oxigênio que estão coordenados aos íons terras raras e Arsênio.

Na Tabela 2.1 listamos as posições atômicas dos átomos na estrutura tipo zircon, enquanto na Tabela 2.2 listamos as distâncias interatômicas do íon  $\text{RE}^{3+}$  ao oxigênio. Os compostos estão dispostos em ordem crescente segundo o raio atômico do RE. O fator entre parênteses representa o número de vezes que a distância interatômica se repete. Por exemplo, dos oito átomos de oxigênio ligados ao elemento terra rara, quatro possuem a mesma distância. Este mesmo raciocínio aplica-se à ligação As – O, no entanto, a distância é a mesma para todas essas ligações. Como podemos observar, a distância das ligações (RE – O) diminui com o aumento do raio atômico do íon terra rara, isto é devido à contração dos lantanídeos.

Átomos	x	y	z
RE	0	3/4	1/8
As	0	1/4	3/8
O	0	0,0703	0,2050

**Tabela 2.1.** Coordenadas atômicas do composto REAsO<sub>4</sub>

Nº Atômico do elemento (RE)	Cristal	RE – O (Å)	As – O (Å)
62	SmAsO <sub>4</sub>	(4 x) 2,404 (4 x) 2,449	(4 x) 1,697
63	EuAsO <sub>4</sub>	(4 x) 2,349 (4 x) 2,468	(4 x) 1,638
65	TbAsO <sub>4</sub>	(4 x) 2,318 (4 x) 2,449	(4 x) 1,674
66	DyAsO <sub>4</sub>	(4 x) 2,326 (4 x) 2,422	(4 x) 1,661
67	HoAsO <sub>4</sub>	(4 x) 2,294 (4 x) 2,422	(4 x) 1,684
70	YbAsO <sub>4</sub>	(4 x) 2,258 (4 x) 2,391	(4 x) 1,683
71	LuAsO <sub>4</sub>	(4 x) 2,248 (4 x) 2,385	(4 x) 1,681

**Tabela 2.2.** Distâncias interatômicas (RE - O) e (As - O) dos compostos REAsO<sub>4</sub>.

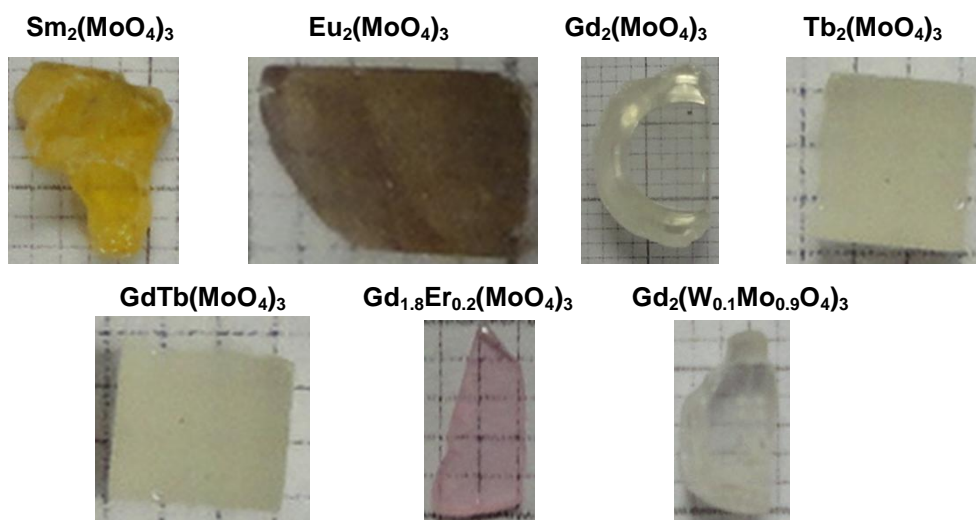
Os parâmetros cristalográficos dos compostos REAsO<sub>4</sub> são mostrados na Tabela 2.3.

<b>Cristal</b>	<b>Massa Atômica do RE (u.m.a)</b>	<b>Raio médio do RE (Å)</b>	<b>Volume da Célula Unitária (Å<sup>3</sup>)</b>	<b>a = b (Å)</b>	<b>c (Å)</b>
<b>SmAsO<sub>4</sub></b>	150,4	1,85	294,12	5,0658	11,46
<b>EuAsO<sub>4</sub></b>	152	1,85	326,97	7,1617	6,38
<b>TbAsO<sub>4</sub></b>	158,9	1,75	317,69	7,090	6,32
<b>DyAsO<sub>4</sub></b>	162,5	1,75	314,66	7,060	6,31
<b>HoAsO<sub>4</sub></b>	164,9	2,47	312,76	7,05	6,29
<b>YbAsO<sub>4</sub></b>	173	1,75	303,4	6,971	6,24
<b>LuAsO<sub>4</sub></b>	175	1,75	300,69	6,949	6,23

**Tabela 2.3.** Parâmetros cristalográficos do grupo REAsO<sub>4</sub>.

## 2.2. REMO

O processo de crescimento dos compostos REMO é descrito detalhadamente por Xu Min *et al* [39]. A Figura. 2.4 mostra os compostos REMO estudados neste trabalho, cujas dimensões de cada quadrado é de 1 mm.



**Figura. 2.4.** Cristais que compõem a família REMO utilizados neste trabalho.

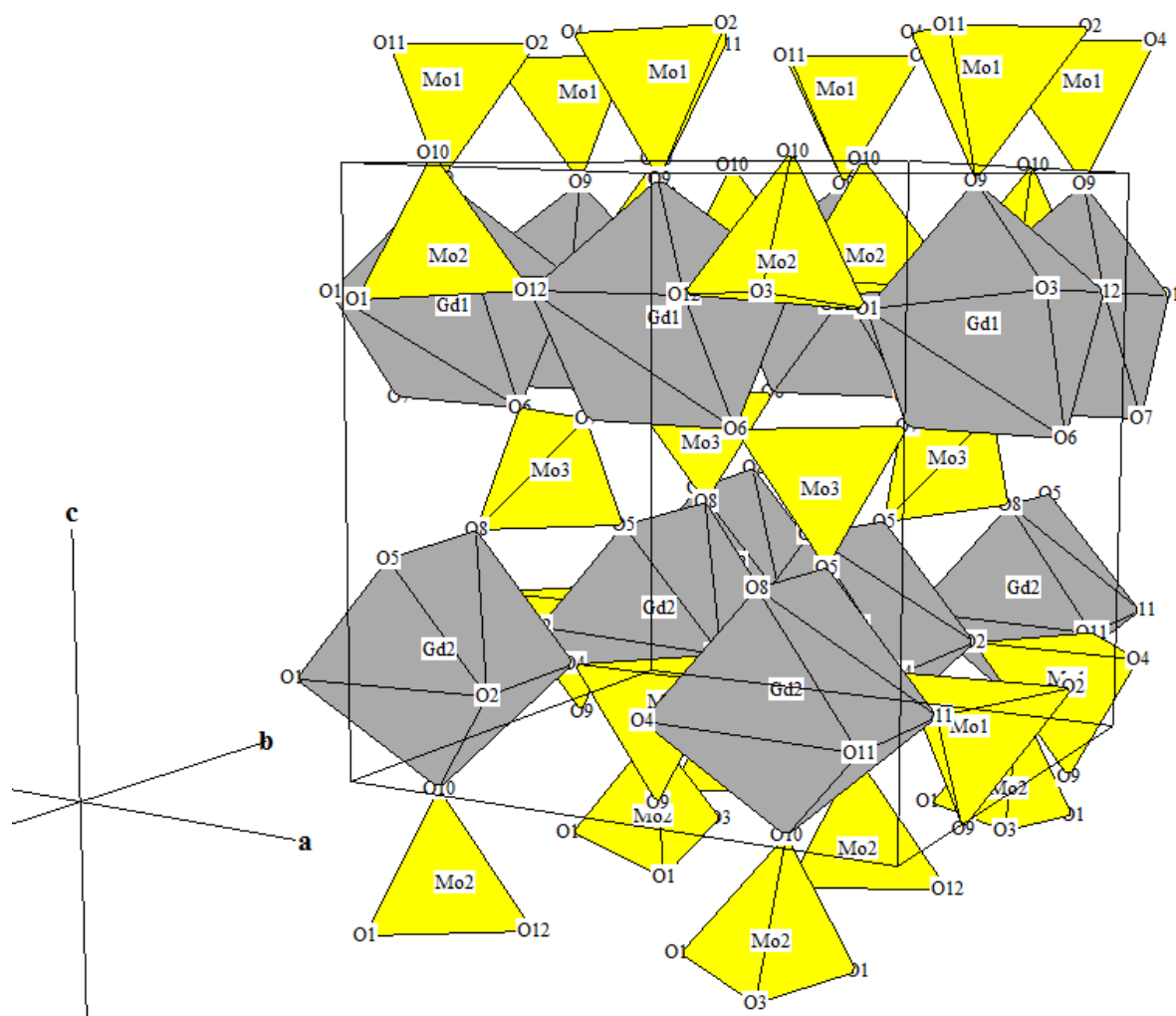
Os materiais foram preparados pela mistura do pó de  $\text{RE}_4\text{O}_7$  e  $\text{MoO}_3$  com 99,99% de pureza em proporção estequiométrica ( $\text{RE}_4\text{O}_7:\text{MoO}_3=1:6$ ). Todos os cristais seguem um mesmo roteiro de preparação, sendo distintos apenas quanto aos reagentes. A fim de compensar a volatilização do  $\text{MoO}_3$  durante o processo de crescimento do cristal, 3xt% extra de  $\text{MoO}_3$  é adicionado na matéria prima.

As matérias primas foram misturadas e sintetizadas por 10 h à temperatura de 700 °C em um cadinho de platina. Após o cadinho esfriar naturalmente à temperatura ambiente, o material sintetizado foi prensado em blocos e novamente aquecido a 700 °C. Finalmente, os materiais policristalinos utilizados para o crescimento dos cristais foram obtidos.

Os monocristais foram crescidos num cadinho de Iridio (Ir) com cerca de 66 mm de diâmetro, 44 mm de altura e contendo 270 g do material policristalino. O cadinho de Ir foi aquecido num forno usando uma frequência intermediária de 2 kHz. O aparelho utilizado para controlar a temperatura foi o EURO THERM 2604 com uma precisão de  $\pm 0,1$  °C.

Um bastão ao longo do eixo c do REMO com 3 mm de diâmetro e 20 mm de comprimento foi usado como cristal semente. A fim de evitar a formação de policristais

durante o processo de crescimento, a fusão do material policristalino foi superaquecido em cerca de 15 °C acima da temperatura de fusão por meia hora antes do crescimento do cristal. A partir deste ponto, a temperatura é reduzida para o valor da temperatura de fusão. Introduzindo a semente no preparado, começa o processo de puxar o cristal do preparado. A taxa de *pulling* foi de 1-3 mm/h e a taxa de rotação foi de 8-15 rad/min. Os cristais obtidos foram então resfriados a uma taxa de 20 °C até a temperatura ambiente. Na Figura 2.5 mostramos a estrutura ortorrômbica dos compostos REMO.

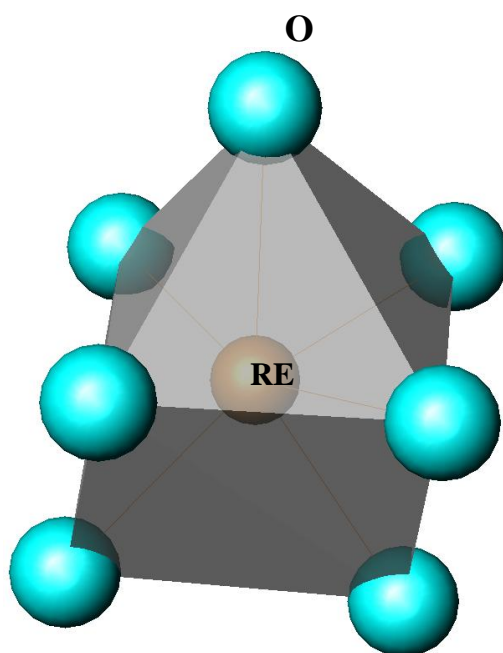


**Figura 2.5.** Estrutura ortorrômbica dos compostos REMO.

Esta estrutura apresenta uma forte ligação entre os átomos que formam os tetraedros  $\text{MoO}_4$  no  $\text{RE}_2(\text{MoO}_4)_3$ , a estrutura desses cristais pode ser considerada como sendo composta de duas subredes: uma composta pelos cátions  $\text{RE}^{3+}$  e a outra pelos íons livres,  $\text{MoO}_4^-$ , estando ambas ocupando o sítio de simetria  $C_1$ . O Mo é coordenado por quatro íons de

oxigênio  $O^{2-}$ , formando tetraedros  $MoO_4$ . Nestes cristais cada íon  $RE^{3+}$  é coordenado por sete átomos de oxigênio (O) formando gaiolas (cages) poliédricas, como mostrado na Figura 2.6, sendo que quatro destes átomos de oxigênio pertencem a três diferentes tetraedros ( $MoO_4$ ).

Todos os poliedros compartilham seus vértices entre si e com os tetraedros formados pelos grupos  $REO_7$  para dar forma a uma rede tridimensional.



**Figura 2.6.** Poliedro formado pelo grupo  $REO_7$

Na Tabela 2.4 listamos as posições atômicas dos átomos na estrutura ortorrômbica, enquanto na Tabela 2.5 listamos as distâncias interatômicas do íon  $RE^{3+}$  ao oxigênio e do elemento Mo ao oxigênio, na qual podemos observar os três tetraedros formados pelo grupo  $MoO_4^-$ . Os compostos estão dispostos em ordem crescente segundo o raio atômico do RE. O número entre parêntese é o número que representa o elemento da Tabela 2.4. Por exemplo, dos doze átomos de oxigênio, apenas sete compartilham o mesmo elemento RE. Como podemos observar, a distância das ligações (RE – O) diminui com o aumento do raio atômico do íon terra rara.

Os parâmetros cristalográficos dos compostos REMO são mostrados na Tabela 2.6

Átomos	x	y	z
<b>RE1</b>	0,18776	0,49536	0,73772
<b>RE2</b>	0,49298	0,31234	0,26315
<b>Mo1</b>	0,20569	0,48898	0,35726
<b>Mo2</b>	0,00289	0,20649	0,64257
<b>Mo3</b>	0,24230	0,24285	0
<b>O1</b>	0,1921	0,4882	0,5186
<b>O2</b>	0,4801	0,3053	0,4825
<b>O3</b>	0,1287	0,0069	0,3112
<b>O4</b>	0,4940	0,1280	0,6899
<b>O5</b>	0,1579	0,1557	0,6815
<b>O6</b>	0,1571	0,3360	0,3074
<b>O7</b>	0,3840	0,3837	0,7191
<b>O8</b>	0,3848	0,1145	0,2941
<b>O9</b>	0,1255	0,1708	0,0937
<b>O10</b>	0,3174	0,1264	0,9074
<b>O11</b>	0,3545	0,3197	0,0984
<b>O12</b>	0,1704	0,3571	0,9024

**Tabela 2.4.** Coordenadas atômicas do composto REMO



<b>Cristal</b>	<b>RE(1) – O (Å)</b>	<b>RE(2) – O (Å)</b>	<b>M(1) – O (Å)</b>	<b>M(2) – O (Å)</b>	<b>M(3) – O (Å)</b>
<b>NdMO</b>	(1) 2,332	(2) 2,376	(1)1,779	(2)1,773	(9)1,779
	(4) 2,404	(3) 2,451	(3)1,829	(4)1,823	(10)1,778
	(4) 2,450	(3) 2,439	(6) 1,776	(5) 1,778	(11) 1,775
	(5) 2,387	(6) 2,368	(8) 1,775	(7) 1,784	(12) 1,797
	(7) 2,356	(8) 2,395			
	(10) 2,278	(9) 2,298			
	(12) 2,778	(11) 2,308			
<b>SmMO</b>	(1) 2,354	(2) 2,357	(1)1,765	(2)1,759	(9)1,768
	(4) 2,419	(3) 2,435	(3)1,818	(4)1,811	(10)1,765
	(4) 2,465	(3) 2,424	(6) 1,764	(5) 1,767	(11) 1,763
	(5) 2,402	(6) 2,353	(8) 1,764	(7) 1,772	(12) 1,784
	(7) 2,371	(8) 2,379			
	(10) 2,295	(9) 2,282			
	(12) 2,295	(11) 2,292			
<b>EuMO</b>	(1) 2,323	(2) 2,348	(1)1,759	(2)1,752	(9)1,763
	(4) 2,398	(3) 2,429	(3)1,813	(4)1,806	(10)1,760
	(4) 2,444	(3) 2,417	(06) 1,759	(5) 1,762	(11) 1,758
	(5) 2,381	(6) 2,347	(08) 1,759	(7) 1,767	(12) 1,778

	(7) 2,351 (10) 2,270 (12) 2,270	(8) 2,373 (9) 2,274 (11) 2,284			
<b>GdMO</b>	(1) 2,377 (3) 2,368 (6) 2,285 (7) 2,249 (9) 2,316 (12) 2,491 (12) 2,368	(2) 2,267 (4) 2,347 (5) 2,201 (8) 2,334 (10) 2,377 (11) 2,401 (11) 2,416	(1) 1,707 (3) 1,758 (10) 1,708 (12) 1,785	(2) 1,827 (4) 1,734 (9) 1,767 (11) 1,812	(5) 1,815 (6) 1,740 (7) 1,798 (8) 1,717
<b>TbMO</b>	(1) 2,308 (4) 2,383 (4) 2,429 (5) 2,367 (7) 2,336 (10) 2,256 (12) 2,256	(2) 2,332 (3) 2,414 (3) 2,403 (6) 2,332 (8) 2,359 (9) 2,259 (11) 2,262	(1) 1,747 (3) 1,802 (06) 1,749 (08) 1,748	(2) 1,741 (4) 1,796 (5) 1,751 (7) 1,756	(9) 1,752 (10) 1,749 (11) 1,746 (12) 1,767

**Tabela 2.5.** Distâncias interatômicas (RE - O) e (Mo – O) dos compostos REMO

<b>Cristal</b>	<b>Massa Atômica do RE (u.m.a)</b>	<b>Raio médio do RE (Å)</b>	<b>Volume da Célula Unitária (Å<sup>3</sup>)</b>	<b>a (Å)</b>	<b>b (Å)</b>	<b>c (Å)</b>
<b>SmMO</b>	150,4	1,85	1176,8	10,435	10,472	10,769
<b>EuMO</b>	152	1,85	1166,4	10,411	10,444	10,727
<b>GdMO</b>	157,2	1,88	1158,2	10,388	10,419	10,701
<b>TdMO</b>	158,9	1,75	1144,8	10,352	10,381	10,653

**Tabela 2.6.** Parâmetros cristalográficos dos compostos REMO.

# Capítulo III

## Espectros de fônons

### 3.1. Princípios básicos da técnica de espalhamento Raman

A técnica de espalhamento Raman (RS) nos fornece informações acerca do espectro de fônons (ou modos vibracionais) de materiais orgânicos e inorgânicos, cristalinos. 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  $\vec{P}$  é dado por

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

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

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,

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

Considerando que tanto a coordenada normal  $q$  quanto o campo  $\vec{E}$  variam harmônicamente com frequência  $\omega$  e  $\Omega$ , respectivamente, isto é,  $q = q_o \cos \omega t$  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 é dado por

$$\vec{P} = \frac{1}{2} \alpha_o \vec{E}_o \cos(\Omega t) + \left( \frac{d\alpha}{dq} \right)_o q_o \vec{E}_o [\cos(\omega - \Omega) t + \cos(\omega + \Omega) t] \quad (3.4)$$

O primeiro termo do lado direito desta equação contém apenas a frequência da radiação incidente e corresponde ao espalhamento Rayleigh. O segundo termo contém termos 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, mostrando 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

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

que é similar à expressão para o momento de transição de dipolo. As funções  $\psi_m$  e  $\psi_n$  correspondem aos estados vibracionais inicial e final da molécula. Para que a Eq. (3.5) seja diferente de zero, é necessário que, como já mencionamos,  $\left( \frac{d\alpha}{dq} \right)_o \neq 0$ , uma vez que o primeiro termo da Eq. (3.3) é sempre zero devido à ortogonalidade das funções  $\psi_m$  e  $\psi_n$ .

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

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

onde  $\nu$  é a frequência da radiação espalhada e  $I_o$  é a intensidade de 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 equação (3.6)?

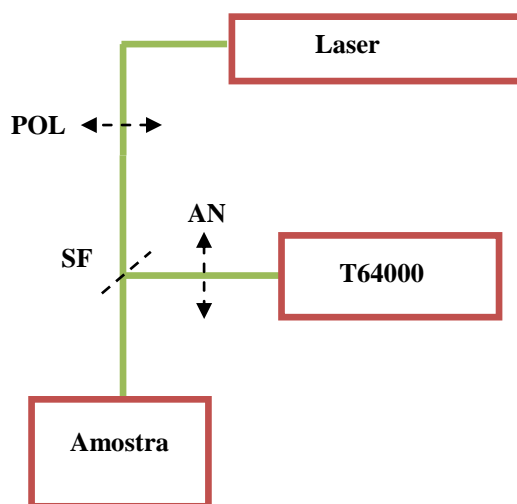
Para efeitos práticos, podemos definir a intensidade Raman na forma

$$I \propto \left| \hat{e}_e \cdot \vec{\alpha} \cdot \hat{e}_i \right|^2, \quad (3.7)$$

onde  $\hat{e}_e$  e  $\hat{e}_i$  são as direções de propagação da luz espalhada e incidente, respectivamente. Com a escolha apropriada 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. Maiores detalhes da técnica de espalhamento Raman podem ser obtidos nas Refs. [41-43].

Os espectros Raman dos compostos REAsO<sub>4</sub> e REMO 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 com potência de 180mW. 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 monitora automaticamente a operação deste, bem como a do CCD. A fenda foi arranjada de modo com uma resolução espectral de  $2\text{ cm}^{-1}$ . A Figura 3.1 mostra um diagrama esquemático da montagem experimental. Apenas para os compostos REAsO<sub>4</sub> realizamos medidas polarizadas.



**Figura. 3.1.** Diagrama esquemático do aparato experimental. POL é um polarizador, AN é um analisador e SF é um separador de feixe.

A fim de descrever os espectros, vamos utilizar a notação (xy), o que indica que a luz incidente é polarizada ao longo da direção x, enquanto a luz espalhada é analisada para a polarização ao longo da direção y. Todos os dados aqui apresentados foram obtidos a temperatura ambiente.

Antes de realizar um experimento RS numa dada amostra cristalina devemos saber o número de vibrações esperadas, como estas vibrações se distribuem em termos das representações irreduzíveis do grupo fator da estrutura cristalina, e, dentre estas vibrações, quais são ativas (possíveis de serem observadas) em um experimento RS.

Para que seja feita a análise de Teoria de Grupos do material é necessário conhecer qual é a estrutura cristalina e o número de fórmulas unitárias por célula unitária à

temperatura ambiente. Em geral o número de vibrações (N) ou fônons 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. Como mencionamos anteriormente para análise do RS, estas representações estão associadas às componentes do tensor  $\tilde{\alpha}$  as quais selecionamos através da escolha conveniente de direções de propagação e de polarização dos feixes incidente e espalhado.

As vibrações podem ser classificadas em deformação axial (estiramento simétrico ou assimétrico), deformação angular (dobramento simétrico ou assimétrico) ou, ainda, translações ou rotações (librações). Os dois primeiros são denominados modos internos e os dois últimos são modos externos. Na prática, nem sempre o número de vibrações corresponde ao número de bandas observadas no espectro. Isso ocorre devido à existência de vibrações de mesma energia (degenerescência), apresentando a mesma frequência e, conseqüentemente, a mesma posição no espectro.

Para facilitar a compreensão dos resultados, fizemos uma descrição detalhada de como determinar os modos de vibração dos cristais REAsO<sub>4</sub>. No entanto, para o grupo REMO apresentamos somente os dados de forma mais sucinta, pois, como já mencionamos, as medidas que efetuamos são não polarizadas. 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 estrutura cristalina os átomos ocupam posições específicas que definem os seus sítios de simetria. Por exemplo, as Tabelas 3.1 e 3.2 mostram os sítios de simetria ocupados por cada átomo para os compostos REAsO<sub>4</sub> e REMO, respectivamente. Estas informações podem ser obtidas de experimentos de difração de raios-X. Isto nos fornece o grupo espacial do cristal.

ÁTOMO	SÍTIO DE WYCKOFF
RE	4a
As	4b
O	16h

**Tabela 3.1.** Sítios de simetrias ocupados pelos dos átomos nos compostos REAsO<sub>4</sub> com estrutura zircon.



ÁTOMO	SÍTIO DE WYCKOFF
(3) Mo	4c
(2) RE	4c
(12) O	4c

**Tabela 3.2.** Sítios de simetrias ocupados pelos dos átomos nos compostos REMO com estrutura ortorrômbica.

Na Ref. [44] e [45], estão listados os grupos espaciais e seus respectivos sítios de simetria. Anteriormente, vimos que os compostos REAsO<sub>4</sub> cristalizam-se, à temperatura ambiente, em uma estrutura tetragonal pertencente ao grupo espacial  $D_{4h}^{19}$  com  $Z = 4$ , onde os átomos de RE e o grupo AsO<sub>4</sub> ocupam sítios de simetria  $D_{2d}$ . De acordo com a Tabela 15A da Ref. [44], os possíveis sítios de simetria ocupados na estrutura  $D_{4h}^{19}$  são

$$D_{4h}^{19} = \infty[mC_1(32) + hC_s(16) + gC_2'(16) + fC_2(16) + eC_{2v}^v(8)] + (d + c)C_{2h}(8) + (b + a)D_{2d}(4). \quad (3.8)$$

Para cristais representados pela letra  $P$ , a célula unitária é idêntica à célula unitária de Bravais ou célula primitiva. No entanto, para aqueles representados pelas outras letras ( $B$ ,  $C$ ,  $I$ , *etc.* diferentes de  $P$ .) a célula unitária pode conter duas, três ou quatro células de Bravais e a representação irreduzível deles conterá mais vibrações do que o necessário para representar as vibrações da rede cristalina. Então, para contornar este problema devemos dividir o número de fórmulas por célula unitária ( $Z$ ) pelo número de pontos da rede (LP) na célula cristalográfica de simetria específica. Para cristais com estruturas dos tipos  $A$ ,  $B$ ,  $I$  e  $F$ , por exemplo, LP é igual a 2, 2, 2 e 4, respectivamente. Em síntese, o número de fórmulas na célula espacial de Bravais é dada por

$$Z^B = \frac{Z}{LP} = \frac{\text{Nº de fórmulas na célula unitária}}{\text{Nº de pontos da rede}} \quad (3.9)$$

Na Eq. (3.8) vemos que há apenas dois sítios cristalograficamente não equivalentes com simetria  $D_{2d}$ . A multiplicidade de cada sítio corresponde ao número que está entre parênteses à direita do símbolo designando a simetria do sítio, no caso da simetria  $D_{2d}$  a multiplicidade é 4, ou seja, há 4 átomos equivalentes ocupando os sítios  $a$  ou  $b$ .

O próximo passo é saber quais são as representações irredutíveis que resultam de cada sítio de simetria do grupo espacial. Resumidamente, como os modos externos e internos se distribuem em termos das representações irredutíveis do grupo fator  $D_{4h}$ . Vale ressaltar que existem duas possibilidades para calcular a distribuição:

- a) calcular a contribuição de cada átomo;
- b) considerar o cristal constituído de átomos RE e de grupos  $\text{AsO}_4$ .

A segunda possibilidade é mais vantajosa, pois nos dá, de modo direto, informações sobre os modos internos do  $\text{AsO}_4$ , uma vez que estas vibrações já foram, calculadas para o grupo  $\text{AB}_4$ . Portanto, para os átomos RE temos apenas os modos translacionais ( $T$ ), cuja distribuição é dada pela Tabela 15B da Ref.[44], ou seja,

$$T: RE - D_{2d}(4) \rightarrow A_{2u} + B_{1g} + E_g + E_u \quad (3.10)$$

Para o grupo (molécula)  $\text{AsO}_4$ , temos os modos translacionais ( $T$ ), rotacionais ( $R$ ) e internos. As distribuições dos modos translacionais e rotacionais podem ser obtidas, respectivamente, das Tabelas 15B e 15C da Ref.[44], e são dadas por

$$T: \text{AsO}_4 - D_{2d}(4) \rightarrow A_{2u} + B_{1g} + E_g + E_u \quad (3.11)$$

$$T: \text{AsO}_4 - D_{2d}(4) \rightarrow A_{2g} + B_{1u} + E_g + E_u$$

A distribuição dos modos internos é feita mediante o uso das tabelas de correlação. O grupo (ou molécula)  $\text{AsO}_4$  livre tem simetria  $T_d$  cujas representações irredutíveis são  $A_1$ ,  $E$ ,  $F_1$  e  $F_2$ . No cristal, estes grupos ocupam sítios de simetria  $D_{2d}$  cujas representações irredutíveis são  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $B_1$ ,  $B_2$  e  $E$ . A idéia é saber como cada representação

irredutível da molécula isolada transforma-se nas representações irredutíveis associadas ao sítio ocupado por esta no cristal, e como estas se transformam nas representações irredutíveis do grupo fator  $D_{4h}$ , que são  $A_{1g}$ ,  $A_{1u}$ ,  $A_{2g}$ ,  $A_{2u}$ ,  $B_{1g}$ ,  $B_{1u}$ ,  $B_{2g}$ ,  $B_{2u}$ ,  $E_g$  e  $E_u$ .

Todas estas transformações são estabelecidas e na Tabela 3.3 mostramos o diagrama (ou carta) de correlação para o grupo  $AsO_4$  na estrutura  $D_{4h}$ . Para obtermos este diagrama foi necessário utilizamos as Tabelas 15D e 31D da Ref.[44].

Simetria íon livre $T_d$	Sítio de Simetria $D_{2d}$	Grupo Fator $D_{4h}$	Atividade
		$A_{1g}(v_1)$	– ativo R
		$B_{2u}(v_1)$	– silencioso
		$A_{1g}(v_2)$	– ativo R
		$B_{2u}(v_2)$	– silencioso
		$B_{2g}(v_2)$	– ativo R
		$A_{1u}(v_2)$	– silencioso
		$E_g(v_3, v_4)$	– ativo R
		$E_u(v_3, v_4)$	– ativo IR
		$B_{1g}(v_3, v_4)$	– ativo R
		$A_{2u}(v_3, v_4)$	– ativo IR
$(v_1) A_1$	$A_1$		
$(v_2) E$	$A_1$		
	$B_1$		
$(v_3, v_4) F_2$	$E$		
	$B_2$		

R – Raman ; IR – Infravermelho

**Tabela 3.3.** Diagrama de correlação entre os grupos  $T_d$  e  $D_{4h}$ .

Na primeira e na terceira coluna encontram-se entre parêntese os modos internos ( $v_1$ ,  $v_2$ ,  $v_3$ ,  $v_4$ );  $A$ , designa que o modo  $v_1$  é não-degenerado,  $E$  que o modo  $v_2$  é duplamente degenerado e  $F$  que os modos  $v_3$  e  $v_4$  são triplamente degenerados. Finalmente, as setas indicam como as representações irredutíveis de cada simetria transformam-se. Desta forma a representação  $A_1$  em  $T_d$  transforma-se univocamente na representação  $A_1$  em  $D_{2d}$ , por ser uma representação unidimensional.  $E$  em  $T_d$ , tranforma-se bidimensionalmente em  $A_1 + B_1$ . Por outro lado a representação  $F$  em  $T_d$ , sendo tridimensional, transforma-se em  $E + B_2$  em  $D_{2d}$ .

Como o  $REAsO_4$  contém 6 átomos na célula primitiva então o número de fônons distribuídos em termo das representações irredutíveis do grupo fator  $D_{4h}$  é igual 36. Esta

quantidade pode ser facilmente verificada se somarmos todas as contribuições. Portanto, os modos de vibração do REAsO<sub>4</sub> distribuem-se em termos das representações irreduzíveis do grupo fator  $D_{4h}$  segundo a expressão

$$\Gamma_{D_{4h}} = 2A_{1g}(\nu_1, \nu_2) + 1A_{2g}(R) + 4B_{1g}(\nu_3, \nu_4, 2T) + 1B_{2g}(\nu_2) + 5E_g(\nu_3, \nu_4, R, 2T) \quad (3.12)$$

Finalmente, precisamos conhecer quais as representações ou simetrias ativas (possíveis de serem observadas) em um experimento RS e/ou IR. Isto é obtido a partir da tabela de caracteres 15E da Ref. [44] que pode também ser observado na Tabela 3.3.

Observamos que as vibrações ativas ao Raman são  $A_{1g}$ ,  $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$  e  $E_g$ . Enquanto as ativas ao IR são  $A_{2u}$  e  $E_u$ . Portanto, os modos ópticos RS e IR que esperamos observar são dados por

$$\Gamma_{RS} = 2A_{1g}(\nu_1, \nu_2) + 4B_{1g}(\nu_3, \nu_4, 2T) + 1B_{2g}(\nu_2) + 5E_g(\nu_3, \nu_4, R, 2T) \quad (3.13)$$

sendo os modos acústicos

$$\Gamma_{acust} = A_{2u} + E_u \quad (3.14)$$

Agora, baseados nestes resultados, podemos fazer a análise dos espectros Raman obtidos. Na Equação (3.13) estão os modos que devemos observar nestes espectros com suas respectivas simetrias. Em resumo, com a análise feita até aqui construímos a Tabela 3.4, na qual podemos ver a distribuição dos modos de vibração dos cristais REAsO<sub>4</sub> em termos das representações irreduzíveis do grupo fator  $D_{4h}$ , quais destes modos são ativos ao RS, e quais polarizações devemos verificar tais modos no RS.

Como já havíamos mencionado, todos os modos de vibração desta série, que são ativos ao Raman, estão decompostos em termos das representações irreduzíveis  $A_{1g}$ ,  $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$  e  $E_g$  do grupo fator  $D_{4h}$  e que podem ser verificadas de acordo com as polarizações  $zz$ ,  $zx$ ,  $xx$  e  $xy$ , respectivamente.

O próximo passo é definir quais os tipos de vibrações. Na análise de nossas amostras, os modos internos envolvem somente o grupo (AsO<sub>4</sub>) enquanto os modos externos envolvem os íons RE<sup>3+</sup> e (AsO<sub>4</sub>)<sup>3-</sup>. Os modos internos podem ser identificados supondo que as

freqüências dos modos de vibração do íon  $(\text{AsO}_4)^{3-}$  no cristal devem estar em torno das freqüências do íon  $(\text{AsO}_4)^{3-}$  livre, pois, como dito anteriormente, já foram obtidos. Uma vez determinados é de costume adotar a notação  $\nu_1$  para o modo do tipo estiramento simétrico;  $\nu_3$  para o modo do tipo estiramento assimétrico;  $\nu_2$  e  $\nu_4$  para os modos do tipo dobramento simétrico e assimétrico, respectivamente.

A Figura 3.2 ilustra as simetrias e os modos de vibrações em cada simetria nos cristais  $\text{REXO}_4$ , com  $X = \text{As}, \text{P}$  e  $\text{V}$ . Os modos internos estão identificados por  $\nu_1, \nu_2, \nu_3$  ou  $\nu_4$ , enquanto os modos externos por  $T$  e  $R$ .

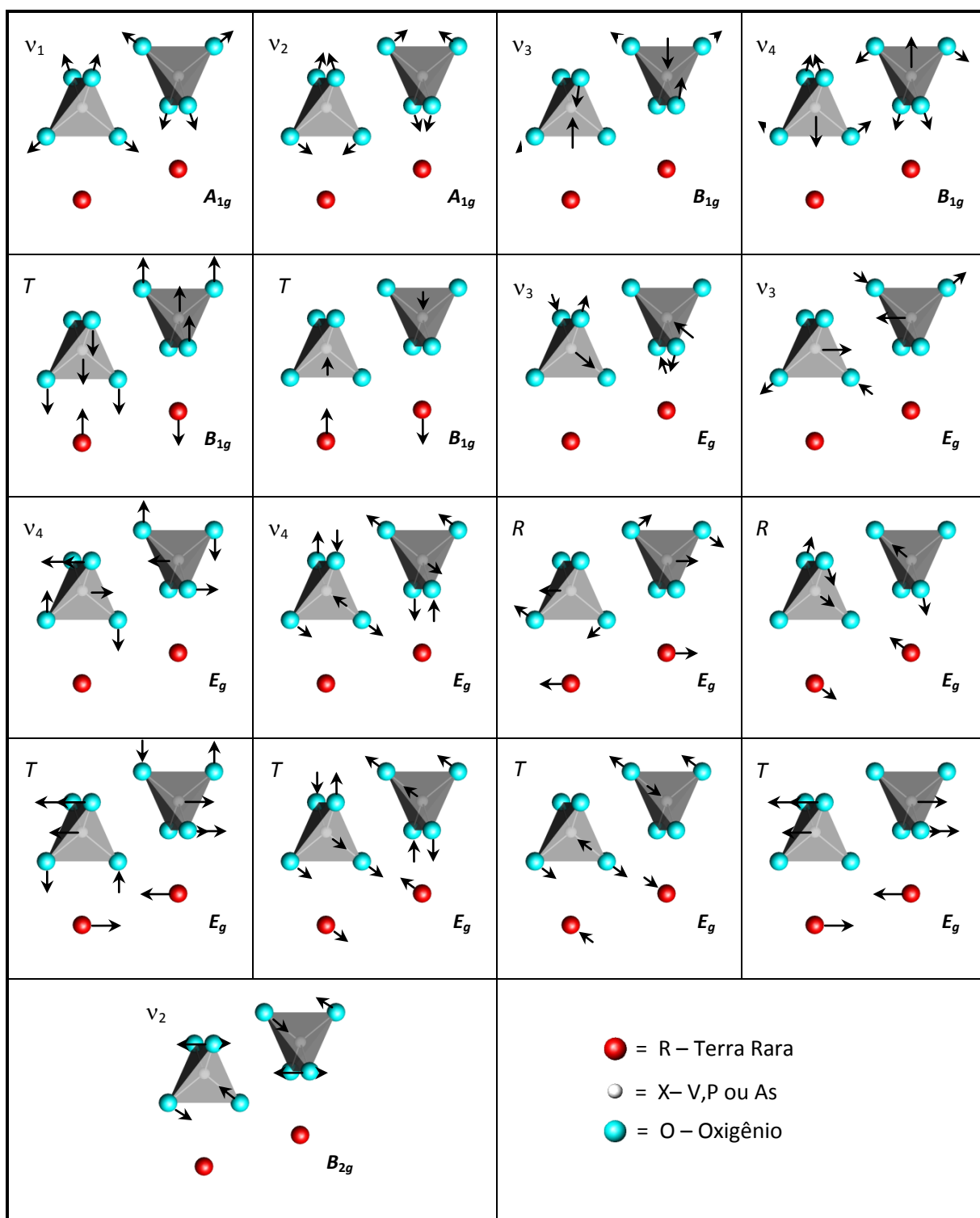
<i>Simetria</i>	<b>n (N)</b>	<b>n (A)</b>	<b>n (T/R)</b>	<b>n (i)</b>	<b>IR</b>	<b>RS</b>
<i><math>D_{4h}</math></i>						
$A_{1g}$	2	-	-	2	-	$\alpha_{xx} + \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
$A_{1u}$	1	-	-	-	-	-
$A_{2g}$	1	-	-	-	$R_z$	-
$A_{2u}$	4	1	1	2	$T_z$	-
$B_{1g}$	4	-	2	2	-	$\alpha_{xx} - \alpha_{yy}$
$B_{1u}$	1	-	-	-	-	-
$B_{2g}$	1	-	-	1	-	$\alpha_{xy}$
$B_{2u}$	2	-	-	-	-	-
$E_g$	5	-	3	2	$R_x; R_y$	$\alpha_{xz}, \alpha_{yz}$
$E_u$	5	1	2	2	$T_x; T_y$	-

$$\Gamma_{acust} = A_{2u} + E_u$$

$$\Gamma_{RS}^{ext} = 2B_{1g} + 3E_g$$

$$\Gamma_{RS}^{int} = 2A_{1g} + 1B_{2g} + 2B_{1g} + 2E_g$$

**Tabela 3.4.** Distribuição dos modos de vibração dos cristais  $\text{REAsO}_4$  em termos das representações irredutíveis do grupo  $D_{4h}$ . **n(N)** é o número de graus de liberdade, **n(A)** é o número de modos acústicos, **n(T/R)** é o número de modos tipo translação e ou do tipo rotação, e **n(i)** é o número de vibrações internas. **RS** e **IR** denotam as vibrações que são ativas ao espalhamento Raman e Infravermelho, respectivamente.



**Figura 3.2.** Modos de vibração internos e externos dos cristais do tipo *zircon* (tetragonal – grupo espacial  $D_{4h}^{19}$ ) com suas respectivas simetrias e designações.

Como já mencionamos os compostos REMO investigados neste trabalho apresentam à temperatura ambiente uma estrutura ortorrômbica pertencente ao grupo espacial  $Pba2$  ( $C_{2v}^8$ ) com quatro fórmulas por célula unitária ( $Z = 4$ ). A distribuição dos modos internos é feita mediante as tabelas de correlação. O grupo  $\text{MoO}_4^-$  livre tem simetria  $T_d$  cujas representações irredutíveis são  $A_1$ ,  $E$ ,  $F_1$  e  $F_2$ . No cristal, estes grupos ocupam sítios de simetria  $C_1$  cuja representação irredutível é  $A$ . Assim como fizemos anteriormente, a ideia é saber como cada representação irredutível da molécula isolada transforma-se nas representações irredutíveis associadas ao sítio ocupado por esta no cristal, e como estas se transformam nas representações irredutíveis do grupo fator  $C_{2v}$ , que são  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $B_1$ ,  $B_2$ .

Todas estas transformações foram estabelecidas e na Tabela 3.5 mostramos o diagrama de correlação para o grupo  $\text{MoO}_4$  na estrutura  $C_{2v}$ , bem como pra o íon  $\text{RE}^{3+}$ .

A análise do grupo fator prevê o total de 201 modos ( $50 A_1 + 51 A_2 + 50 B_1 + 50 B_2$ ) e que 108 modos são associados com os modos internos do íon  $\text{MoO}_4^-$ , sendo os outros 93, associados aos modos externos.

A representação desses 93 modos externos é:

$$\Gamma_{RS}^{ext} = 23 A_1 + 24 A_2 + 23 B_1 + 23 B_2 \quad (3.17)$$

Podendo ser subdividido:

$$\Gamma_{\text{MoO}_4^-}^{ext} = 18 A_1 + 18 A_2 + 18 B_1 + 18 B_2, \quad (3.18)$$

devido ao  $\text{MoO}_4^-$  e,

$$\Gamma_{\text{Gd}^{3+}}^{ext} = 5 A_1 + 6 A_2 + 5 B_1 + 5 B_2, \quad (3.19)$$

devido ao  $\text{Gd}^{3+}$ .

Simetria íon livre $T_d$	Sítio de Simetria $C_1$	Grupo Fator $C_{2v}$
<hr/> <hr/>		
MoO <sub>4</sub>		
$A_1$ $E$ $F_1$ $F_2$	$A$	$A_1$ 3 $\nu_1$ , 6 $\nu_2$ , 9 $\nu_3$ , 9 $\nu_4$ , 9 $R$ , 9 $T$ $A_2$ 3 $\nu_1$ , 6 $\nu_2$ , 9 $\nu_3$ , 9 $\nu_4$ , 9 $R$ , 9 $T$ $B_1$ 3 $\nu_1$ , 6 $\nu_2$ , 9 $\nu_3$ , 9 $\nu_4$ , 9 $R$ , 9 $T$ $B_2$ 3 $\nu_1$ , 6 $\nu_2$ , 9 $\nu_3$ , 9 $\nu_4$ , 9 $R$ , 9 $T$
<hr/>		
Gd (1) e Gd (2)		
	$A$	$A_1$ 6 $T$ $A_2$ 6 $T$ $B_1$ 6 $T$ $B_2$ 6 $T$
<hr/> <hr/>		

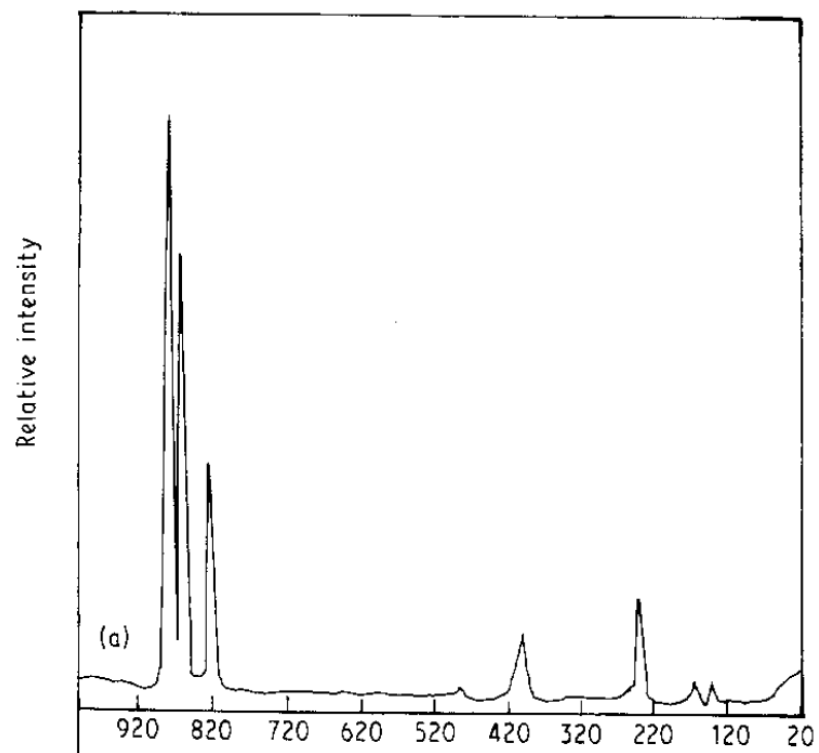
**Tabela 3.5.** Carta de correlação dos modos vibracionais do REMO.

## 3.2. Resultados e discussões

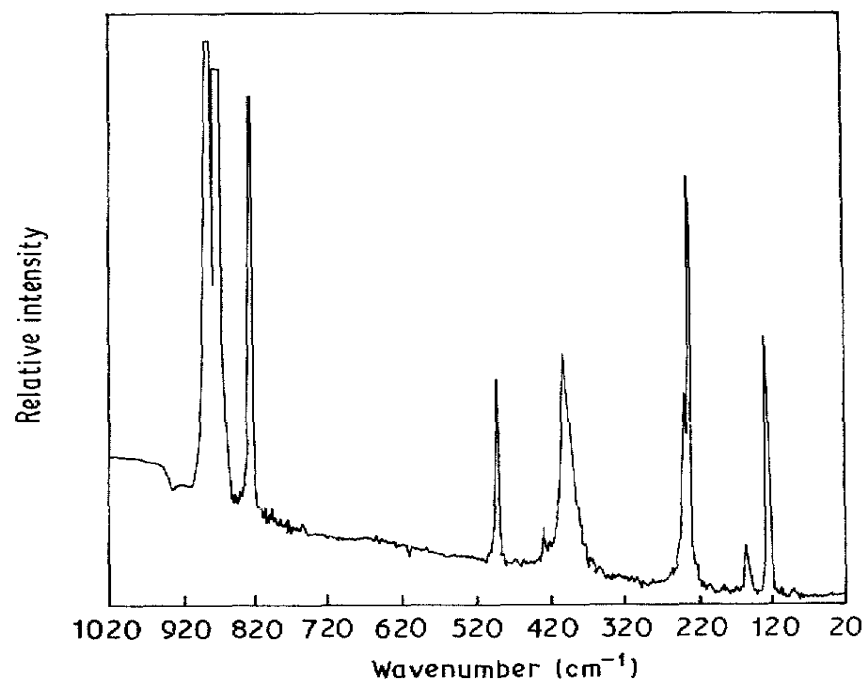
### 3.2.1. REAsO<sub>4</sub>

Existem poucos artigos onde o espectro de fônons de alguns compostos REAsO<sub>4</sub> são apresentados. Por exemplo, os espectros Raman não polarizados dos compostos SmAsO<sub>4</sub>, TbAsO<sub>4</sub>, e YAsO<sub>4</sub> foram publicados, respectivamente, nas Referências. [23], [24] e [22], e são mostrados nas figuras abaixo.

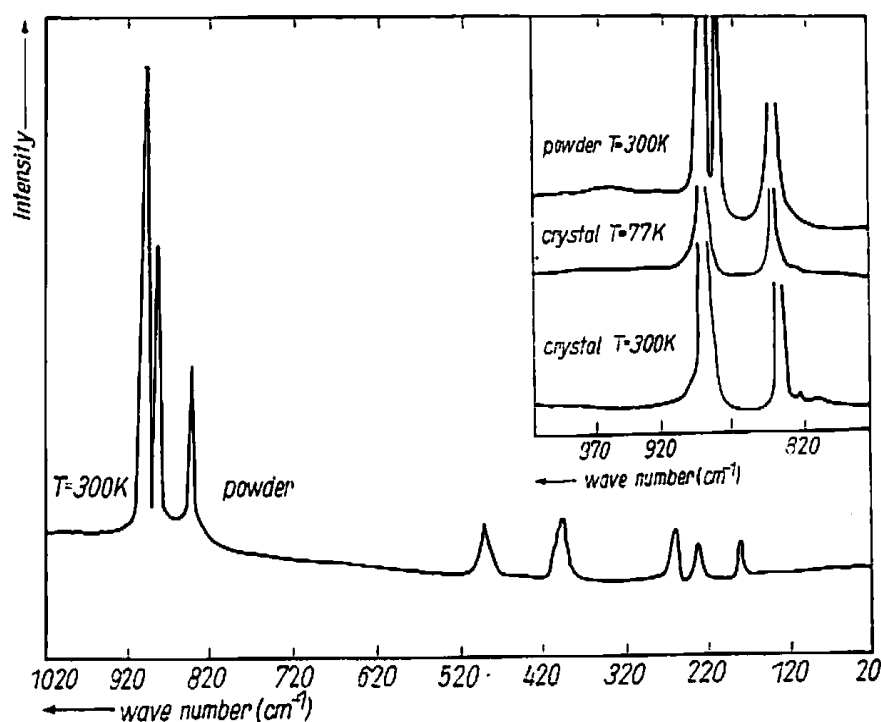




**Figura 3.3.** Espectro Raman não polarizado do composto  $\text{SmAsO}_4$ .



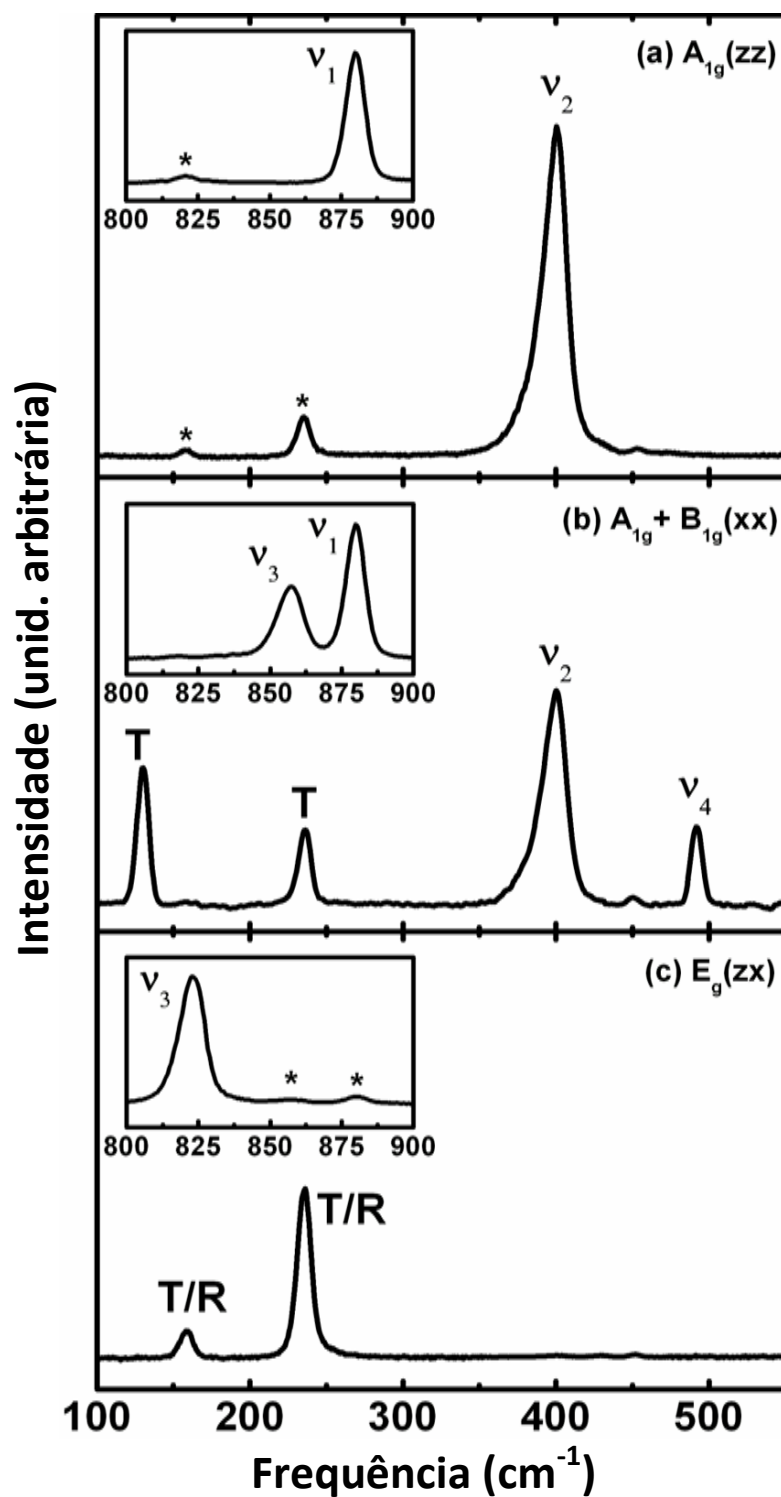
**Figura 3.4.** Espectro Raman não polarizado do composto  $\text{TbAsO}_4$ .



**Figura 3.5.** Espectro Raman não polarizado do composto  $\text{YAsO}_4$ .

Como podemos observar, além de existirem poucos trabalhos sobre o espectro de fônons dos compostos  $\text{REAsO}_4$  utilizando a técnica RS, todos foram realizados utilizando medidas não polarizadas. Em nosso estudo utilizamos medidas polarizadas que fornecem uma descrição mais correta para a designação dos fônons observados. Além disso, como iremos observar, nossos espectros apresentam uma relação sinal-ruído muito melhor do que aquela observada na Figuras (3.3)-(3.5). Devido ao fato de os espectros serem bastante semelhantes, apresentamos apenas os espectros obtidos para  $\text{EuAsO}_4$ , ainda inédito na literatura. Para os demais cristais que constituem o grupo  $\text{REAsO}_4$ , apresentaremos a análise dos modos vibracionais para compararmos os resultados com os obtidos para o  $\text{EuAsO}_4$ .

As Figuras 3.6(a) – (c) mostram os espectros Raman do  $\text{EuAsO}_4$ , obtidos nas seguintes geometrias de espalhamento  $y(\text{zz})\bar{y}$ ,  $y(\text{xx})\bar{y}$  e  $y(\text{zx})\bar{y}$ , respectivamente. Onde x, y e z referem-se aos eixos ópticos. Na Figura 3.6(a) observamos fônons com simetria  $A_{1g}$ , enquanto nas Figuras 3.6(b) e 3.6(c) observamos fônons com simetrias  $A_{1g} + B_{1g}$  e  $E_g$ , respectivamente.



**Figuras 3.6(a) – (c).** Espectros Raman a temperatura ambiente do cristal EuAsO<sub>4</sub> em 3 diferentes polarizações. Os quadros menores mostram os espectros nas regiões de altas frequências que correspondem aos modos do tipo estiramento ( $v_1$  e  $v_3$ ) e os asteriscos (\*) indicam os modos provenientes de vazamentos de outras polarizações.

Vale a pena mencionar que obtivemos o espectro segundo a configuração  $z(xy)\bar{z}$ , no entanto, não achamos confiável, pois a relação sinal ruído nesta polarização foi muito baixa, devido o fato das amostras serem bastante finas e com deformações ao longo do plano  $xy$ , apesar da Teoria de Grupos prever um único modo nesta polarização.

Nos quadros maiores estão os modos cujas frequências encontram-se na região compreendida no intervalo  $100 < \nu < 550 \text{ cm}^{-1}$ . Já nos quadros menores, localizados no canto superior esquerdo das figuras, estão os modos de altas frequências ( $800 < \nu < 900 \text{ cm}^{-1}$ ), onde, como veremos, é a região de frequências dos modos de vibração do tipo estiramento do grupo  $\text{AsO}_4$ . Os modos identificados com asterisco (\*) são identificados como sinais de vazamentos de outras polarizações.

Como previsto pela Equação (3.15), na polarização  $zz$  (conforme a Figura 3.6 (a)) são esperados dois modos com simetria  $A_{1g}$ , os quais são observados em  $404$  e  $882 \text{ cm}^{-1}$ , que podem ser identificados como modos de vibração  $\nu_2$  e  $\nu_1$ , respectivamente. Nesta mesma figura, estão alguns vazamentos provenientes da polarização  $zx$ . Na Figura 3.6(b), observamos os quatro modos esperados com simetria  $B_{1g}$ , além dos modos  $A_{1g}(\nu_1, \nu_2)$ . Tais modos internos têm frequências  $\nu_3$  ( $859 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu_4$  ( $494 \text{ cm}^{-1}$ ) e os modos do tipo translacional têm frequências  $T$  ( $132 \text{ cm}^{-1}$ ;  $238 \text{ cm}^{-1}$ ).

Dos cinco modos  $E_g$  esperados, observamos (conforme a Figura 3.6(c)) quatro modos em  $161$ ,  $238$ ,  $456$  e  $824 \text{ cm}^{-1}$ . Os modos em  $456$  e  $824 \text{ cm}^{-1}$  são de vibrações  $\nu_4$  e  $\nu_3$ , respectivamente. Já os outros dois são modos do tipo rotacional e/ou translacional dos átomos. De todos os compostos que constituem a série  $\text{REAsO}_4$ , não foi possível observarmos o modo  $\nu_4$  de simetria  $E_g$  do cristal  $\text{TmAsO}_4$ , talvez, devido a baixa intensidade deste modo. Como pode ser verificado no  $\text{EuAsO}_4$ , tal modo tem uma intensidade bastante baixa se comparada com as demais.

Espectros similares da série dos  $\text{REAsO}_4$  do tipo *zircon*, e os resultados (frequências e designações) foram obtidos por outros autores e estão listados juntamente aos nossos resultados na Tabela 3.6. Observamos 10 (9 para o  $\text{HoAsO}_4$ ) dos 12 modos previstos pela Equação (3.15).

Através dos resultados mostrados na Tabela 3.6 podemos fazer uma análise do comportamento dos modos internos e externos de vibração dos cristais  $\text{REAsO}_4$  à medida que

se altera o elemento terra rara, RE. Algo semelhante foi feito por Begun *et al.* [11] nos cristais de fosfatos de terras raras, REPO<sub>4</sub>.

Cristal	Modos Internos						Modos Externos					Ref.
	A <sub>1g</sub> (v <sub>1</sub> )	B <sub>1g</sub> (v <sub>3</sub> )	E <sub>g</sub> (v <sub>3</sub> )	B <sub>1g</sub> (v <sub>4</sub> )	E <sub>g</sub> (v <sub>4</sub> )	A <sub>1g</sub> (v <sub>2</sub> )	B <sub>1g</sub>	E <sub>g</sub>	B <sub>2g</sub>	E <sub>g</sub>	B <sub>1g</sub>	
<b>SmAsO<sub>4</sub></b>	879	863	821	489	429	401	237	250	-	159	131	N.T
<b>SmAsO<sub>4</sub></b>	870	854	812	482	420	390	-	-	231	156	129	[23]
<b>EuAsO<sub>4</sub></b>	882	859	824	494	456	404	238	238	-	161	132	N.T
<b>GdAsO<sub>4</sub></b>	887	875	831	498	435	408	239	242	-	160	133	N.T
<b>TbAsO<sub>4</sub></b>	888	877	832	500	435	407	237	244	-	158	131	N.T
<b>DyAsO<sub>4</sub></b>	893	882	836	504	438	408	236	246	-	159	133	N.T
<b>DyAsO<sub>4</sub></b>	890	882	835	500	435	405	-	245	235	159	129	[21]
<b>HoAsO<sub>4</sub></b>	895	887	839	507	437	407	-	247	-	159	131	N.T
<b>TmAsO<sub>4</sub></b>	900	893	844	513	-	408	235	249	-	159	129	N.T
<b>TmAsO<sub>4</sub></b>	902	894	845	511	438	407	-	255	233	161	128	[22]
<b>YbAsO<sub>4</sub></b>	903	897	847	516	443	410	234	247	-	158	128	N.T
<b>LuAsO<sub>4</sub></b>	905	899	850	520	442	410	234	249	-	158	128	N.T

N.T – Neste Trabalho; Ref. - Referências

**Tabela 3.6.** Frequências (em cm<sup>-1</sup>) dos modos ativos no Raman, à temperatura ambiente, dos compostos REAsO<sub>4</sub>.

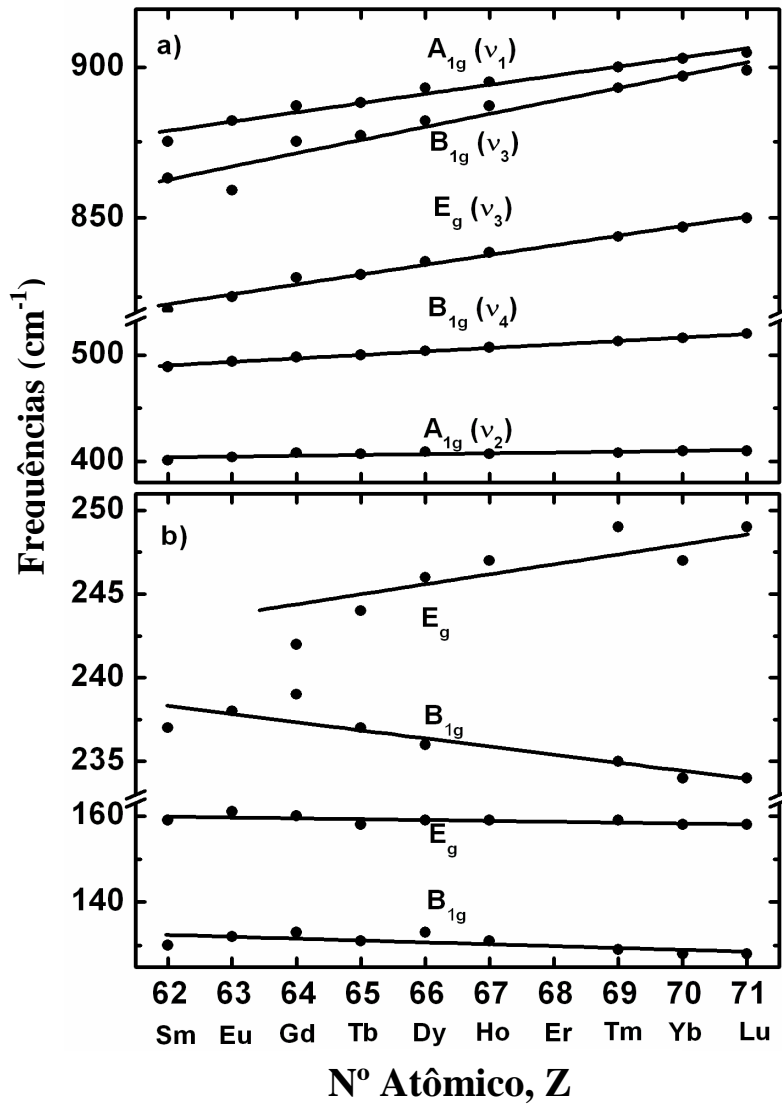
Neste trabalho acrescentamos a série dos REVO<sub>4</sub> na análise, já que esta tem características semelhantes com a do REPO<sub>4</sub> e REAsO<sub>4</sub>. Contudo, como há diferenças consideráveis entre os átomos de fósforo (**P**), arsênio (**As**) e vanádio (**V**) tais como a massa atômica (30,97 u.m.a. – **P**; 74,9 u.m.a – **As**; 50,94 u.m.a. – **V**) e o raio atômico (110 pm – **P**; 115 pm – **As**; 135 pm – **V**), esperávamos encontrar alguma diferença entre as nossas análises e as de Begun *et al.* [11] para a série dos REPO<sub>4</sub>, bem como as de Santos *et al* [15] para a série dos REVO<sub>4</sub>. Nossos resultados estão mostrados nas Figuras 3.7(a) – (b), as quais trazem as frequências dos modos de vibração listados na Tabela 3.6 *versus* os números atômicos (**Z**) dos elementos terras raras destes cristais.

Observamos que as frequências dos modos internos do REAsO<sub>4</sub> (RE = Tb, Dy, Ho, Yb e Lu) aumentam cerca de 2,6 %, enquanto para os compostos REPO<sub>4</sub> e REVO<sub>4</sub> aumentam de 2,1 % e 2,2 %, respectivamente. Santos *et al* [14] fizeram uma análise completa do comportamento dos modos vibracionais dos elementos REVO<sub>4</sub>, onde observaram a mesma tendência observada por Begun *et al.* [11], para os modos internos de vibração dos cristais REPO<sub>4</sub>, isto é, à medida que o (**Z**) do elemento terra rara aumenta, a frequência de todos os modos internos de vibração aumentam quase que linearmente. As Figuras 3.8 (a) – (e) mostram a frequência dos modos de vibração dos cristais REVO<sub>4</sub> *versus* número atômico, segundo os autores Santos *et al.* [15] e nas Figuras 3.9 (a) – (e) reproduzimos esta mesma relação, modos internos e externos *versus* numero atômico, para os cristais REPO<sub>4</sub>, segundo os resultados obtidos Begun *et al.* [11].

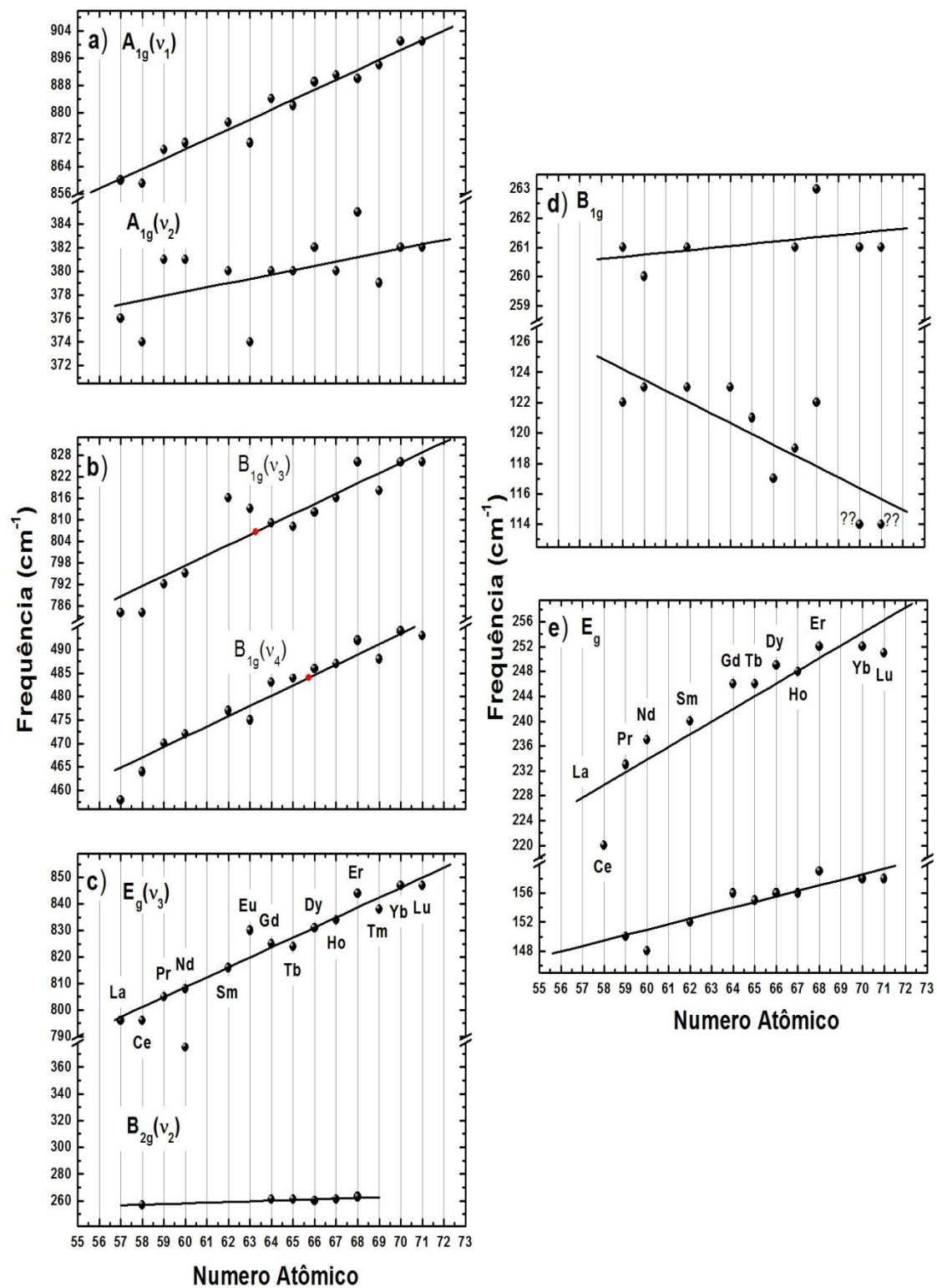
Na região das vibrações da rede ( $\nu < 260 \text{ cm}^{-1}$ ), a correlação é menos evidente. A frequência do modo  $E_g$  aumenta de 4,6 % do cristal EuAsO<sub>4</sub> ao LuAsO<sub>4</sub>. Poderíamos pensar que este aumento é devido a contração da rede tetragonal em cerca de 5,6 %. Os outros modos não exibem modificação considerável.

Begun *et al.* [11] foram os primeiros a fazer este tipo de análise para a série REPO<sub>4</sub>, onde afirmaram que este comportamento crescente da frequência dos modos internos de vibração é devido à redução ocasionada nos parâmetros de rede dos cristais já que os terras raras (RE) diminuem seus raios atômicos ao longo da série dos Lantanídeos. Este empacotamento da rede resultava em uma redução do comprimento de ligação entre os átomos de fósforos e de oxigênios (P – O). Esta diminuição na ligação ocasionaria o aumento nas frequências. Entretanto, estudos cristalográficos da série REPO<sub>4</sub> feitos por Beall *et al*

[46], Mullica *et al* [47 - 49] e Ni *et al* [50], mostraram que o comprimento das ligações RE – O diminuem mais que a o comprimento da ligação P – O a medida que Z aumenta.

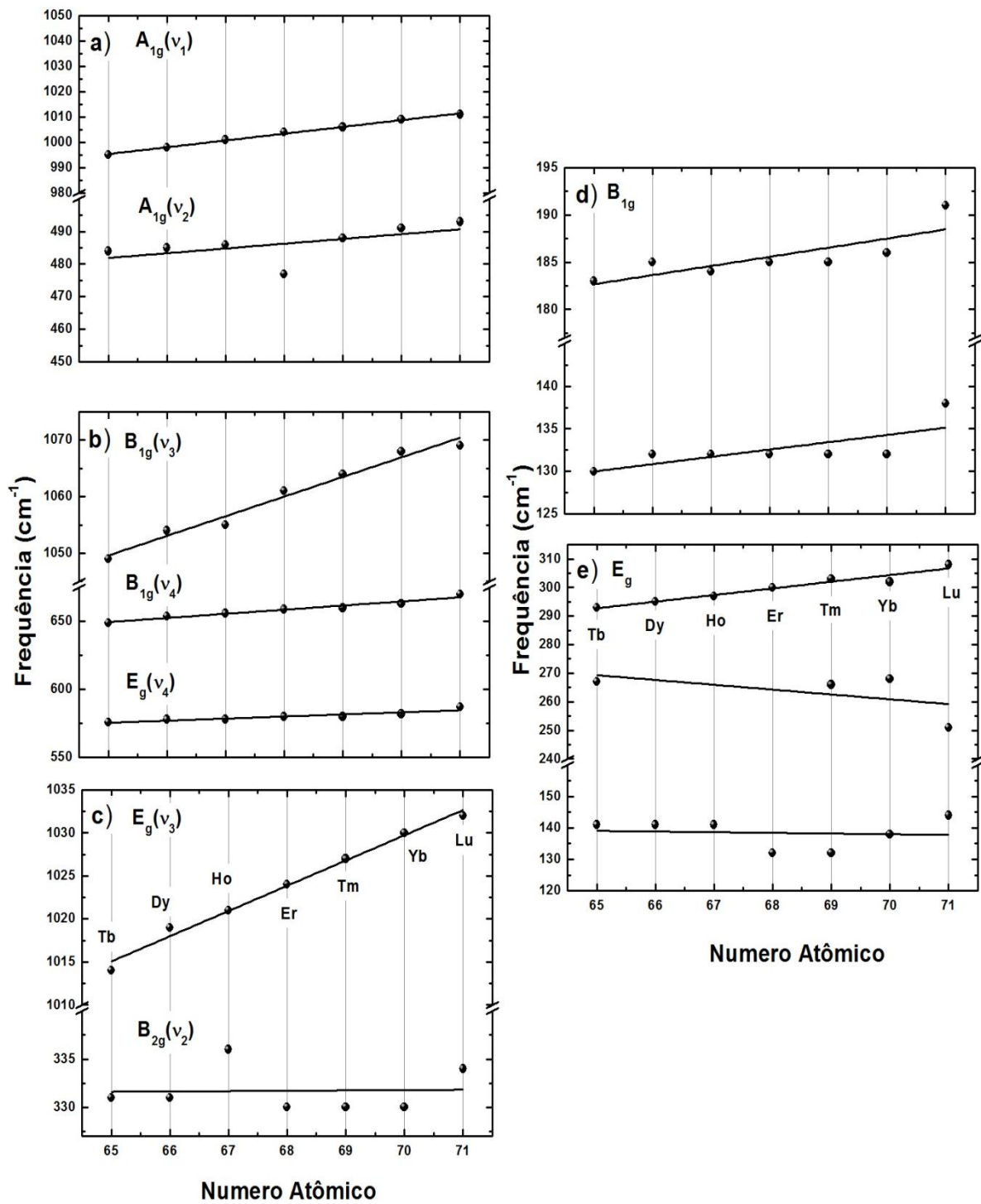


**Figura 3.7.** Frequências Raman para os cristais REAsO<sub>4</sub> versus numero atômico. (a) e (b) correspondem aos modos internos e externos de vibração, respectivamente.



**Figura 3.8.** Frequências dos modos de vibração dos cristais REVO<sub>4</sub> versus número atômico: (a)-(c) – Modos internos de vibração; (d)-(e) – Modos externos de vibração.





**Figura 3.9** Frequências dos modos de vibração dos cristais REPO<sub>4</sub> versus número atômico: (a)-(c) – Modos internos de vibração; (d)-(e) – Modos externos de vibração.

Em 1995, Podor [51] publicou um trabalho sobre os cristais  $(\text{La}_{1-2x}\text{An}_x\text{Ca}_x)\text{PO}_4$  (onde  $\text{An} = \text{Th}$  ou  $\text{U}$ ), baseado em dados de difração de raios-X para vários cristais do tipo  $\text{REPO}_4$ , no qual discorda da proposição que Begun *et al.* [11] deram para o aumento das frequências dos modos internos. Segundo o autor, não é a redução no tamanho das ligações  $\text{P} - \text{O}$  que contribui para o aumento das frequências de tais modos, pois são mínimas, mas, sim, a redução nas distâncias entre os elementos terras raras (RE) e os oxigênios coordenados a eles, que são maiores. Contudo, apesar de contribuir com essa proposição, ele não mencionou como tal redução atua neste processo.

Devido o fato da molécula  $\text{XO}_4$  ser fortemente ligada, pode-se pensar que uma pequena mudança na distância da ligação  $\text{X} - \text{O}$  poderia levar a um aumento na frequência dos modos internos do tetraedro  $\text{XO}_4$ . No entanto, como já havia mostrado Zhang *et al* [20] usando a teoria da ligação química dos dielétricos, a ligação covalente do  $\text{V} - \text{O}$  diminui ligeiramente do  $\text{LaVO}_4$  para o  $\text{LuVO}_4$ . Neste caso, a frequência dos modos internos do tetraedro  $\text{VO}_4$  diminuiria.

Na Tabela 3.7 exibimos as distâncias médias  $\text{RE} - \text{O}$  e  $\text{X} - \text{O}$  e o volume da célula unitário para alguns compostos  $\text{REXO}_4$  ( $\text{X} = \text{P}$ ,  $\text{As}$  e  $\text{V}$ ;  $\text{RE} = \text{Tb}$ ,  $\text{Dy}$ ,  $\text{Ho}$ ,  $\text{Yb}$  e  $\text{Lu}$ ) do tipo *zircon*, obtidos de medidas de Raios-X conforme os autores das Referências.[47, 52 – 58]. Dela podemos verificar que a distância  $\text{RE} - \text{O}$  diminui enquanto a distância  $\text{X} - \text{O}$  praticamente não altera.

Enquanto a distância média do  $\text{X} - \text{O}$  diminui para  $\text{X} = \text{P}$  e  $\text{V}$  em torno de 0,3 %, há um aumento para  $\text{X} = \text{As}$  de 0,4 %. Por outro lado, a distância  $\text{RE} - \text{O}$  diminui em média de 2,82 % para os compostos  $\text{REPO}_4$ , 2,48 % para o  $\text{REVO}_4$  e 2,84 % para o  $\text{REAsO}_4$ . Estes resultados indicam que a diminuição das frequências dos modos internos do  $\text{AsO}_4$  ocorre devido a diminuição do comprimento da distância do terra rara ao oxigênio ( $\text{RE} - \text{O}$ ), como bem propôs Podor [51].

<b>Crystal</b>	<b>&lt;RE – O&gt; (Å)</b>	<b>&lt;P,As,V – O&gt; ( Å )</b>	<b>Volume ( Å<sup>3</sup> )</b>	<b>Refs.</b>
<b>Fosfatos</b>				
<b>TbPO<sub>4</sub></b>	2.365	1.536	291.1	[51]
<b>DyPO<sub>4</sub></b>	2.351	1.537	287.9	[51]
<b>HoPO<sub>4</sub></b>	2.343	1.532	284.6	[51]
<b>YbPO<sub>4</sub></b>	2.313	1.532	276.5	[51]
<b>LuPO<sub>4</sub></b>	2.300	1.533	273.5	[51]
<b>Arsenatos</b>				
<b>TbAsO<sub>4</sub></b>	2.383	1.674	317.7	[52]
<b>DyAsO<sub>4</sub></b>	2.374	1.661	314.7	[53]
<b>HoAsO<sub>4</sub></b>	2.358	1.684	312.8	[54]
<b>YbAsO<sub>4</sub></b>	2.324	1.683	303.4	[55]
<b>LuAsO<sub>4</sub></b>	2.317	1.681	300.7	[56]
<b>Vanadatos</b>				
<b>TbVO<sub>4</sub></b>	2.389	1.709	325.9	[57]
<b>DyVO<sub>4</sub></b>	2.375	1.709	321.4	[58]
<b>HoVO<sub>4</sub></b>	2.367	1.708	319.1	[57]
<b>YbVO<sub>4</sub></b>	2.338	1.707	309.9	[57]
<b>LuVO<sub>4</sub></b>	2.331	1.706	307.7	[57]

**Tabela 3.7.** Dados cristalográficos para os cristais  $REXO_4$  a temperatura ambiente. < > indica a distância média

Tal situação é fácil de entendermos se considerarmos que, em primeira aproximação, as vibrações entre os átomos que formam os tetraedros  $XO_4$  são do tipo harmônicas, ou seja, os átomos se comportam como osciladores harmônicos simples. A frequência é dada por

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad , \quad (3.15)$$

onde  $k$  é a constante de força relacionada à interação e  $m$  a massa reduzida entre os átomos envolvidos na vibração considerada. Portanto, para que a frequência aumente é necessário que ou  $m$  diminua ou que  $k$  aumente. Com isso fica fácil identificar a causa desta redução na frequência com o aumento de  $Z$  dos terras raras, pois à medida que  $Z$  aumenta através da série dos Lantanídeos a massa aumenta, e, como a massa é inversamente proporcional à frequência, isso acarreta, portanto, numa diminuição da frequência do modo de vibração, como assim observado. Ou seja, mesmo com a redução dos parâmetros de rede é o efeito da massa que define a tendência que deve ser seguida.

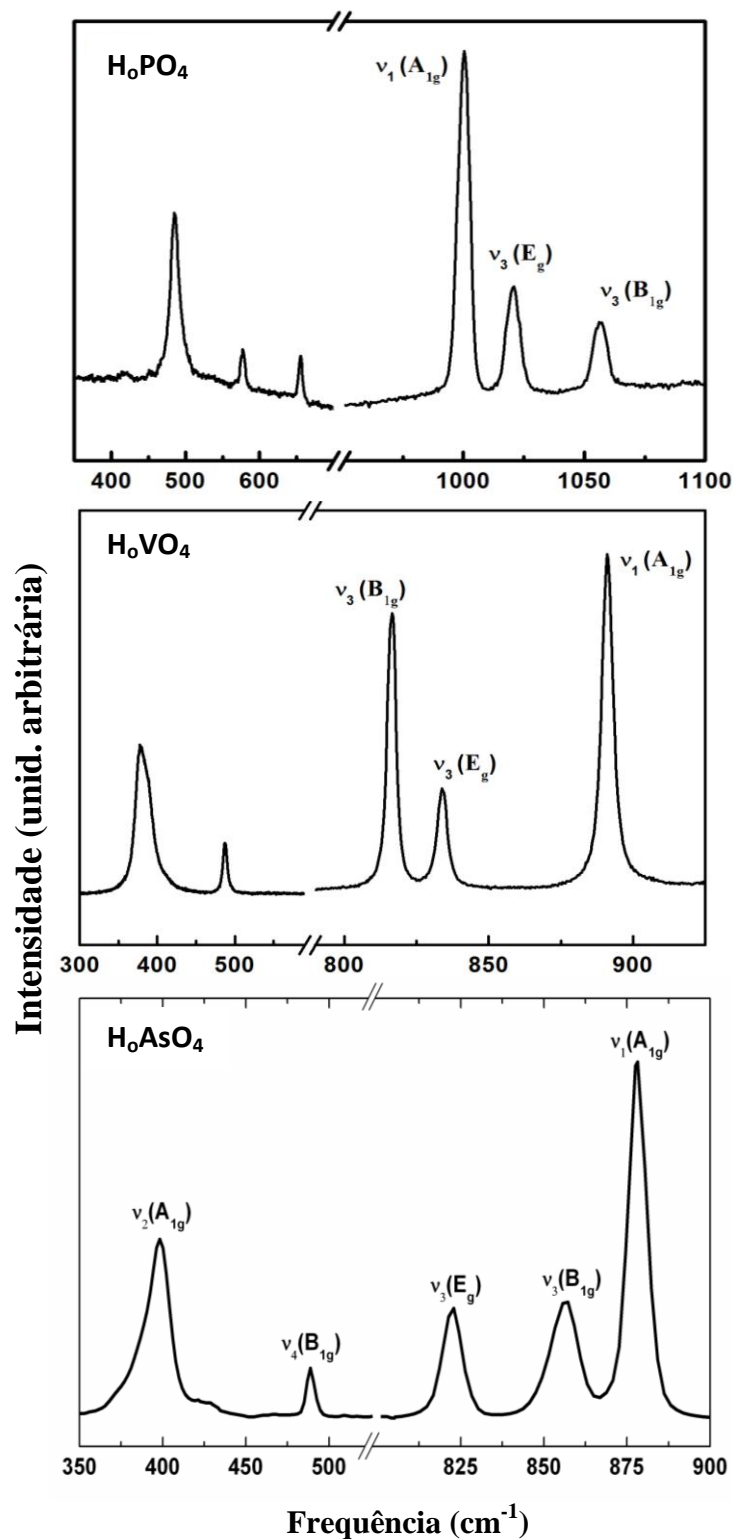
Existem diferenças marcantes na distribuição dos modos  $\nu_1$  e  $\nu_3$  entre os compostos  $\text{REXO}_4$ . Para a série  $\text{REPO}_4$ , encontramos a seguinte sequência:  $\nu_3(B_{1g}) > \nu_3(E_g) > \nu_1(A_{1g})$ . Para os compostos  $\text{REAsO}_4$  e  $\text{REVO}_4$ , temos as sequências:  $\nu_1(A_{1g}) > \nu_3(B_{1g}) > \nu_3(E_g)$  e  $\nu_1(A_{1g}) > \nu_3(E_g) > \nu_3(B_{1g})$ , respectivamente. A Tabela 3.8 mostra tal diferença para o  $\text{HoXO}_4$ , com  $X = \text{P, As e V}$ , respectivamente.

Cristal	Modos Internos						Modos Externos				Refs.
	$A_{1g}(\nu_1)$	$B_{1g}(\nu_3)$	$E_g(\nu_3)$	$B_{1g}(\nu_4)$	$E_g(\nu_4)$	$A_{1g}(\nu_2)$	$B_{1g}$	$E_g$	$E_g$	$B_{1g}$	
$\text{HoPO}_4$	1000	1057	1021	655	578	485	...	296	182	139	[11]
$\text{HoAsO}_4$	895	887	839	507	437	407	236	247	159	131	N.T
$\text{HoVO}_4$	891	816	834	487	...	380	261	248	156	119	[15]

**Tabela 3.8.** Frequência dos modos ativos-Raman em  $\text{cm}^{-1}$  a temperatura ambiente dos compostos  $\text{HoXO}_4$  ( $X = \text{P, As e V}$ ).

O fato de as frequências dos modos  $\nu_1$  e  $\nu_3$  (bem como  $\nu_2$  e  $\nu_4$ ) dos compostos  $\text{REAsO}_4$  são menores que as do ortofosfatos de terra rara e maiores que as do ortovanadatos é devido ao aumento na ligação covalente do  $X - \text{O}$ , resultante de um aumento na mudança de energia do estado 3d do RE para a banda de valência 2p do Oxigênio O [60].

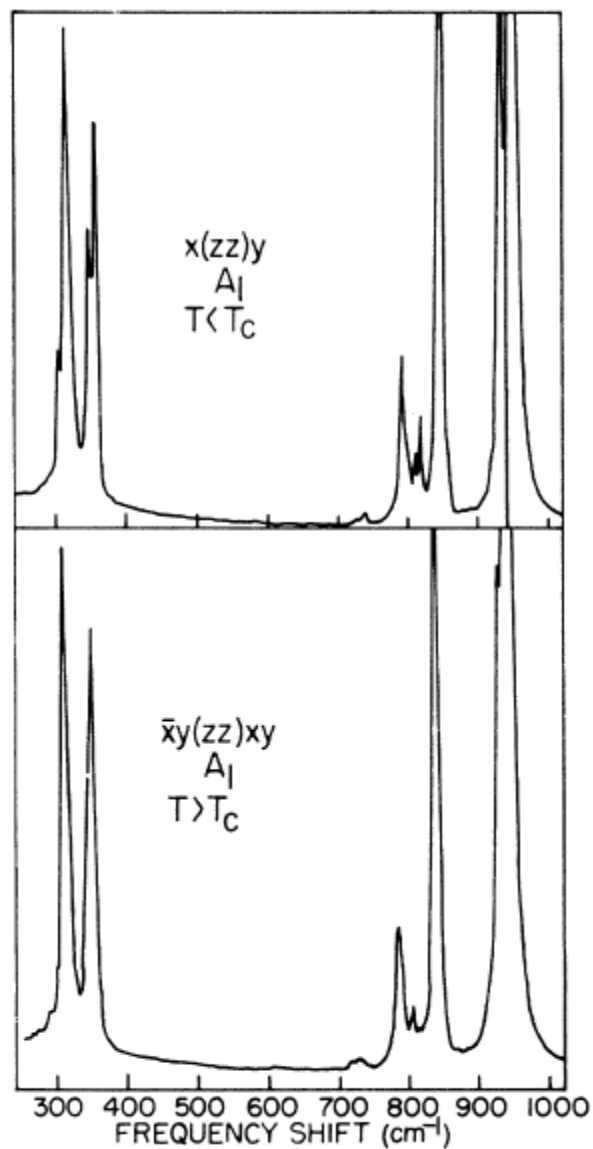
A Tabela 3.8 pode ser facilmente entendida através da Figura 3.10, que mostra as frequências dos modos de vibração na região onde ocorrem tais diferenças nas distribuições dos modos vibracionais dos compostos  $\text{REPO}_4$ ,  $\text{REVO}_4$  e  $\text{REAsO}_4$ .



**Figura 3.10.** Distribuição dos modos de vibrações dos compostos  $\text{HoPO}_4$ ,  $\text{HoVO}_4$  e  $\text{HoAsO}_4$ .

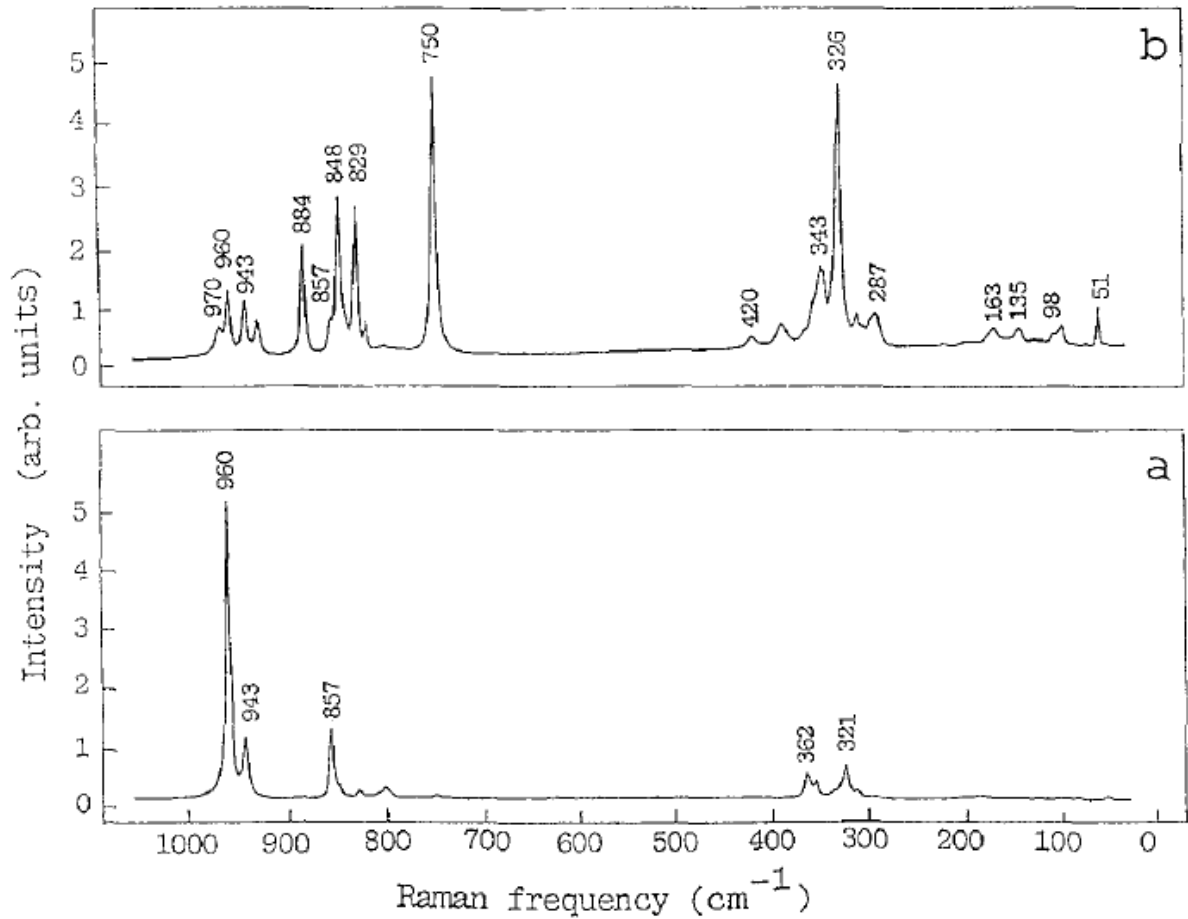
### 3.2.2. REMO

Existem vários trabalhos que mostram os espectros Raman dos compostos REMO tanto a temperatura ambiente quanto submetidos a variações de temperatura e pressão. Por exemplo, Ullman *et al* [34] investigaram as modificações que surgem no espectro Raman do GdMO para temperaturas acima e abaixo da transição de fase ferroelétrica que ocorre a  $T = 159\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Na figura abaixo mostramos estas variações para os fônons com simetria  $A_1$ .



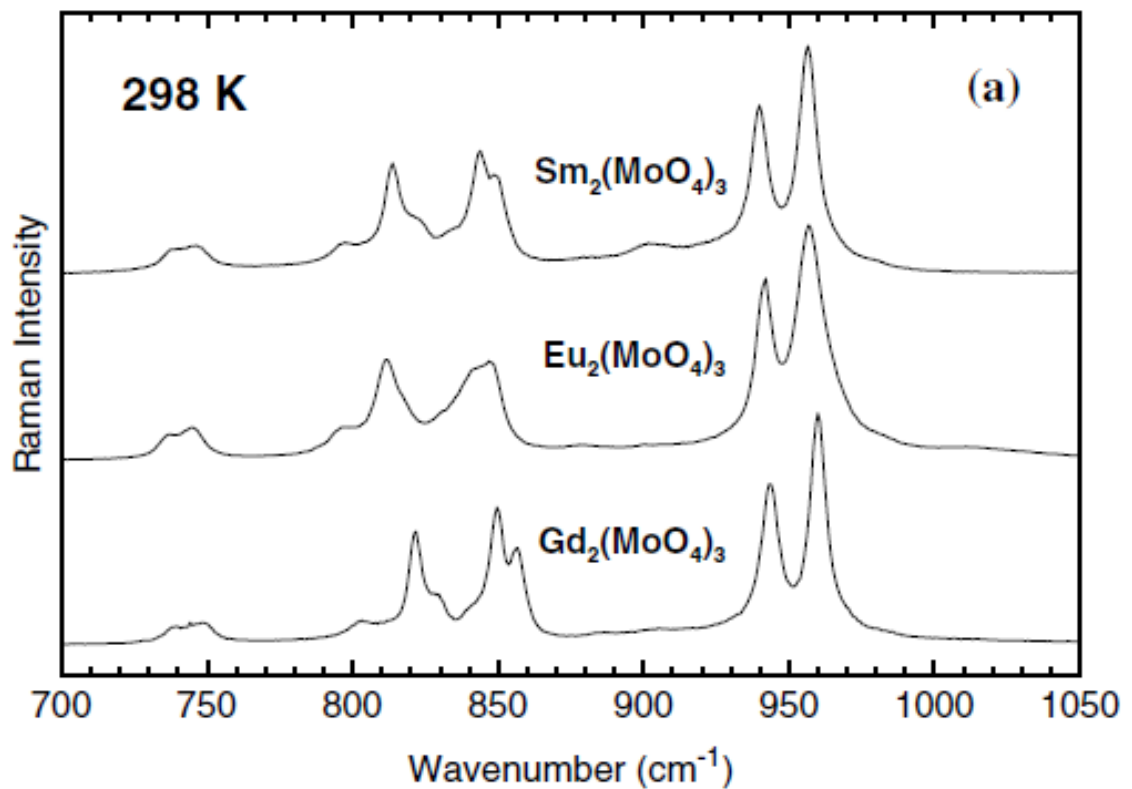
**Figura 3.11.** Espectro Raman do GdMO mostrando fônons com simetrias  $A_1$  para temperaturas abaixo e acima da temperatura de transição ( $T_c$ ).

O espectro de fônons do GdMO também foi investigado por Kaminskii *et al* [32] através de medidas não polarizadas ao longo dos eixos a e b, como mostrado na figura abaixo.



**Figura 3.12.** Espectro Raman não polarizado do GdMO à temperatura de 300 K, excitado ao longo do (a) eixo a e (b) eixo b.

Um estudo detalhado da simetria dos fônons observados no monocristal GdMO foi apresentado por Lucazeau e Machon [35], onde, inclusive, eles também mostram os espectros Raman para os compostos policristalinos GdMO, SmMO e EuMO, que reproduzimos abaixo.

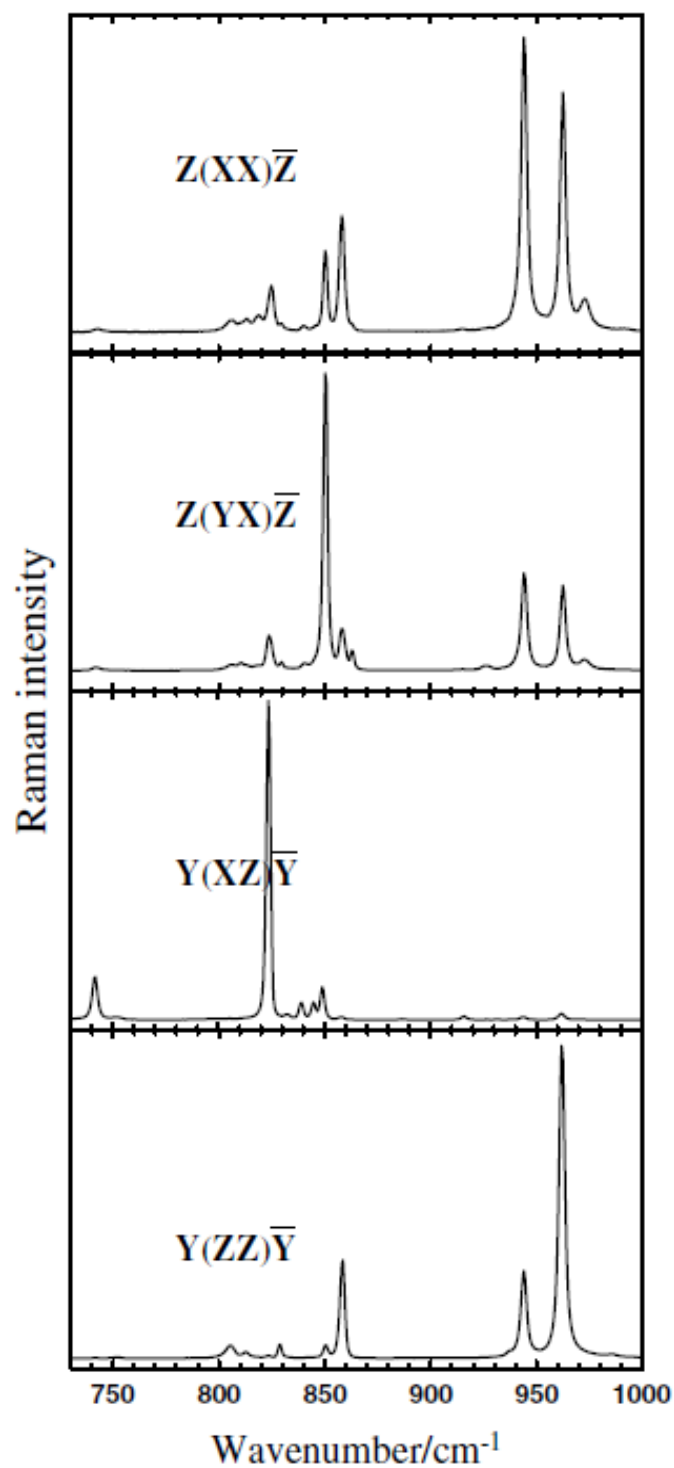


**Figura 3.13.** Espectros Raman não polarizados de alguns compostos REMO a 298 K.

De acordo com Lucazeau e Machon [35], o espectro Raman do composto REMO pode ser analisado dividindo-o em três regiões: (i) região de baixas-freqüências entre 10-250  $\text{cm}^{-1}$ ; (ii) região de freqüências intermediárias entre 250-400  $\text{cm}^{-1}$ ; e (iii) região de altas-freqüências entre 740-1000  $\text{cm}^{-1}$ .

Na região de baixas freqüências devemos observar os modos de translação e rotação dos tetraedros  $\text{MO}_4$  e dos modos de translação dos íons RE. Na região de freqüências intermediárias devemos observar os modos do tipo dobramento ( $\nu_2$  e  $\nu_4$ ) do tetraedro  $\text{MO}_4$ . Na região de altas freqüências devemos observar os modos de estiramento assimétrico ( $\nu_3$ ) entre 740-890  $\text{cm}^{-1}$  e estiramento simétrico ( $\nu_1$ ) entre 910 -1000  $\text{cm}^{-1}$ . Para uma melhor compreensão da designação dos modos reproduzimos abaixo os espectros Raman polarizados do GdMO a 80 K obtidos por Lucazeau e Machon [35].



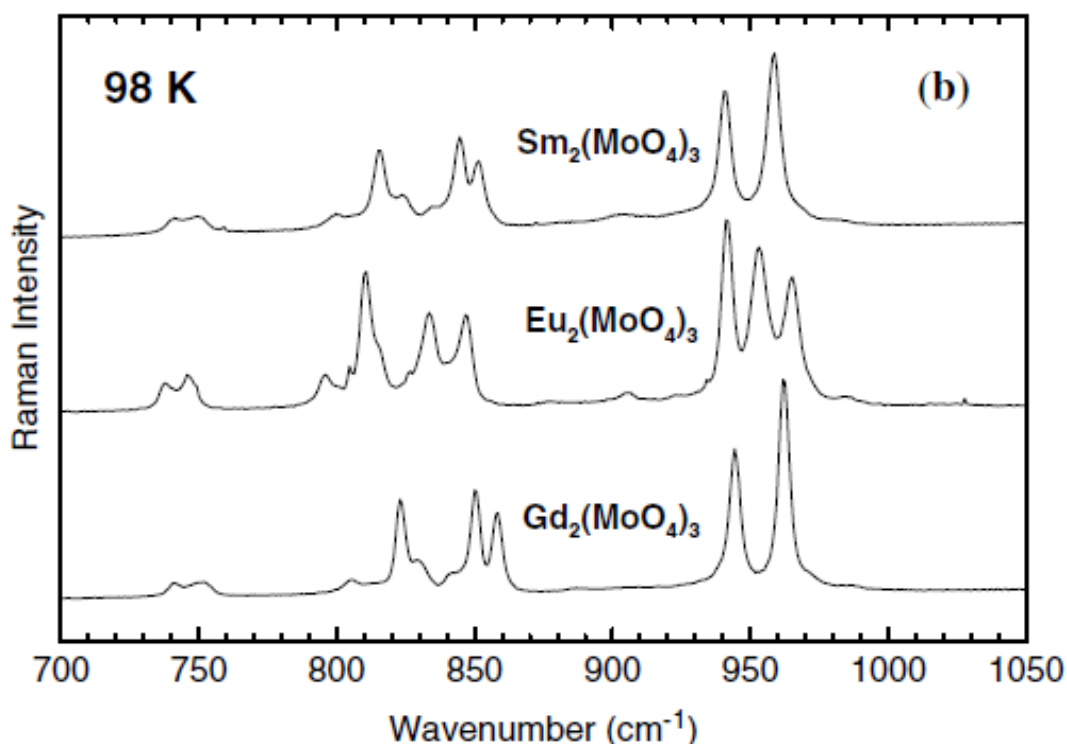


**Figura 3.14.** Espectros Raman polarizados do GdMO a 80 K.

Os três modos  $\nu_1$  com simetria  $A_1$ , correspondentes aos três tetraedros diferentes, devem ser observados nas geometrias (xx), (yy) e (zz), e devem ser muito intensos. Assim, podemos identificar os dois modos mais intensos que aparecem em 944 e 962 cm⁻¹ nas geometrias xx e zz, como modos  $\nu_1$ . Mas, observamos a presença de modos bem menos

intensos localizados em  $973\text{ cm}^{-1}$  na geometria xx e em  $985\text{ cm}^{-1}$  na geometria zz. Qual a origem destes modos?

Segundo Lucazeau e Machon [35], poderíamos pensar que os modos menos intensos pudessem ser atribuídos a modos de segunda-ordem. Entretanto, como o modo em  $973\text{ cm}^{-1}$  do GdMO aparece como uma banda forte no espectro do EuMO a 98 K (veja Fig. 3.15 abaixo), surge então a dúvida se este modo é ou não um modo fundamental da rede. Assim, escrevem os autores, pelo menos dois dos três modos  $A_1$  ( $944$  e  $962\text{ cm}^{-1}$ ) podem ser indubitavelmente identificados. O terceiro modo seria ou degenerado com um dos dois primeiros, ou corresponderia ao modo em  $973\text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 3.15.** Espectros Raman não polarizados de alguns compostos REMO a 98 K.

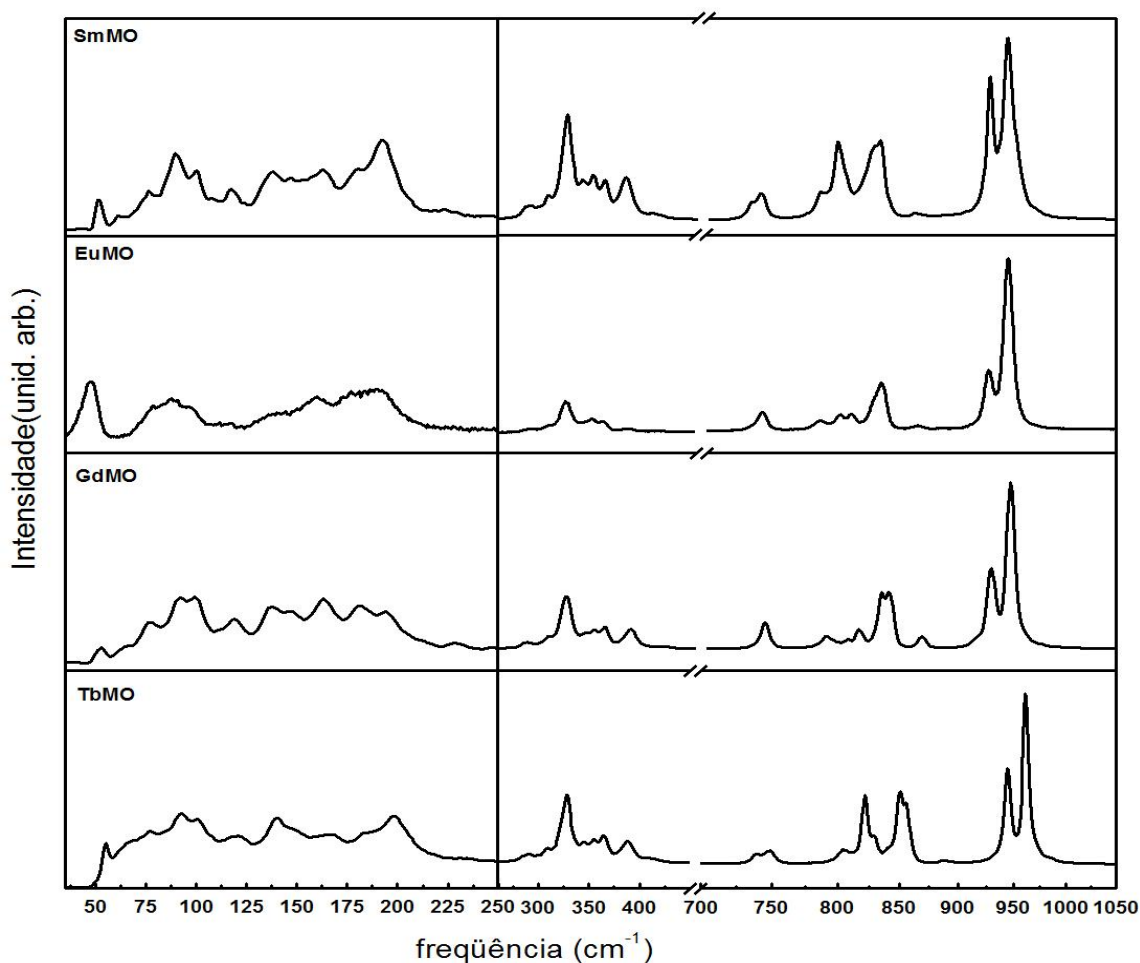
Como mencionamos, na estrutura ortorrômbica existem três tetraedros localizados em sítios de simetria  $C_1$ , que diferem entre si basicamente pelas distâncias das ligações Mo-O. Para o tetraedro I, as distâncias Mo-O são:  $1.707$ ,  $1.708$ ,  $1.758$  e  $1.785\text{ Å}$ , fornecendo uma distância média de  $1.740\text{ Å}$ . Para o tetraedro II, as distâncias Mo-O são:  $1.734$ ,  $1.767$ ,  $1.812$  e  $1.827\text{ Å}$ , fornecendo uma distância média de  $1.785\text{ Å}$ . Para o tetraedro III, as distâncias Mo-O são:  $1.717$ ,  $1.740$ ,  $1.798$  e  $1.815\text{ Å}$ , fornecendo uma distância média de  $1.768\text{ Å}$ . Se considerarmos que o modo em  $960\text{ cm}^{-1}$  corresponde à vibração  $\nu_1$  do tetraedro I, temos duas possíveis interpretações para os modos  $\nu_1$  dos tetraedros II e III: (i) eles estão degenerados e

correspondem ao modo em  $944\text{ cm}^{-1}$ , e (ii) eles não estão degenerados e correspondem aos modos em  $944$  e  $960\text{ cm}^{-1}$ . Esta última hipótese parece ser menos plausível devido ao fato que a diferença entre as distâncias Mo – O não explicaria a diferença em frequência de aproximadamente  $30\text{ cm}^{-1}$  entre as vibrações.

As bandas que aparecem na região dos modos  $\nu_3$  são muito largas o que dificulta um pouco uma designação inequívoca destas bandas. Segundo Lucazeau e Machon [35], podemos identificar com certeza apenas os dois modos intensos com simetria  $A_1$  em aproximadamente  $850$  e  $856\text{ cm}^{-1}$ , que são atribuídos aos tetraedros III e II, respectivamente.

A designação para as outras duas regiões torna-se bem mais difícil devido ao fato de aparecerem superpostas e em número muito menor que o previsto pela Teoria de Grupos.

Na Figura 3.16 abaixo, mostramos os espectros Raman não polarizados para os compostos SmMO, EuMO, GdMO e TbMO. Observamos que eles são muito parecidos, principalmente na região dos modos  $\nu_1$ . Na Tabela 3.9, listamos as frequências dos modos destes compostos.



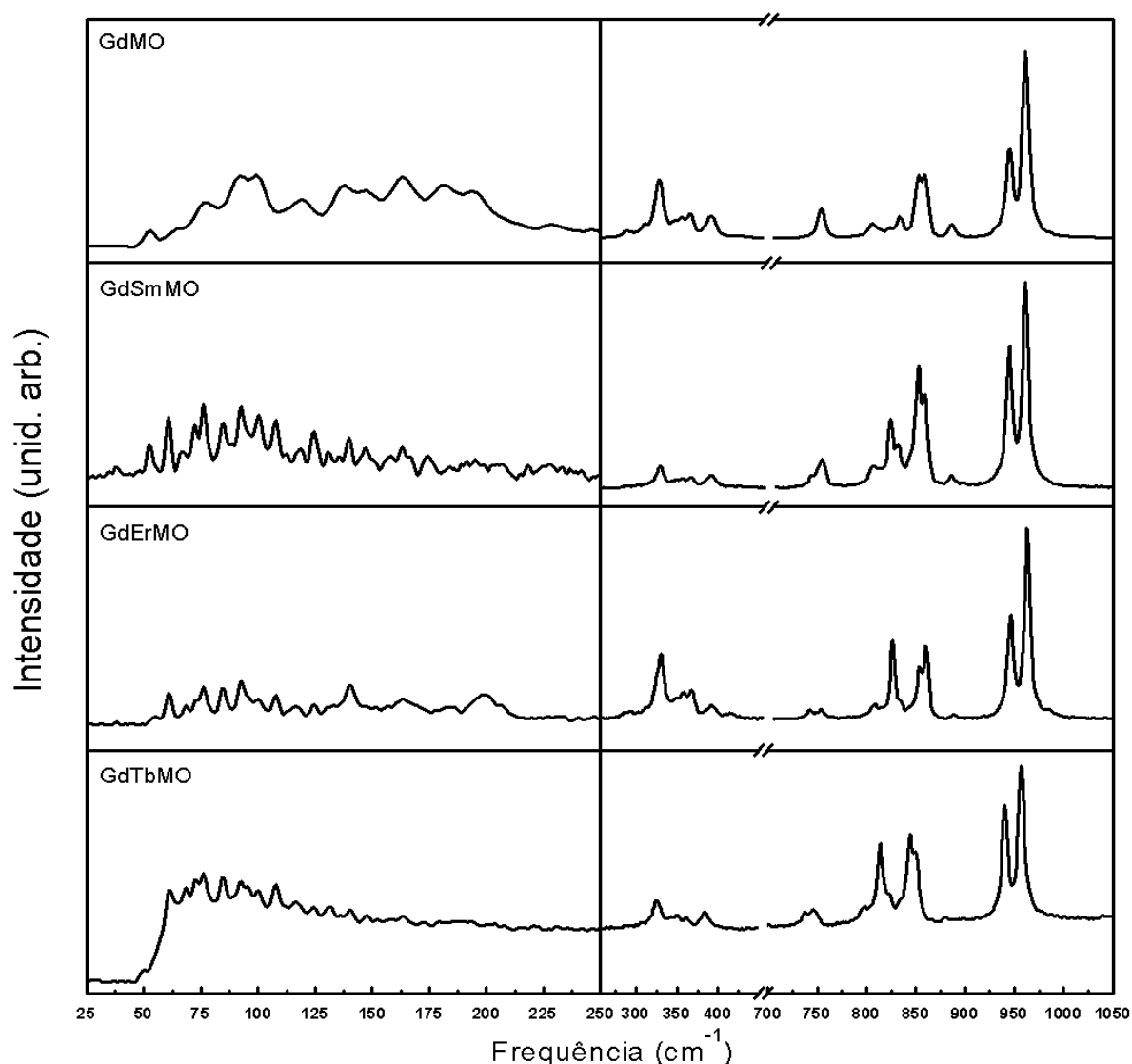
**Figura 3.16.** Espectros Raman não polarizados de alguns compostos REMO a 300 K.

REMO					REGdMO				
Sm	Eu	Gd	Gd [34]	Tb	Er	Tb	Sm	GdWMO	
52	48	52	43	55	61	50	52	53	rede
			50						rede
65		64	63	67	66	60	61	61	rede
69							67	68	rede
73				73	73		73		rede
77	78	77	75	77	77	76	77	76	rede
90	88	92	90	92	92		93	92	rede
100	97	100	98	101	100		100	101	rede
108			110	108	108		108	108	rede
117	116	119	115		117		118	117	rede
125			119	120	124		124	125	rede
134			135		131		131		rede
138	137	137	138	140	141		140	137	rede
147		147	144	149			147	149	rede
159	160						158		rede
163		163	160	163	163		163	163	rede
180	178	181	180	183	184		174	178	rede
193	190	194	192	198	198			195	rede
			196		207				rede
287		287	288	288	285	288		289	—
292	291		291		292				—
			299		302	301	299		—
308	309	309	309	309	311	310	312	312	—
326	326	326	326	328	329	325	326	327	—
341		344	345	345	345	342	340	343	—
351	350	353	350	355	355	355	352	354	—
362	362	362	362	365	364	365	363	364	—
382	386	387	385	388	388	385	386	387	—
			417		410			412	-
737	740	743	737	739	739	738	739	740	—
745	748	750	750	749	750	749	749	751	—
797	797	803	800	804		796	803		—
811	814	809				813			—
818	824	821	821	822	823		819	821	—
		831	830	829	832	833		832	—
843	843	850	848	850	851	844	848	850	v <sub>3</sub>
847	850	856	855	855	858	850	856	858	v <sub>3</sub>
878	880	884	883	887	887		883	886	—
942	941	944	942	944	945	940	943	944	v <sub>1</sub>
957	958	960	960	962	962	958	959	960	v <sub>1</sub>
								*993	-

**Tabela 3.9.** Frequência dos modos ativos-Raman em  $\text{cm}^{-1}$  a temperatura ambiente de alguns compostos REMO.

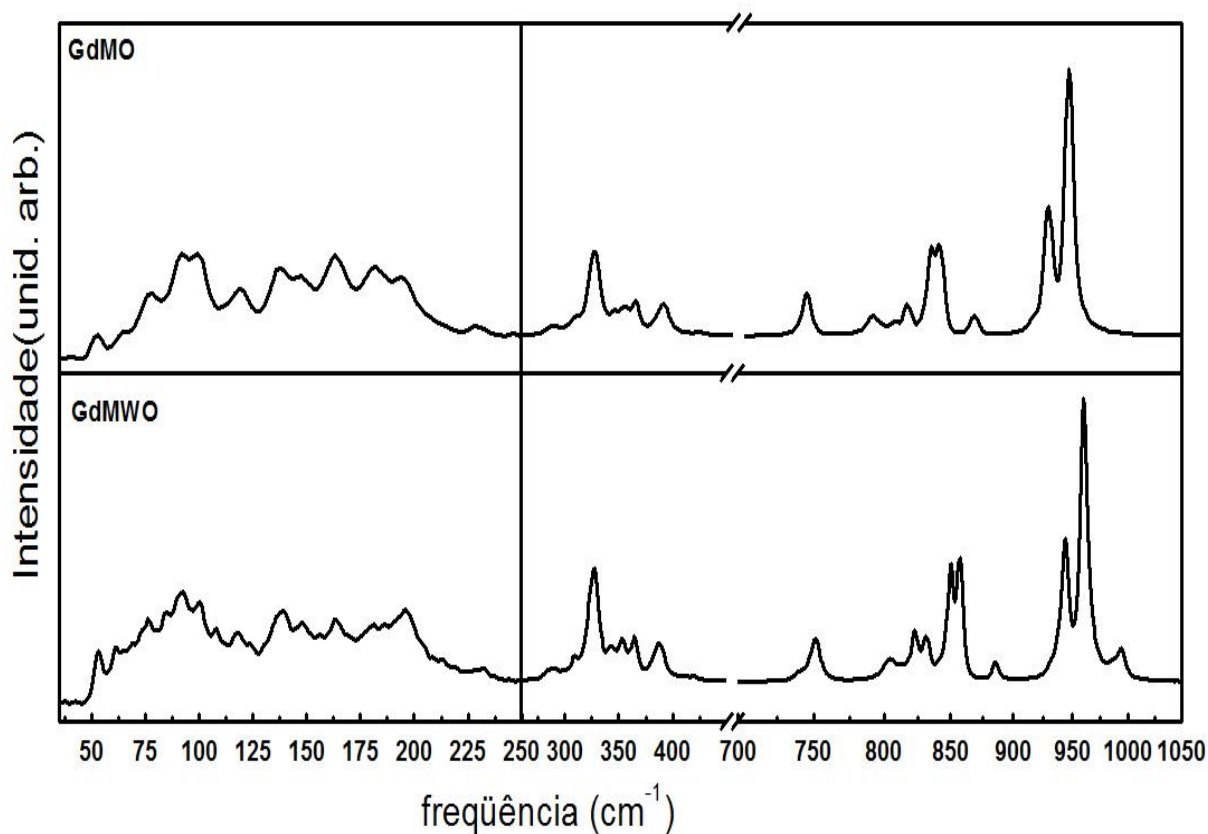
Como já mencionamos, apenas as designações dos modos  $\nu_1$  e  $\nu_3$  parecem ser exatas. Como os modos  $\nu_3$ , não aparecem bem resolvidos nos espectros mostrados na Figura 3.16, vamos considerar apenas os modos  $\nu_1$  na análise de como a frequência varia quando mudamos o elemento RE. Observamos que há um pequeno deslocamento para valores maiores das frequências dos modos  $\nu_1$  ao variarmos o elemento RE de Sm para Tb. Isto pode estar relacionado a contração da estrutura ortorrômbica, como mostrado na Tabela 2.5.

Na Figura 3.17 mostramos os espectros Raman não polarizados a temperatura ambiente para alguns compostos GdREMO. Como esperado eles são bastante parecidos.



**Figura 3.17.** Espectros Raman não polarizados de alguns compostos GdREMO a 300 K.

Na Figura 3.18 mostramos os espectros Raman não polarizados a temperatura ambiente para os compostos GdMO e  $\text{Gd}_2[(\text{Mo}_{0.9}\text{W}_{0.1})\text{O}_4]_3$  (GdMWO). Com exceção do surgimento de um modo em  $993\text{ cm}^{-1}$ , os espectros são bastante iguais. O modo em  $993\text{ cm}^{-1}$  pode ser um modo de combinação ou ser um modo do tipo  $\nu_1$  associado à vibração do tetraedro  $\text{WO}_4$ . Entretanto, nossos resultados não permitem uma designação definitiva deste modo.



**Figura 3.18.** Espectros Raman não polarizados dos compostos GdMO e GdMWO à 300 K.

## Conclusão

Os modos dos cristais  $\text{REAsO}_4$  (RE=Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb, e Lu) do tipo *zircon*, foram determinados à temperatura ambiente, usando a técnica de espalhamento Raman, e as frequências observadas foram atribuídas de acordo com a teoria de grupos em termos dos modos internos do grupo  $\text{AsO}_4$  e dos modos externos da rede  $\text{REAsO}_4$ .

Dos 12 modos de vibração ativos ao Raman esperados pela Teoria de Grupos, observamos 10 (9 para o  $\text{HoAsO}_4$ ). Dos 7 modos de vibração ativos ao Infravermelho encontramos 5, tendo em vista que nossa região espectral está compreendida entre 395 e 1100  $\text{cm}^{-1}$ . Nossos resultados bem como os resultados de outros autores estão mostrados na Tabela 7 para as medidas RS e nas Tabelas 8 e 9 para as medidas de IR. As designações dos modos seguem uma sistemática similar a de outros compostos da série  $\text{REXO}_4$  ( $X = \text{P}$  e  $\text{V}$ ) do tipo *zircon*, e os resultados aqui apresentados reforçam a tendência geral da força de ligação na série dos compostos  $\text{REVO}_4$ ,  $\text{REAsO}_4$  e  $\text{REPO}_4$ .

Observou-se que a frequência dos fônons internos  $\text{AsO}_4$  aumentou com o número atômico. Com base nos trabalhos relatados por Podor [52] e Zhang et al [20], provavelmente esse aumento esteja relacionado com a contração do comprimento da ligação RE – O.

Somente um dos quatro modos externos também segue a tendência de aumentar a frequência à medida que o número atômico **Z** aumenta. Este efeito está relacionado com a contração da rede, com RE indo de Sm a Lu.

O modo  $B_{1g}$  de menor energia apresenta uma tendência contrária, devido ao fato deste modo ser exclusivamente devido ao elemento RE, portanto, com o aumento do número atômico a massa dele tende a aumentar, então, da Equação (3.18), temos que a frequência deve realmente diminuir.

Existem diferenças marcantes na distribuição dos modos  $\nu_1$  e  $\nu_3$  entre os compostos  $\text{REXO}_4$ , que podem ser verificadas na tabela 12. Para a série  $\text{REPO}_4$ , encontramos a seguinte sequência:  $\nu_3(B_{1g}) > \nu_3(E_g) > \nu_1(A_{1g})$ . Para os compostos  $\text{REAsO}_4$  e  $\text{REVO}_4$ , temos as sequências:  $\nu_1(A_{1g}) > \nu_3(B_{1g}) > \nu_3(E_g)$  e  $\nu_1(A_{1g}) > \nu_3(E_g) > \nu_3(B_{1g})$ , respectivamente. Todos estes resultados foram publicados no periódico Journal of Raman Spectroscopy, vol 41, pg. 694, ano 2010, conforme mostrado no Anexo I.

Realizamos medidas de espalhamento Raman não polarizado nos compostos  $\text{RE}_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $\text{RE} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$  e  $\text{Tb}$ ) que cristalizam-se a temperatura ambiente em uma estrutura ortorrômbica pertencente ao grupo espacial  $Pba2$  ( $C_{2v}^8$ ) com quatro fórmulas por célula unitária ( $Z = 4$ ), onde todos os átomos ocupam sítio de simetria  $C_1$ .

Como nesta estrutura existem três tetraedros localizados em sítios de simetria  $C_1$ , esperávamos encontrar três modos do tipo  $\nu_1$ . Observamos apenas dois modos ( $944$  e  $962 \text{ cm}^{-1}$ ). Analisando as distâncias das ligações Mo-O, observamos que os tetraedros II e III são praticamente iguais, o que forneceria os mesmos valores para as frequências, tornando-as degeneradas. Observamos bem menos modos que os 201 previstos pela Teoria de Grupos. Duas possíveis explicações são: (i) a seção de choque para alguns modos é muito fraca, e (ii) o campo cristalino não é forte o suficiente para separar as componentes do grupo fator, ou em outras palavras vários modos aparecem superpostos. Observamos ainda que a frequência dos modos  $\nu_1$  and  $\nu_3$  aumenta muito pouco quando variamos o elemento RE do Sm ao Tb. Este aumento parece estar relacionado a contração do volume da rede ortorrômbica.

Não observamos nenhuma alteração significativa no espectro Raman dos compostos  $\text{RE}\text{Gd}((\text{MoO}_4)_3)$  ( $\text{RE} = \text{Sm}$  e  $\text{Tb}$ ) quando comparado aos espectros dos compostos  $\text{RE}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Entretanto, observamos a presença de um pico “extra” em  $993 \text{ cm}^{-1}$  no espectro Raman do composto  $\text{Gd}_2[(\text{Mo}_{0.9}\text{W}_{0.1})\text{O}_4)_3]$ . A origem deste pico ainda é desconhecida.



## Referências

1. Angapova, L.E. e Serebren, V. *Thermal-Stability of Rare-Earth Arsenates*. Zhurnal Neorganicheskoi Khimii, 1973. 18(6): p. 1706-1708.
2. Li, H.Y., et al., *Bonding Characteristics, Thermal Expansibility, and Compressibility of  $RXO_4$  ( $R$  = Rare Earths,  $X$  = P, As) within Monazite and Zircon Structures*. Inorganic Chemistry, 2009. 48(10): p. 4542-4548.
3. Meldrum, A., Boatner, L.A. & Ewing, R.C. *A comparison of radiation effects in crystalline ABO(4)-type phosphates and silicates*. Mineralogical Magazine, 2000. 64(2): p. 185-194.
4. Pepin, J.G., Vance, E.R. & G.J. McCarthy, *The Crystal-Chemistry of Cerium in the Monazite Structure-Type Phase of Tailored-Ceramic Nuclear Waste Forms*. Materials Research Bulletin, 1981. 16(6): p. 627-633.
5. Brecher, C., et al., *Polarized Spectra and Crystal-Field Parameters of  $Eu^{+3}$  in  $YVO_4$* . Physical Review, 1967. 155(2): p. 178-&.
6. Martins, T.S. & Isolani, P.C. *Rare earths: Industrial and biological applications*. Quimica Nova, 2005. 28(1): p. 111-117.
7. Nipko, J.C., *Lattice Dynamics and Crystal Field Interactions in  $RMO_4$  ( $R$  = Lu or Yb,  $M$  = P or V)*, in *Physics Department*. 1996, Colorado State University: Colorado.
8. Harley, R.T., Smith, S.R.P. & W. Hayes, *Raman Scattering Investigations of Jahn-Teller Induced Phase-Transitions in  $TmAsO_4$  and  $TmVO_4$* . Journal of Physics Part C Solid State Physics, 1972. 5(12): p. 1501-&.
9. Kasten, A., *Phase-Transitions in  $DyVO_4$  and  $DyAsO_4$* . Zeitschrift Fur Physik B-Condensed Matter, 1980. 38(1): p. 65-76.
10. Choudhary, R.N.P. & Choudhary, B.K. *Structural and Dielectric Studies of  $GdAsO_4$* . Journal of Materials Science Letters, 1990. 9(4): p. 394-396.
11. Begun, G. M., Beall, G. W., Boatner, L. A. & Gregor, W. J. *Journal of Raman Spectroscopy* 11, 273 (1981).
12. Baran, V. E. J., Escobar, M. E., Fournier, L. L. & Filgueira, R. R. *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 472, 193 (1981).
13. Au, C. -T. & Zhang, W. -D. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 93, 1195 (1997).

14. Guedes, I., Hirano, Y., Grimsditch, M., Wakabayashi, N., Loong C. -K. e Boatner, L. A. *Journal of Applied Physics* 90, 1843 (2001).
15. Santos, C.C., Silva, E. N., Guedes, I., Ayala, A. P., Pizani, P. S., Loong, C. K., Boatner, L. A. *J. Appl. Phys.* 2007, 101, 5.
16. Ismailzade, I.H., et al., *Ferroelectricity in the Crystals RAsO<sub>4</sub> (R=Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Yb)*. *Ferroelectrics*, 1980. 23(1-2): p. 35-37.
17. Choudhary, R.N.P. & K.L. Yadav, *Structural and Dielectric-Properties of DyAsO<sub>4</sub>*. *Journal of Materials Science Letters*, 1992. 11(9): p. 619-621.
18. Hikichi, Y., et al., *Thermal, mechanical, and chemical properties of sintered xenotime-type RPO<sub>4</sub> (R = Y, Er, Yb, or Lu)*. *Journal of the American Ceramic Society*, 1998. 81(8): p. 2216-2218.
19. Perriere, L., et al., *Microstructural dependence of the thermal and mechanical properties of monazite LnPO<sub>4</sub> (Ln = La to Gd)*. *Journal of the European Ceramic Society*, 2007. 27(10): p. 3207-3213.
20. Zhang, S.Y., et al., *Investigation of thermal expansion and compressibility of rare-earth orthovanadates using a dielectric chemical bond method*. *Inorganic Chemistry*, 2008. 47(17): p. 7863-7867.
21. Elliott, R.J., et al., *Raman Scattering and Theoretical Studies of Jahn-Teller Induced Phase Transitions in Some Rare-Earth Compounds*. *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences*, 1972. 328(1573): p. 217-&.
22. Pradhan, A.K., Choudhary, R.N.P., Wanklyn, B.M. *Phys. Status Solidi B Basic Res.* 1987, 139, 337.
23. Pradhan, A.K., Choudhary, R.N.P., Wendl, W., *Mater. Lett.* 1986, 4, 223.
24. Pradhan, A.K., Choudhary, R. N.P, Watts, B. E. *Journal Mater Sci. Lett.* 1988, 7, 1094 - 1095.
25. Ambruster, A. *Phys. Chem. Solids* 1976, 37, 321.
26. H.J.Borchardt & P.E.Bierstedt, *J.Appl.Phys.*38, 2057 (1967)
27. Nassau, K. et al. *Structural and Phase Relationships among Trivalent Tungstates and Molybdates*, *Journal of solid State chemistry* 3, 411-419(1971).
28. Joukoff, B. & Grimouille, G. *Journal of crystal Growth* 43, 719 -726 (1978)
29. Kaminski, A.A. et al. *Optical Materials*, 7, 59-73 (1997)

30. Nassau, K., Levinstein, H. J. & Loiacono, G. M. J. Phys. Chem. Solids 26\_\_\_\_, 1805 (1965).
31. Brixer *et al.* Mat. Res. Bull. Vol. 6, pp. 545-554, 1971.
32. Kaminskii, A.A. et al. Optical Materials 7 (1997) 59-73
33. Saleem, S.S. Spetrochimica Acta. Vol 41A. No. 12. pp. 1419-1425. 1985
34. Ullman, F. G. et al. Physical Review B, 8, N°6, 1973.
35. Lucazeau, G. & Machon *J. Raman Spectrosc.* 2006; 37: 189–201
36. Jayaraman, A., Sharma, S K., & Wang, S Y. Volume 40, Number 5, 357-365, 1993.
37. Sakai et al. Journal of the Korean Physical Society, Vol. 51, No. 2, August 2007, pp. 847- 849.
38. Nassau, K. Shiever, J. W. & Keve, E. T. Journal of Solid State CHEMISTRY 3, 411 - 419 (1971).
39. Min, Xu et al. Journal of rare earths, Vol. 27, No. 2, Apr. 2009, p. 192
40. Golbs, S., R. Cardoso-Gil, & M. Schmidt, *Crystal structure of europium arsenate, EuAsO<sub>4</sub>*. Zeitschrift Fur Kristallographie-New Crystal Structures, 2009. 224(2): p. 169-170.
41. D. A. Long, *The Raman effect: A unified treatment of the theory of R scattering by molecule*, John Wiley & Sons, Ltd (2002)
42. B. Schrader, VCH (1995)
43. M. M. Sushchinskii, Israel Program for Scientific Translations (1972)
44. Rousseau, D.L., R.P. Bauman, & S.P.S. Porto, *Normal Mode Determination in Crystals*. Journal of Raman Spectroscopy, 1981. 10(Jan): p. 253-290.
45. Collado, J.A. et al. Journal of Solid State Chemistry 167, 80–85 (2002)
46. Beall, G. W., Boatner, L. A., Mullica, D. F., Milligan, W. O. J. Inorg. Nucl. Chem. 1981, 43, 101.
47. Mullica, D. F., Grossie, D. A., Boatner, L. A., J. Solid State Chem. 1985, 58, 71.
48. Mullica, D. F., Grossie, D. A., Boatner, L. A., Inorg. Chim. Acta-F-Block Elem. Articles Lett. 1985, 109, 105.

49. Mullica, D. F., Milligan, W. O., Grossie, D. A., Beall, G. W., Boatner, L. A., *Inorg. Chim. Acta-F-Block Elem. Articles Lett.* 1984, 95, 231.
50. Ni, Y. X., Hughes, J. M., Mariano, A. N., *Am. Mineral.* 1995, 80, 21.
51. Podor, R., *Eur. J. Mineral.* 1995, 7, 1353.
52. Schafer, W., Will, G., Muller-Vogt, G. *Acta Crystallogr. Sect. B* 1979, 35, 588.
53. Schafer, W., Will, G. *J. Phys. Part C Solid State Phys.* 1971, 4, 3224.
54. Schmidt, M., Muller, A., Gil, R. C., Milke, E., Binnewies, M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2005, 631, 1154.
55. Kang, D. H., Hoss, P., Schleid, T. *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Rep. Online* 2005, 61, I270.
56. Lohmuller, G., Schmidt, G., Deppisch, B., Gramlich, V., Scheringer, C. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* 1973, B 29, 141.
57. Chakoumakos, B. C., Abraham, M. M., Boatner, L. A. *J. Solid State Chem.* 1994, 109, 197.
58. Mullica, D. F., Sappenfield, E. L., Abraham, M. M., Chakoumakos, B. C., Boatner, L. A. *Inorg. Chim. Acta* 1996, 248, 85.
60. Tossell, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* 1975, 97, 4840.

## Apêndice

G. Barros, C. C. Santos, A. P. Ayala, I. Guedes, L. A. Boatner, and C. K. Loong, “Raman investigations of rare-earth arsenate single crystals,” *Journal Raman Spectroscopy* **41**, 694 (2010).

DOI 10.1002/jrs.2497

# Raman investigations of rare-earth arsenate single crystals

G. Barros,<sup>a</sup> C. C. Santos,<sup>a</sup> A. P. Ayala,<sup>a</sup> I. Guedes,<sup>a\*</sup> L. A. Boatner,<sup>b</sup> and C.-K. Loong<sup>c</sup>

Polarized Raman spectroscopy was used to investigate the room-temperature phonon characteristics of a series of rare-earth arsenate (REAsO<sub>4</sub>, RE = Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb, and Lu) single crystals. The Raman data were interpreted in a systematic manner based on the known tetragonal zircon structure of these compounds, and assignments and correlations were made for the observed bands. We found that the wavenumbers of the internal modes of the AsO<sub>4</sub> tetrahedron increased with increasing atomic number. This increase seems to be correlated to the contraction of the RE–O bond length. For three out of four lattice wavenumbers observed, this tendency was not nearly so marked as in the case of the internal mode wavenumber. Copyright © 2009 John Wiley & Sons, Ltd.

**Keywords:** Raman spectra; rare-earth arsenate; zircon structure

## Introduction

Interest in the physical and chemical characteristics of REXO<sub>4</sub> compounds, where RE = rare earths and X = As, P, or V, has been stimulated by the fact that these compounds can be used as convenient host materials for fundamental spectroscopic investigations of rare-earth (RE) ions,<sup>[1]</sup> as solid-state laser hosts,<sup>[2]</sup> and for radioactive waste isolation.<sup>[3]</sup>

The REAsO<sub>4</sub> compounds have two different crystal structures:<sup>[4]</sup> (1) the monoclinic monazite structure for La through Nd and (2) the tetragonal zircon structure for Sm through Lu. The crystal structures of the RE compounds can be correlated with the ionic radii of the trivalent elements and the anions. The zircon-type structure can accommodate increasingly larger cations as the size of the anion increases. There is, in fact, a quantitative relationship ( $A/B$ ) between the radius ( $B$ ) of the largest zircon-forming RE element and the size of the anion ( $A$ ). For REPO<sub>4</sub>, REAsO<sub>4</sub>, and REVO<sub>4</sub>, the values of the  $A/B$  ratio are 1.88, 1.86, and 1.86, respectively. Accordingly, an  $A/B$  ratio of 1.86 apparently specifies the size limits of both the cation and anion at the zircon–monazite structural boundary.

The REAsO<sub>4</sub> (RE = Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, and Lu) arsenates of the type investigated here crystallize with the tetragonal zircon structure belonging to the  $D_{4h}^{19}$  ( $I4_1/amd$ ) space group with four molecules per unit cell. Because of the tightly bound AsO<sub>4</sub> tetrahedra in REAsO<sub>4</sub>, a simplified structure can be considered as being composed of two sublattices of RE ions and AsO<sub>4</sub> ‘molecules,’ with both the RE ions and the AsO<sub>4</sub> units occupying the  $D_{2d}(4)$  point-symmetry group.

Raman and infrared studies have been reported earlier for some of the zircon-type RE arsenates. For instance, Raman spectroscopy has been used to study the low-temperature Jahn–Teller-induced phase transitions in DyAsO<sub>4</sub>,<sup>[5]</sup> and TmAsO<sub>4</sub>.<sup>[6]</sup> Both Raman and infrared spectroscopies have been used to investigate the phonon spectra of YAsO<sub>4</sub>,<sup>[7]</sup> SmAsO<sub>4</sub>,<sup>[8]</sup> and TbAsO<sub>4</sub>.<sup>[9]</sup> Polarized first-order infrared spectra of LuAsO<sub>4</sub> and YAsO<sub>4</sub> have been determined by Armbruster.<sup>[10]</sup> The polarized Raman spectra of EuAsO<sub>4</sub>, GdAsO<sub>4</sub>,

HoAsO<sub>4</sub>, YbAsO<sub>4</sub>, and LuAsO<sub>4</sub>, have, however, not been reported previously.

In the present work, we have investigated the characteristics of the polarized Raman spectra for the zircon-type REAsO<sub>4</sub> compounds with RE = Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb, and Lu, and have analyzed the variation of the mode wavenumbers with varying RE atomic number across the corresponding REAsO<sub>4</sub> series.

## Experimental

Single crystals of REAsO<sub>4</sub> (RE = Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb, and Lu) were grown in platinum crucibles by using a flux or high-temperature solution method that consisted of initially dissolving and reacting the RE oxides ((RE)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) in molten lead pyroarsenate (Pb<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) at high temperatures (~1300 °C). The REAsO<sub>4</sub> crystals that formed on slow cooling (1.0 °C/h) were separated by dissolving the lead phosphate matrix in hot, concentrated nitric acid. The crystals usually have a ‘bar-like’ shape with the long dimension corresponding to the crystallographic  $c$  direction and the large faces corresponding to the (100) planes.

Raman spectra were recorded with a T64000 triple spectrometer (Jobin-Yvon) with a liquid-nitrogen-cooled charge-coupled device (CCD). The slits were set to give a spectral resolution of 2 cm<sup>−1</sup>.

\* Correspondence to: I. Guedes, Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Caixa Postal 6030, Campus do Pici, 60455-970 Fortaleza, Ceará – Brazil. E-mail: guedes@fisica.ufc.br

a Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, 60455-760, Fortaleza, CE, Brazil

b Center for Radiation Detection Materials and Systems, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN 37831-6056, USA

c School of Physics and Engineering, Sun Yat-Sen University, Guangzhou, China 510275

The spectra were excited with the 514.5 nm line of an argon ion laser (Coherent Inc., model Innova 70) operating at 180 mW, and the samples were arranged in the backscattering configuration. In order to describe the spectra, we will employ the notation (*xy*), which indicates that the incident light is polarized along the *x* direction, while the scattered light is analyzed for polarization along the *y* direction. All data presented here were obtained at room temperature.

## Results and Discussion

For the zircon-type structure, a primitive cell can be chosen with two formula units, giving rise to 36 phonon branches of which 12 are Raman active. Several authors have reported a detailed group-theoretical analysis of phonons in the zircon structure.<sup>[11–14]</sup> Because of the tightly bound AsO<sub>4</sub> tetrahedra in REAsO<sub>4</sub>, a simplified structure can be considered as being composed of two sub-lattices of RE ions and AsO<sub>4</sub> ‘molecules,’ with both the RE ions and AsO<sub>4</sub> groups occupying the *D*<sub>2d</sub>(4) point symmetry sites. As an isolated entity, the AsO<sub>4</sub> tetrahedron has four distinct internal vibrational modes  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$ , and  $\nu_4$  that correspond to symmetric stretch, symmetric bend, anti-symmetric stretch, and anti-symmetric bend, respectively. The Raman active modes of this system can be decomposed according to the irreducible representations of the *D*<sub>4h</sub> point group in the following way:

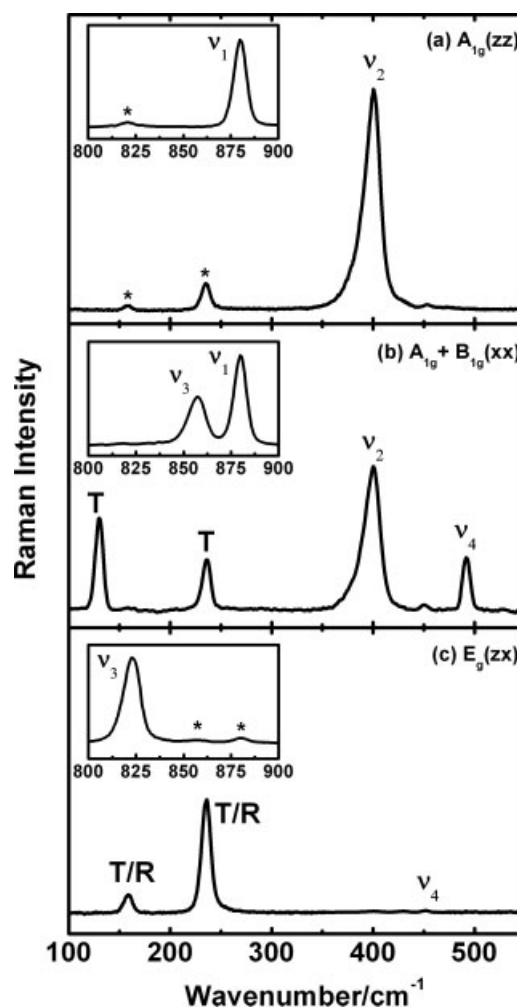
$$\Gamma = A_{1g}(\nu_1, \nu_2) + B_{1g}(2T, \nu_3, \nu_4) + B_{2g}(\nu_2) + E_g(2T, R, \nu_3, \nu_4) \quad (1)$$

where *T/R* corresponds, respectively, to the translational or rotational motion involving both the RE and AsO<sub>4</sub> ions.

The room-temperature Raman spectra of EuAsO<sub>4</sub> are shown in Figs. 1(a)–(c) for (zz), (xx), and (xz) polarization, respectively. These polarizations yield the Raman modes of *A*<sub>1g</sub>, *A*<sub>1g</sub> + *B*<sub>1g</sub>, and *E*<sub>g</sub> symmetry, respectively. The insets in Fig. 1 show the spectra in the high wavenumber region where the stretching vibrations  $\nu_1$  and  $\nu_3$  were measured. The peaks marked with an asterisk can be identified as leakage signals from other polarizations. As predicted by Eqn (1), we observe two *A*<sub>1g</sub> modes at 404 and 882 cm<sup>−1</sup>, which can be identified as  $\nu_2$  and  $\nu_1$  modes, respectively. From Fig. 1(b), we observe, in addition to the *A*<sub>1g</sub>( $\nu_1, \nu_2$ ) modes, all four expected *B*<sub>1g</sub> modes. We assign the  $\nu_3$  mode at 859 cm<sup>−1</sup> and the  $\nu_4$  mode at 494 cm<sup>−1</sup>. The modes at 132 and 238 cm<sup>−1</sup> are related to *T*-like vibrations. Of the five expected *E*<sub>g</sub> modes, we observe (Fig. 1(c)) four modes at 161, 238, 456, and 825 cm<sup>−1</sup>. The modes at 456 and 825 cm<sup>−1</sup> are assigned as the  $\nu_4$  and  $\nu_3$  vibrations, respectively. The remaining two modes at 161 and 238 cm<sup>−1</sup> are likely to involve *R*- and/or *T*-like motions of the atoms. According to Ref. [14], the modes *R*(*E*<sub>g</sub>) and *T*(*B*<sub>1g</sub>) have similar wavenumbers. The calculated ratio between the wavenumbers corresponding to the *R*(*E*<sub>g</sub>) and *T*(*B*<sub>1g</sub>) modes of LuPO<sub>4</sub> is 1.03, while from our measurements we have values of 1.06 for LuAsO<sub>4</sub> and 1.0 for EuAsO<sub>4</sub>.

Similar spectra were obtained for the series of zircon-type REAsO<sub>4</sub> single crystals, and the results (wavenumbers and assignment) are listed in Table 1 along with those reported earlier.<sup>[5–9]</sup> We observed 9 (8 for SmAsO<sub>4</sub>, EuAsO<sub>4</sub>, and HoAsO<sub>4</sub>) of the 12 modes predicted by Eqn (1).

The Raman data can be systematically classified by plotting the variation of the observed wavenumbers *versus* the atomic number *Z* of the RE ion. Figure 2 shows plots of the wavenumbers listed in Table 1 *versus Z*. We observe that the wavenumber of the internal modes of the REAsO<sub>4</sub> (RE = Tb through Lu) increases on average by



**Figure 1.** Raman spectra of EuAsO<sub>4</sub> at room temperature. (a), (b), and (c) correspond to zz, xx, and xz polarizations, respectively. The insets show the spectra in the high wavenumber region of the  $\nu_1$  and  $\nu_3$  stretching vibrations. The labels of the peaks correspond to the assigned Raman modes, and the asterisks indicate leakage modes from other polarizations.

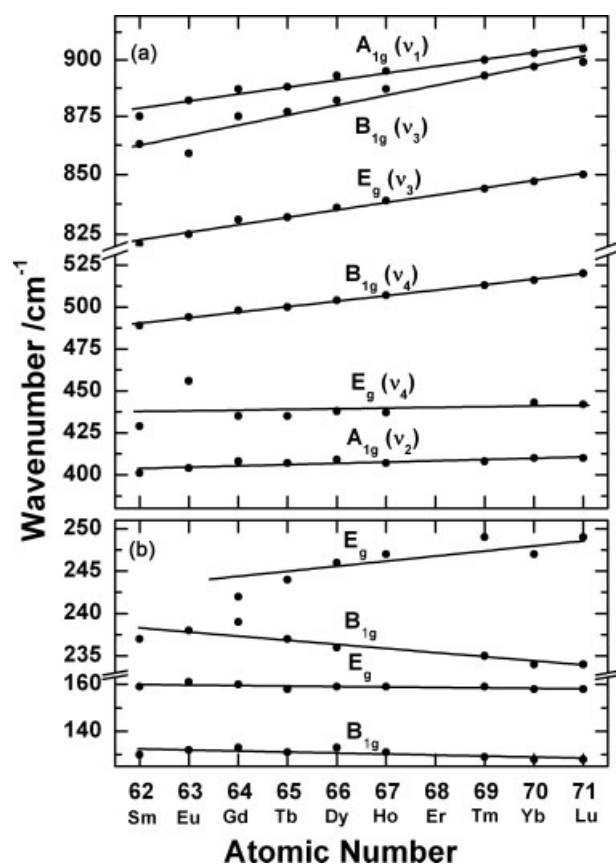
2.6%, which is of the same order as the values found for the zircon-type REPO<sub>4</sub> (2.1%) and REVO<sub>4</sub> (2.2%) compounds as reported in Refs [15,16], respectively. In the region of the lattice vibrations ( $\nu < 260$  cm<sup>−1</sup>), however, the correlation is less evident. Only the wavenumber of the *E*<sub>g</sub> mode at 238 cm<sup>−1</sup> increases by 4.6% on going from EuAsO<sub>4</sub> to LuAsO<sub>4</sub>. This increase is likely related to the tetragonal lattice contraction (~5.6%). The remaining modes do not exhibit an appreciable modification.

The hardening of the internal mode wavenumbers was first explained as resulting from the RE contraction, which would lead to a closer packing of the (PO<sub>4</sub>)<sup>3−</sup> units as one proceeds from monazite-type LaPO<sub>4</sub> to zircon-type LuPO<sub>4</sub> and a shortening of the P–O distances to yield higher wavenumbers.<sup>[15]</sup> However, crystallographic studies of the REPO<sub>4</sub> series performed by Beall *et al.*,<sup>[17]</sup> Mullica *et al.*,<sup>[18–20]</sup> and Ni *et al.*<sup>[21]</sup> have shown that the length of the RE–O bonds decreases rather than the P–O separation when *Z* increases. Usually, the PO<sub>4</sub> tetrahedra are bonded very tightly, and so it is unlikely that they can be deformed when the crystal is heated or under pressure.<sup>[22]</sup>

In Ref. [23], Podor recorded the Raman spectra of the (La<sub>1–2x</sub>An<sub>x</sub>Ca<sub>x</sub>)PO<sub>4</sub> (An = Th and U) compounds and observed

**Table 1.** Wavenumbers (in  $\text{cm}^{-1}$ ) of the Raman-active phonon modes at room temperature of the  $\text{REAsO}_4$  compounds

Crystal	Internal modes						External modes				Reference
	$A_{1g}(\nu_1)$	$B_{1g}(\nu_3)$	$E_g(\nu_3)$	$B_{1g}(\nu_4)$	$E_g(\nu_4)$	$A_{1g}(\nu_2)$	$B_{1g}$	$E_g$	$E_g$	$B_{1g}$	
$\text{SmAsO}_4$	879	863	821	489	429	401	237	250	159	131	Present work
$\text{SmAsO}_4$	870	854	812	482	420	390	–	–	156	129	[8]
$\text{EuAsO}_4$	882	859	825	494	456	404	238	238	161	132	Present work
$\text{GdAsO}_4$	887	875	831	498	435	408	239	242	160	133	Present work
$\text{TbAsO}_4$	888	877	832	500	435	407	237	244	158	131	Present work
$\text{DyAsO}_4$	893	882	836	504	438	408	236	246	159	133	Present work
$\text{DyAsO}_4$	890	882	835	500	435	405	–	245	159	129	[6]
$\text{HoAsO}_4$	895	887	839	507	437	407	236	247	159	131	Present work
$\text{TmAsO}_4$	900	893	844	513	–	408	235	249	159	129	Present work
$\text{TmAsO}_4$	902	894	845	511	438	407	–	255	161	128	[5]
$\text{YbAsO}_4$	903	897	847	516	443	410	234	247	158	128	Present work
$\text{LuAsO}_4$	905	899	850	520	442	410	234	249	158	128	Present work

**Figure 2.** Raman wavenumbers for the  $\text{REAsO}_4$  crystals versus atomic number. (a) and (b) correspond to the internal  $\text{AsO}_4$  modes and external vibrations, respectively.

that they are similar to that of pure  $\text{LaPO}_4$ , indicating that there is no major change in the monazite structure by doping the La sites with An or Ca. Podor also observed that the wavenumber of the internal modes of the  $\text{PO}_4$  units shifts to higher values when the average length of the  $(\text{La}_{1-2x}\text{An}_x\text{Ca}_x)^{3+}$ –O bond decreases. Since the oxygen atom linking the cation and the phosphorous atom is mainly involved in the  $\text{PO}_4$  group, an increase of the wavenumber of the  $(\text{La}_{1-2x}\text{An}_x\text{Ca}_x)^{3+}$ – $(\text{PO}_4)^{3-}$  vibration would lead to an

**Table 2.** Crystallographic data for  $\text{REXO}_4$  crystals at room temperature.  $\langle \rangle$  indicates the average distances

Crystals	$\langle \text{RE}-\text{O} \rangle$ (Å)	$\langle \text{P, As, V}-\text{O} \rangle$ (Å)	Unit cell Volume (Å <sup>3</sup> )	Refs
<i>Phosphates</i>				
$\text{TbPO}_4$	2.365	1.536	291.1	[21]
$\text{DyPO}_4$	2.351	1.537	287.9	[21]
$\text{HoPO}_4$	2.343	1.532	284.6	[21]
$\text{YbPO}_4$	2.313	1.532	276.5	[21]
$\text{LuPO}_4$	2.300	1.533	273.5	[21]
<i>Arsenates</i>				
$\text{TbAsO}_4$	2.383	1.674	317.7	[25]
$\text{DyAsO}_4$	2.374	1.661	314.7	[26]
$\text{HoAsO}_4$	2.358	1.684	312.8	[27]
$\text{YbAsO}_4$	2.324	1.683	303.4	[28]
$\text{LuAsO}_4$	2.317	1.681	300.7	[29]
<i>Vanadates</i>				
$\text{TbVO}_4$	2.389	1.709	325.9	[30]
$\text{DyVO}_4$	2.375	1.709	321.4	[31]
$\text{HoVO}_4$	2.367	1.708	319.1	[30]
$\text{YbVO}_4$	2.338	1.707	309.9	[30]
$\text{LuVO}_4$	2.331	1.706	307.7	[30]

increase of the wavenumber of the internal  $(\text{PO}_4)^{3-}$  modes. Therefore, Podor concluded that the shift of the wavenumber of the internal  $(\text{PO}_4)^{3-}$  modes is due to the contraction of the  $(\text{La}_{1-2x}\text{An}_x\text{Ca}_x)^{3+}$  site and not to the compression of the  $\text{PO}_4$  tetrahedra.

Due to the fact that the  $\text{XO}_4$  units are tightly bonded, one could think that a small change in the X–O bond distance could lead to an increase of the wavenumber of the internal modes of the  $\text{XO}_4$  tetrahedron. However, as shown by Zhang *et al.*<sup>[24]</sup> using the dielectric chemical bond theory, the covalence of V–O bonds slightly decreases on going from  $\text{LaVO}_4$  to  $\text{LuVO}_4$ . In this case, the wavenumbers of the internal modes of the  $\text{VO}_4$  tetrahedron would decrease.

In Table 2, we display the RE–O and X–O average distances, and the unit cell volume for some zircon-type  $\text{REXO}_4$  ( $\text{X} = \text{P, V, and As}$ , and  $\text{RE} = \text{Tb, Dy, Ho, Yb, and Lu}$ ) compounds obtained



**Table 3.** Wavenumbers (in  $\text{cm}^{-1}$ ) of the Raman active phonon modes at room temperature of the  $\text{HoXO}_4$  ( $X = \text{P, As, and V}$ ) compounds

Crystal	Internal modes						External modes				Refs
	$A_{1g}(\nu_1)$	$B_{1g}(\nu_3)$	$E_g(\nu_3)$	$B_{1g}(\nu_4)$	$E_g(\nu_4)$	$A_{1g}(\nu_2)$	$B_{1g}$	$E_g$	$E_g$	$B_{1g}$	
HoPO <sub>4</sub>	1000	1057	1021	655	578	485	–	296	182	139	[33]
HoAsO <sub>4</sub>	895	887	839	507	437	407	236	247	159	131	Present work
HoVO <sub>4</sub>	891	816	834	487	–	380	261	248	156	119	[16]

from X-ray measurements reported earlier.<sup>[21,25–31]</sup> While the X–O average distance slightly decreases for  $X = \text{P}$  and  $\text{V}$  ( $\sim 0.3\%$ ), it slightly increases for  $X = \text{As}$  ( $\sim 0.4\%$ ). On the other hand, the RE–O distance decreases on average by 2.82% for the  $\text{REPO}_4$  compounds, 2.48% for the  $\text{REVO}_4$ , and 2.84% for the  $\text{REAsO}_4$ . These results indicate that the decrease of the wavenumber of the internal modes of the  $\text{AsO}_4$  may be related to the decrease of the RE–O bond lengths, as proposed by Podor.<sup>[23]</sup>

There are remarkable differences in the distribution of the  $\nu_1$  and  $\nu_3$  modes among the  $\text{REXO}_4$  compounds. For the  $\text{REPO}_4$  series, the following sequence holds:  $\nu_3(B_{1g}) > \nu_3(E_g) > \nu_1(A_{1g})$ . For  $\text{REAsO}_4$  and  $\text{REVO}_4$  compounds, the sequences are  $\nu_1(A_{1g}) > \nu_3(B_{1g}) > \nu_3(E_g)$  and  $\nu_1(A_{1g}) > \nu_3(E_g) > \nu_3(B_{1g})$ , respectively. This is exemplified in Table 3 for  $\text{HoXO}_4$ . The fact that the wavenumbers of the  $\nu_1$  and  $\nu_3$  (as well as  $\nu_2$  and  $\nu_4$ ) modes of the  $\text{REAsO}_4$  compounds are smaller than those of the RE orthophosphates and larger than those of the RE orthovanadates is due to the increase in covalence of the X–O bond resulting from the increasing shift of the energies of the RE 3d states relative to the O 2p valence band.<sup>[32]</sup>

## Conclusion

The phonon modes of the zircon-type  $\text{REAsO}_4$  crystals were determined at room temperature using the Raman scattering method, and the observed wavenumbers were assigned according to group theory in terms of the internal modes of the  $\text{AsO}_4$  group ions and the external modes of the  $\text{REAsO}_4$  lattice. The assignments of the phonon modes match well with the overall phonon systematics of other zircon-type  $\text{REXO}_4$  ( $X = \text{P}$  and  $\text{V}$ ) series compounds, and the results presented here reinforce the general trend of bonding strength in the zircon series of  $\text{REVO}_4$ ,  $\text{REAsO}_4$ , and  $\text{REPO}_4$  materials. We observed that the wavenumber of the internal  $\text{AsO}_4$  phonons increased with increasing  $Z$ . Based on the works reported by Podor<sup>[23]</sup> and Zhang *et al.*,<sup>[24]</sup> it seems likely that this increase is related to the contraction of the RE–O bond length. Only one of the four external phonons also follows the trend of increasing wavenumber as  $Z$  increases. This effect is related to the overall lattice contraction as the RE element goes from Sm to Lu.

## Acknowledgements

Financial support for this research provided by the Brazilian agencies FUNCAP, CAPES, CNPq, and FINEP is gratefully acknowledged. The research was sponsored in part by the Division of Materials Sciences and Engineering, Office of Basic Energy Sciences, U.S. Department of Energy, under Contract No. DE-AC05-00OR2725 with Oak Ridge National Laboratory managed and operated by UT-Battelle, LLC.

## References

- [1] D. Kuse, *Z. Phys.* **1967**, 203, 49.
- [2] C. Brecher, H. Samelson, A. Lempicki, R. Riley, T. Peters, *Phys. Rev.* **1967**, 155, 178.
- [3] M. M. Abraham, L. A. Boatner, T. C. Quinby, D. K. Thomas, M. Rappaz, *Radioactive Waste Manag.* **1980**, 1, 181.
- [4] H. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, 323, 44.
- [5] R. T. Harley, S. R. P. Smith, W. Hayes, *J. Phys. Part C Solid State Phys.* **1972**, 5, 1501.
- [6] R. J. Elliott, S. R. P. Smith, W. Hayes, R. T. Harley, *Proc. R. Soc. Lond. Ser. A Math. Phys. Sci.* **1972**, 328, 217.
- [7] A. K. Pradhan, R. N. P. Choudhary, B. M. Wanklyn, *Phys. Status Solidi B Basic Res.* **1987**, 139, 337.
- [8] A. K. Pradhan, R. N. P. Choudhary, W. Wendl, *Mater. Lett.* **1986**, 4, 223.
- [9] A. K. Pradhan, B. K. Choudhary, R. N. P. Choudhary, B. E. Watts, *J. Mater. Sci. Lett.* **1988**, 7, 1094.
- [10] A. Armbruster, *J. Phys. Chem. Solids* **1976**, 37, 321.
- [11] P. Dawson, Mm. Hargreav, Gr. Wilkinso, *J. Phys. Part C Solid State Phys.* **1971**, 4, 240.
- [12] S. A. Miller, H. H. Caspers, H. E. Rast, *Phys. Rev.* **1968**, 168, 964.
- [13] R. W. Mooney, S. Z. Toma, *J. Chem. Phys.* **1967**, 46, 3364.
- [14] J. C. Nipko, C. K. Loong, M. Loewenhaupt, M. Braden, W. Reichardt, L. A. Boatner, *Phys. Rev. B* **1997**, 56, 11584.
- [15] G. M. Beall, G. W. Beall, L. A. Boatner, W. J. Gregor, *J. Raman Spectrosc.* **1981**, 11, 273.
- [16] C. C. Santos, E. N. Silva, A. P. Ayala, I. Guedes, P. S. Pizani, C. K. Loong, L. A. Boatner, *J. Appl. Phys.* **2007**, 101, 5.
- [17] G. W. Beall, L. A. Boatner, D. F. Mullica, W. O. Milligan, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1981**, 43, 101.
- [18] D. F. Mullica, D. A. Grossie, L. A. Boatner, *J. Solid State Chem.* **1985**, 58, 71.
- [19] D. F. Mullica, D. A. Grossie, L. A. Boatner, *Inorg. Chim. Acta-F-Block Elem. Articles Lett.* **1985**, 109, 105.
- [20] D. F. Mullica, W. O. Milligan, D. A. Grossie, G. W. Beall, L. A. Boatner, *Inorg. Chim. Acta-F-Block Elem. Articles Lett.* **1984**, 95, 231.
- [21] Y. X. Ni, J. M. Hughes, A. N. Mariano, *Am. Mineral.* **1995**, 80, 21.
- [22] H. Y. Li, S. Y. Zhang, S. H. Zhou, X. Q. Cao, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 4542.
- [23] R. Podor, *Eur. J. Mineral.* **1995**, 7, 1353.
- [24] S. Y. Zhang, S. H. Zhou, H. Y. Li, L. Li, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 7863.
- [25] W. Schafer, G. Will, G. Muller-Vogt, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1979**, 35, 588.
- [26] W. Schafer, G. Will, *J. Phys. Part C Solid State Phys.* **1971**, 4, 3224.
- [27] M. Schmidt, A. Muller, R. C. Gil, E. Milke, M. Binnewies, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 1154.
- [28] D. H. Kang, P. Hoss, T. Schleid, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Rep. Online* **2005**, 61, 1270.
- [29] G. Lohmuller, G. Schmidt, B. Deppisch, V. Gramlich, C. Scheringer, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **1973**, B 29, 141.
- [30] B. C. Chakoumakos, M. M. Abraham, L. A. Boatner, *J. Solid State Chem.* **1994**, 109, 197.
- [31] D. F. Mullica, E. L. Sappenfield, M. M. Abraham, B. C. Chakoumakos, L. A. Boatner, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, 248, 85.
- [32] J. A. Tossell, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 4840.
- [33] C. C. Santos, I. Guedes, A. P. Ayala, C. K. Loong, L. A. Boatner, in *Rare Earths: Research and Applications* (Ed.: K. N. Delfrey), Nova Science: New York, **2008**, p 375.

# Raman investigations of rare-earth arsenate single crystals

G. Barros,<sup>a</sup> C. C. Santos,<sup>a</sup> A. P. Ayala,<sup>a</sup> I. Guedes,<sup>a\*</sup> L. A. Boatner,<sup>b</sup> and C.-K. Loong<sup>c</sup>

**Polarized Raman spectroscopy was used to investigate the room-temperature phonon characteristics of a series of rare-earth arsenate (REAsO<sub>4</sub>, RE = Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb, and Lu) single crystals. The Raman data were interpreted in a systematic manner based on the known tetragonal zircon structure of these compounds, and assignments and correlations were made for the observed bands. We found that the wavenumbers of the internal modes of the AsO<sub>4</sub> tetrahedron increased with increasing atomic number. This increase seems to be correlated to the contraction of the RE–O bond length. For three out of four lattice wavenumbers observed, this tendency was not nearly so marked as in the case of the internal mode wavenumber. Copyright © 2009 John Wiley & Sons, Ltd.**

**Keywords:** Raman spectra; rare-earth arsenate; zircon structure

## Introduction

Interest in the physical and chemical characteristics of REXO<sub>4</sub> compounds, where RE = rare earths and X = As, P, or V, has been stimulated by the fact that these compounds can be used as convenient host materials for fundamental spectroscopic investigations of rare-earth (RE) ions,<sup>[1]</sup> as solid-state laser hosts,<sup>[2]</sup> and for radioactive waste isolation.<sup>[3]</sup>

The REAsO<sub>4</sub> compounds have two different crystal structures:<sup>[4]</sup> (1) the monoclinic monazite structure for La through Nd and (2) the tetragonal zircon structure for Sm through Lu. The crystal structures of the RE compounds can be correlated with the ionic radii of the trivalent elements and the anions. The zircon-type structure can accommodate increasingly larger cations as the size of the anion increases. There is, in fact, a quantitative relationship ( $A/B$ ) between the radius ( $B$ ) of the largest zircon-forming RE element and the size of the anion ( $A$ ). For REPO<sub>4</sub>, REAsO<sub>4</sub>, and REVO<sub>4</sub>, the values of the  $A/B$  ratio are 1.88, 1.86, and 1.86, respectively. Accordingly, an  $A/B$  ratio of 1.86 apparently specifies the size limits of both the cation and anion at the zircon–monazite structural boundary.

The REAsO<sub>4</sub> (RE = Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, and Lu) arsenates of the type investigated here crystallize with the tetragonal zircon structure belonging to the  $D_{4h}^{19}$  ( $I4_1/amd$ ) space group with four molecules per unit cell. Because of the tightly bound AsO<sub>4</sub> tetrahedra in REAsO<sub>4</sub>, a simplified structure can be considered as being composed of two sublattices of RE ions and AsO<sub>4</sub> ‘molecules,’ with both the RE ions and the AsO<sub>4</sub> units occupying the  $D_{2d}(4)$  point-symmetry group.

Raman and infrared studies have been reported earlier for some of the zircon-type RE arsenates. For instance, Raman spectroscopy has been used to study the low-temperature Jahn–Teller-induced phase transitions in DyAsO<sub>4</sub>,<sup>[5]</sup> and TmAsO<sub>4</sub>.<sup>[6]</sup> Both Raman and infrared spectroscopies have been used to investigate the phonon spectra of YAsO<sub>4</sub>,<sup>[7]</sup> SmAsO<sub>4</sub>,<sup>[8]</sup> and TbAsO<sub>4</sub>.<sup>[9]</sup> Polarized first-order infrared spectra of LuAsO<sub>4</sub> and YAsO<sub>4</sub> have been determined by Armbruster.<sup>[10]</sup> The polarized Raman spectra of EuAsO<sub>4</sub>, GdAsO<sub>4</sub>,

HoAsO<sub>4</sub>, YbAsO<sub>4</sub>, and LuAsO<sub>4</sub>, have, however, not been reported previously.

In the present work, we have investigated the characteristics of the polarized Raman spectra for the zircon-type REAsO<sub>4</sub> compounds with RE = Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb, and Lu, and have analyzed the variation of the mode wavenumbers with varying RE atomic number across the corresponding REAsO<sub>4</sub> series.

## Experimental

Single crystals of REAsO<sub>4</sub> (RE = Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb, and Lu) were grown in platinum crucibles by using a flux or high-temperature solution method that consisted of initially dissolving and reacting the RE oxides ((RE)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) in molten lead pyroarsenate (Pb<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) at high temperatures (~1300 °C). The REAsO<sub>4</sub> crystals that formed on slow cooling (1.0 °C/h) were separated by dissolving the lead phosphate matrix in hot, concentrated nitric acid. The crystals usually have a ‘bar-like’ shape with the long dimension corresponding to the crystallographic  $c$  direction and the large faces corresponding to the (100) planes.

Raman spectra were recorded with a T64000 triple spectrometer (Jobin-Yvon) with a liquid-nitrogen-cooled charge-coupled device (CCD). The slits were set to give a spectral resolution of 2 cm<sup>−1</sup>.

\* Correspondence to: I. Guedes, Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Caixa Postal 6030, Campus do Pici, 60455-970 Fortaleza, Ceará – Brazil. E-mail: guedes@fisica.ufc.br

a Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, 60455-760, Fortaleza, CE, Brazil

b Center for Radiation Detection Materials and Systems, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN 37831-6056, USA

c School of Physics and Engineering, Sun Yat-Sen University, Guangzhou, China 510275

The spectra were excited with the 514.5 nm line of an argon ion laser (Coherent Inc., model Innova 70) operating at 180 mW, and the samples were arranged in the backscattering configuration. In order to describe the spectra, we will employ the notation (*xy*), which indicates that the incident light is polarized along the *x* direction, while the scattered light is analyzed for polarization along the *y* direction. All data presented here were obtained at room temperature.

## Results and Discussion

For the zircon-type structure, a primitive cell can be chosen with two formula units, giving rise to 36 phonon branches of which 12 are Raman active. Several authors have reported a detailed group-theoretical analysis of phonons in the zircon structure.<sup>[11–14]</sup> Because of the tightly bound AsO<sub>4</sub> tetrahedra in REAsO<sub>4</sub>, a simplified structure can be considered as being composed of two sub-lattices of RE ions and AsO<sub>4</sub> ‘molecules,’ with both the RE ions and AsO<sub>4</sub> groups occupying the *D*<sub>2d</sub>(4) point symmetry sites. As an isolated entity, the AsO<sub>4</sub> tetrahedron has four distinct internal vibrational modes  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$ , and  $\nu_4$  that correspond to symmetric stretch, symmetric bend, anti-symmetric stretch, and anti-symmetric bend, respectively. The Raman active modes of this system can be decomposed according to the irreducible representations of the *D*<sub>4h</sub> point group in the following way:

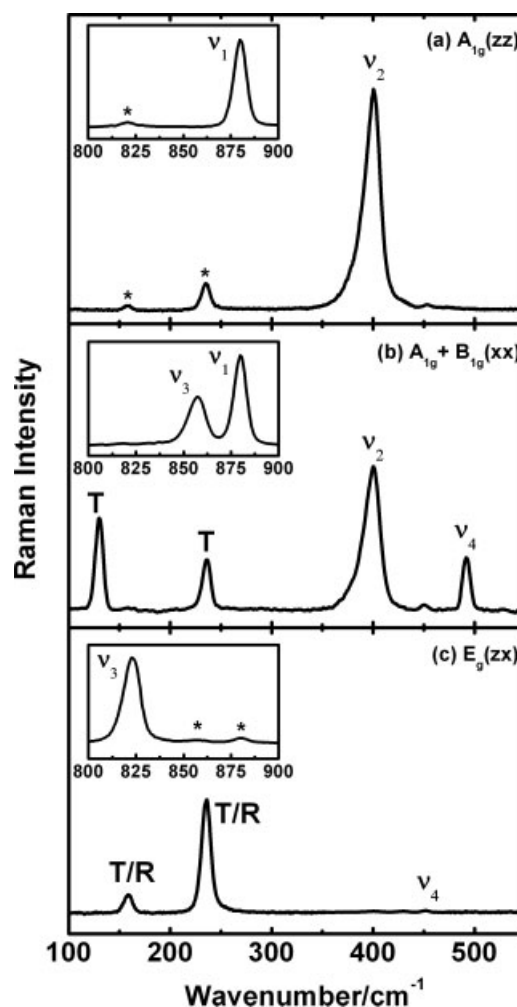
$$\Gamma = A_{1g}(\nu_1, \nu_2) + B_{1g}(2T, \nu_3, \nu_4) + B_{2g}(\nu_2) + E_g(2T, R, \nu_3, \nu_4) \quad (1)$$

where *T*/*R* corresponds, respectively, to the translational or rotational motion involving both the RE and AsO<sub>4</sub> ions.

The room-temperature Raman spectra of EuAsO<sub>4</sub> are shown in Figs. 1(a)–(c) for (zz), (xx), and (xz) polarization, respectively. These polarizations yield the Raman modes of *A*<sub>1g</sub>, *A*<sub>1g</sub> + *B*<sub>1g</sub>, and *E*<sub>g</sub> symmetry, respectively. The insets in Fig. 1 show the spectra in the high wavenumber region where the stretching vibrations  $\nu_1$  and  $\nu_3$  were measured. The peaks marked with an asterisk can be identified as leakage signals from other polarizations. As predicted by Eqn (1), we observe two *A*<sub>1g</sub> modes at 404 and 882 cm<sup>−1</sup>, which can be identified as  $\nu_2$  and  $\nu_1$  modes, respectively. From Fig. 1(b), we observe, in addition to the *A*<sub>1g</sub>( $\nu_1, \nu_2$ ) modes, all four expected *B*<sub>1g</sub> modes. We assign the  $\nu_3$  mode at 859 cm<sup>−1</sup> and the  $\nu_4$  mode at 494 cm<sup>−1</sup>. The modes at 132 and 238 cm<sup>−1</sup> are related to *T*-like vibrations. Of the five expected *E*<sub>g</sub> modes, we observe (Fig. 1(c)) four modes at 161, 238, 456, and 825 cm<sup>−1</sup>. The modes at 456 and 825 cm<sup>−1</sup> are assigned as the  $\nu_4$  and  $\nu_3$  vibrations, respectively. The remaining two modes at 161 and 238 cm<sup>−1</sup> are likely to involve *R*- and/or *T*-like motions of the atoms. According to Ref. [14], the modes *R*(*E*<sub>g</sub>) and *T*(*B*<sub>1g</sub>) have similar wavenumbers. The calculated ratio between the wavenumbers corresponding to the *R*(*E*<sub>g</sub>) and *T*(*B*<sub>1g</sub>) modes of LuPO<sub>4</sub> is 1.03, while from our measurements we have values of 1.06 for LuAsO<sub>4</sub> and 1.0 for EuAsO<sub>4</sub>.

Similar spectra were obtained for the series of zircon-type REAsO<sub>4</sub> single crystals, and the results (wavenumbers and assignment) are listed in Table 1 along with those reported earlier.<sup>[5–9]</sup> We observed 9 (8 for SmAsO<sub>4</sub>, EuAsO<sub>4</sub>, and HoAsO<sub>4</sub>) of the 12 modes predicted by Eqn (1).

The Raman data can be systematically classified by plotting the variation of the observed wavenumbers *versus* the atomic number *Z* of the RE ion. Figure 2 shows plots of the wavenumbers listed in Table 1 *versus Z*. We observe that the wavenumber of the internal modes of the REAsO<sub>4</sub> (RE = Tb through Lu) increases on average by



**Figure 1.** Raman spectra of EuAsO<sub>4</sub> at room temperature. (a), (b), and (c) correspond to zz, xx, and xz polarizations, respectively. The insets show the spectra in the high wavenumber region of the  $\nu_1$  and  $\nu_3$  stretching vibrations. The labels of the peaks correspond to the assigned Raman modes, and the asterisks indicate leakage modes from other polarizations.

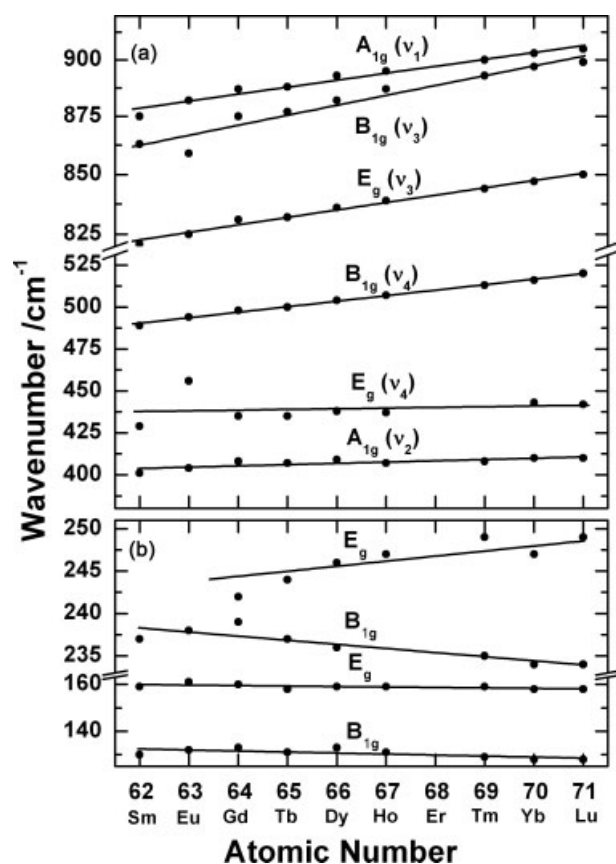
2.6%, which is of the same order as the values found for the zircon-type REPO<sub>4</sub> (2.1%) and REVO<sub>4</sub> (2.2%) compounds as reported in Refs [15,16], respectively. In the region of the lattice vibrations ( $\nu < 260$  cm<sup>−1</sup>), however, the correlation is less evident. Only the wavenumber of the *E*<sub>g</sub> mode at 238 cm<sup>−1</sup> increases by 4.6% on going from EuAsO<sub>4</sub> to LuAsO<sub>4</sub>. This increase is likely related to the tetragonal lattice contraction (~5.6%). The remaining modes do not exhibit an appreciable modification.

The hardening of the internal mode wavenumbers was first explained as resulting from the RE contraction, which would lead to a closer packing of the (PO<sub>4</sub>)<sup>3−</sup> units as one proceeds from monazite-type LaPO<sub>4</sub> to zircon-type LuPO<sub>4</sub> and a shortening of the P–O distances to yield higher wavenumbers.<sup>[15]</sup> However, crystallographic studies of the REPO<sub>4</sub> series performed by Beall *et al.*,<sup>[17]</sup> Mullica *et al.*,<sup>[18–20]</sup> and Ni *et al.*<sup>[21]</sup> have shown that the length of the RE–O bonds decreases rather than the P–O separation when *Z* increases. Usually, the PO<sub>4</sub> tetrahedra are bonded very tightly, and so it is unlikely that they can be deformed when the crystal is heated or under pressure.<sup>[22]</sup>

In Ref. [23], Podor recorded the Raman spectra of the (La<sub>1–2x</sub>An<sub>x</sub>Ca<sub>x</sub>)PO<sub>4</sub> (An = Th and U) compounds and observed

**Table 1.** Wavenumbers (in  $\text{cm}^{-1}$ ) of the Raman-active phonon modes at room temperature of the  $\text{REAsO}_4$  compounds

Crystal	Internal modes						External modes				Reference
	$A_{1g}(\nu_1)$	$B_{1g}(\nu_3)$	$E_g(\nu_3)$	$B_{1g}(\nu_4)$	$E_g(\nu_4)$	$A_{1g}(\nu_2)$	$B_{1g}$	$E_g$	$E_g$	$B_{1g}$	
$\text{SmAsO}_4$	879	863	821	489	429	401	237	250	159	131	Present work
$\text{SmAsO}_4$	870	854	812	482	420	390	–	–	156	129	[8]
$\text{EuAsO}_4$	882	859	825	494	456	404	238	238	161	132	Present work
$\text{GdAsO}_4$	887	875	831	498	435	408	239	242	160	133	Present work
$\text{TbAsO}_4$	888	877	832	500	435	407	237	244	158	131	Present work
$\text{DyAsO}_4$	893	882	836	504	438	408	236	246	159	133	Present work
$\text{DyAsO}_4$	890	882	835	500	435	405	–	245	159	129	[6]
$\text{HoAsO}_4$	895	887	839	507	437	407	236	247	159	131	Present work
$\text{TmAsO}_4$	900	893	844	513	–	408	235	249	159	129	Present work
$\text{TmAsO}_4$	902	894	845	511	438	407	–	255	161	128	[5]
$\text{YbAsO}_4$	903	897	847	516	443	410	234	247	158	128	Present work
$\text{LuAsO}_4$	905	899	850	520	442	410	234	249	158	128	Present work

**Figure 2.** Raman wavenumbers for the  $\text{REAsO}_4$  crystals versus atomic number. (a) and (b) correspond to the internal  $\text{AsO}_4$  modes and external vibrations, respectively.

that they are similar to that of pure  $\text{LaPO}_4$ , indicating that there is no major change in the monazite structure by doping the La sites with An or Ca. Podor also observed that the wavenumber of the internal modes of the  $\text{PO}_4$  units shifts to higher values when the average length of the  $(\text{La}_{1-2x}\text{An}_x\text{Ca}_x)^{3+}$ –O bond decreases. Since the oxygen atom linking the cation and the phosphorous atom is mainly involved in the  $\text{PO}_4$  group, an increase of the wavenumber of the  $(\text{La}_{1-2x}\text{An}_x\text{Ca}_x)^{3+}$ – $(\text{PO}_4)^{3-}$  vibration would lead to an

**Table 2.** Crystallographic data for  $\text{REXO}_4$  crystals at room temperature.  $\langle \rangle$  indicates the average distances

Crystals	$\langle \text{RE}-\text{O} \rangle$ (Å)	$\langle \text{P, As, V}-\text{O} \rangle$ (Å)	Unit cell Volume (Å <sup>3</sup> )	Refs
<i>Phosphates</i>				
$\text{TbPO}_4$	2.365	1.536	291.1	[21]
$\text{DyPO}_4$	2.351	1.537	287.9	[21]
$\text{HoPO}_4$	2.343	1.532	284.6	[21]
$\text{YbPO}_4$	2.313	1.532	276.5	[21]
$\text{LuPO}_4$	2.300	1.533	273.5	[21]
<i>Arsenates</i>				
$\text{TbAsO}_4$	2.383	1.674	317.7	[25]
$\text{DyAsO}_4$	2.374	1.661	314.7	[26]
$\text{HoAsO}_4$	2.358	1.684	312.8	[27]
$\text{YbAsO}_4$	2.324	1.683	303.4	[28]
$\text{LuAsO}_4$	2.317	1.681	300.7	[29]
<i>Vanadates</i>				
$\text{TbVO}_4$	2.389	1.709	325.9	[30]
$\text{DyVO}_4$	2.375	1.709	321.4	[31]
$\text{HoVO}_4$	2.367	1.708	319.1	[30]
$\text{YbVO}_4$	2.338	1.707	309.9	[30]
$\text{LuVO}_4$	2.331	1.706	307.7	[30]

increase of the wavenumber of the internal  $(\text{PO}_4)^{3-}$  modes. Therefore, Podor concluded that the shift of the wavenumber of the internal  $(\text{PO}_4)^{3-}$  modes is due to the contraction of the  $(\text{La}_{1-2x}\text{An}_x\text{Ca}_x)^{3+}$  site and not to the compression of the  $\text{PO}_4$  tetrahedra.

Due to the fact that the  $\text{XO}_4$  units are tightly bonded, one could think that a small change in the X–O bond distance could lead to an increase of the wavenumber of the internal modes of the  $\text{XO}_4$  tetrahedron. However, as shown by Zhang *et al.*<sup>[24]</sup> using the dielectric chemical bond theory, the covalence of V–O bonds slightly decreases on going from  $\text{LaVO}_4$  to  $\text{LuVO}_4$ . In this case, the wavenumbers of the internal modes of the  $\text{VO}_4$  tetrahedron would decrease.

In Table 2, we display the RE–O and X–O average distances, and the unit cell volume for some zircon-type  $\text{REXO}_4$  ( $\text{X} = \text{P, V, and As}$ , and  $\text{RE} = \text{Tb, Dy, Ho, Yb, and Lu}$ ) compounds obtained



**Table 3.** Wavenumbers (in  $\text{cm}^{-1}$ ) of the Raman active phonon modes at room temperature of the  $\text{HoXO}_4$  ( $X = \text{P, As, and V}$ ) compounds

Crystal	Internal modes						External modes				Refs
	$A_{1g}(\nu_1)$	$B_{1g}(\nu_3)$	$E_g(\nu_3)$	$B_{1g}(\nu_4)$	$E_g(\nu_4)$	$A_{1g}(\nu_2)$	$B_{1g}$	$E_g$	$E_g$	$B_{1g}$	
HoPO <sub>4</sub>	1000	1057	1021	655	578	485	–	296	182	139	[33]
HoAsO <sub>4</sub>	895	887	839	507	437	407	236	247	159	131	Present work
HoVO <sub>4</sub>	891	816	834	487	–	380	261	248	156	119	[16]

from X-ray measurements reported earlier.<sup>[21,25–31]</sup> While the X–O average distance slightly decreases for  $X = \text{P}$  and  $\text{V}$  ( $\sim 0.3\%$ ), it slightly increases for  $X = \text{As}$  ( $\sim 0.4\%$ ). On the other hand, the RE–O distance decreases on average by 2.82% for the  $\text{REPO}_4$  compounds, 2.48% for the  $\text{REVO}_4$ , and 2.84% for the  $\text{REAsO}_4$ . These results indicate that the decrease of the wavenumber of the internal modes of the  $\text{AsO}_4$  may be related to the decrease of the RE–O bond lengths, as proposed by Podor.<sup>[23]</sup>

There are remarkable differences in the distribution of the  $\nu_1$  and  $\nu_3$  modes among the  $\text{REXO}_4$  compounds. For the  $\text{REPO}_4$  series, the following sequence holds:  $\nu_3(B_{1g}) > \nu_3(E_g) > \nu_1(A_{1g})$ . For  $\text{REAsO}_4$  and  $\text{REVO}_4$  compounds, the sequences are  $\nu_1(A_{1g}) > \nu_3(B_{1g}) > \nu_3(E_g)$  and  $\nu_1(A_{1g}) > \nu_3(E_g) > \nu_3(B_{1g})$ , respectively. This is exemplified in Table 3 for  $\text{HoXO}_4$ . The fact that the wavenumbers of the  $\nu_1$  and  $\nu_3$  (as well as  $\nu_2$  and  $\nu_4$ ) modes of the  $\text{REAsO}_4$  compounds are smaller than those of the RE orthophosphates and larger than those of the RE orthovanadates is due to the increase in covalence of the X–O bond resulting from the increasing shift of the energies of the RE 3d states relative to the O 2p valence band.<sup>[32]</sup>

## Conclusion

The phonon modes of the zircon-type  $\text{REAsO}_4$  crystals were determined at room temperature using the Raman scattering method, and the observed wavenumbers were assigned according to group theory in terms of the internal modes of the  $\text{AsO}_4$  group ions and the external modes of the  $\text{REAsO}_4$  lattice. The assignments of the phonon modes match well with the overall phonon systematics of other zircon-type  $\text{REXO}_4$  ( $X = \text{P}$  and  $\text{V}$ ) series compounds, and the results presented here reinforce the general trend of bonding strength in the zircon series of  $\text{REVO}_4$ ,  $\text{REAsO}_4$ , and  $\text{REPO}_4$  materials. We observed that the wavenumber of the internal  $\text{AsO}_4$  phonons increased with increasing  $Z$ . Based on the works reported by Podor<sup>[23]</sup> and Zhang *et al.*,<sup>[24]</sup> it seems likely that this increase is related to the contraction of the RE–O bond length. Only one of the four external phonons also follows the trend of increasing wavenumber as  $Z$  increases. This effect is related to the overall lattice contraction as the RE element goes from Sm to Lu.

## Acknowledgements

Financial support for this research provided by the Brazilian agencies FUNCAP, CAPES, CNPq, and FINEP is gratefully acknowledged. The research was sponsored in part by the Division of Materials Sciences and Engineering, Office of Basic Energy Sciences, U.S. Department of Energy, under Contract No. DE-AC05-00OR2725 with Oak Ridge National Laboratory managed and operated by UT-Battelle, LLC.

## References

- [1] D. Kuse, *Z. Phys.* **1967**, 203, 49.
- [2] C. Brecher, H. Samelson, A. Lempicki, R. Riley, T. Peters, *Phys. Rev.* **1967**, 155, 178.
- [3] M. M. Abraham, L. A. Boatner, T. C. Quinby, D. K. Thomas, M. Rappaz, *Radioactive Waste Manag.* **1980**, 1, 181.
- [4] H. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, 323, 44.
- [5] R. T. Harley, S. R. P. Smith, W. Hayes, *J. Phys. Part C Solid State Phys.* **1972**, 5, 1501.
- [6] R. J. Elliott, S. R. P. Smith, W. Hayes, R. T. Harley, *Proc. R. Soc. Lond. Ser. A Math. Phys. Sci.* **1972**, 328, 217.
- [7] A. K. Pradhan, R. N. P. Choudhary, B. M. Wanklyn, *Phys. Status Solidi B Basic Res.* **1987**, 139, 337.
- [8] A. K. Pradhan, R. N. P. Choudhary, W. Wendl, *Mater. Lett.* **1986**, 4, 223.
- [9] A. K. Pradhan, B. K. Choudhary, R. N. P. Choudhary, B. E. Watts, *J. Mater. Sci. Lett.* **1988**, 7, 1094.
- [10] A. Armbruster, *J. Phys. Chem. Solids* **1976**, 37, 321.
- [11] P. Dawson, Mm. Hargreav, Gr. Wilkinso, *J. Phys. Part C Solid State Phys.* **1971**, 4, 240.
- [12] S. A. Miller, H. H. Caspers, H. E. Rast, *Phys. Rev.* **1968**, 168, 964.
- [13] R. W. Mooney, S. Z. Toma, *J. Chem. Phys.* **1967**, 46, 3364.
- [14] J. C. Nipko, C. K. Loong, M. Loewenhaupt, M. Braden, W. Reichardt, L. A. Boatner, *Phys. Rev. B* **1997**, 56, 11584.
- [15] G. M. Beall, G. W. Beall, L. A. Boatner, W. J. Gregor, *J. Raman Spectrosc.* **1981**, 11, 273.
- [16] C. C. Santos, E. N. Silva, A. P. Ayala, I. Guedes, P. S. Pizani, C. K. Loong, L. A. Boatner, *J. Appl. Phys.* **2007**, 101, 5.
- [17] G. W. Beall, L. A. Boatner, D. F. Mullica, W. O. Milligan, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1981**, 43, 101.
- [18] D. F. Mullica, D. A. Grossie, L. A. Boatner, *J. Solid State Chem.* **1985**, 58, 71.
- [19] D. F. Mullica, D. A. Grossie, L. A. Boatner, *Inorg. Chim. Acta-F-Block Elem. Articles Lett.* **1985**, 109, 105.
- [20] D. F. Mullica, W. O. Milligan, D. A. Grossie, G. W. Beall, L. A. Boatner, *Inorg. Chim. Acta-F-Block Elem. Articles Lett.* **1984**, 95, 231.
- [21] Y. X. Ni, J. M. Hughes, A. N. Mariano, *Am. Mineral.* **1995**, 80, 21.
- [22] H. Y. Li, S. Y. Zhang, S. H. Zhou, X. Q. Cao, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 4542.
- [23] R. Podor, *Eur. J. Mineral.* **1995**, 7, 1353.
- [24] S. Y. Zhang, S. H. Zhou, H. Y. Li, L. Li, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 7863.
- [25] W. Schafer, G. Will, G. Muller-Vogt, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1979**, 35, 588.
- [26] W. Schafer, G. Will, *J. Phys. Part C Solid State Phys.* **1971**, 4, 3224.
- [27] M. Schmidt, A. Muller, R. C. Gil, E. Milke, M. Binnewies, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 1154.
- [28] D. H. Kang, P. Hoss, T. Schleid, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Rep. Online* **2005**, 61, 1270.
- [29] G. Lohmuller, G. Schmidt, B. Deppisch, V. Gramlich, C. Scheringer, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **1973**, B 29, 141.
- [30] B. C. Chakoumakos, M. M. Abraham, L. A. Boatner, *J. Solid State Chem.* **1994**, 109, 197.
- [31] D. F. Mullica, E. L. Sappenfield, M. M. Abraham, B. C. Chakoumakos, L. A. Boatner, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, 248, 85.
- [32] J. A. Tossell, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 4840.
- [33] C. C. Santos, I. Guedes, A. P. Ayala, C. K. Loong, L. A. Boatner, in *Rare Earths: Research and Applications* (Ed.: K. N. Delfrey), Nova Science: New York, **2008**, p 375.