

Guilherme Ilário Correr

**Características luminescentes do sistema relaxor
PLMN-13PT dopado com érbio em transições
de fase polar**

São Carlos

2021

Guilherme Ilário Correr

**Características luminescentes do sistema relaxor
PLMN-13PT dopado com érbio em transições de fase
polar**

Trabalho Final de Curso apresentado ao Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos como requisito parcial para a obtenção do grau de bacharel em Física.

Universidade Federal de São Carlos
Departamento de Física
Programa de Graduação em Física

Orientador: Prof. Dr. Marcio Peron Franco de Godoy
Coorientador: Profa. Dra. Ducinei Garcia

São Carlos
2021

Guilherme Ilário Correr

Características luminescentes do sistema relaxor PLMN-13PT dopado com érbio em transições de fase polar/ Guilherme Ilário Correr. – São Carlos, 2021-
61 p. : il. (algumas color.) ; 30 cm.

Orientador: Prof. Dr. Marcio Peron Franco de Godoy

Trabalho Final de Curso – Universidade Federal de São Carlos
Departamento de Física
Programa de Graduação em Física, 2021.

1. Ferroelétricos relaxores. 2. Fotoluminescência. 3. Terras-raras. I. Marcio Peron Franco de Godoy. II. Ducinei Garcia III. Universidade Federal de São Carlos. IV. Departamento de Física. V. Documento elaborado durante as disciplinas de trabalho de conclusão de curso, com o objetivo de obter o grau de bacharel em Física.

Àquelus que me ensinaram a florescer e àquelus que floresceram comigo.

*“Modernizar o passado é uma evolução musical
Cadê as notas que estavam aqui?
Não preciso delas, basta deixar tudo soando bem aos ouvidos
O medo dá origem ao mal
O homem coletivo sente a necessidade de lutar
o orgulho, a arrogância, a glória
Enchem a imaginação de domínio
São demônios os que destroem o poder bravo da humanidade
Viva Zapata!
Viva Sandino!
Viva Zumbi!
Antônio Conselheiro,
Todos os panteras negras
Lampião, sua imagem e semelhança
Eu tenho certeza, eles também cantaram um dia”
Chico Science e Nação Zumbi*

Lista de ilustrações

| | |
|---|----|
| Figura 1 – Características dielétricas e de polarização para transições de segunda ordem e dielétrica de ferroelétricos relaxores. Em a) foi utilizada uma constante de Curie arbitrária $C=3$ | 15 |
| Figura 2 – Logaritmo das frequências de campo elétrico aplicado na medida de permissividade dielétrica em função do inverso da temperatura de máximo da permissividade. Os ajustes em azul representam tentativas pelo método de Arrhenius, em magenta pela equação de Vogel-Fulcher. Adaptado de: (AHN et al., 2016) | 18 |
| Figura 3 – Níveis de energia do íon livre de érbio trivalente. Em azul é identificada a excitação por laser utilizada neste trabalho. Adaptado de: (DEJNEKA et al., 2003) | 22 |
| Figura 4 – Difração de raios-X para os pós calcinados das amostras PLMN-13PT e PLMN-13PT:Er, com 0.5% em peso de érbio medidas em trabalhos anteriores. Os picos foram indexados usando como referência uma perovskita de simetria pseudocúbica, incluindo uma ilustração da estrutura perovskita com simetria cúbica e os possíveis arranjos de elementos que compõem os íons A e B. Adaptado de: (LONDOÑO et al., 2021)(CHEN et al., 2018) | 25 |
| Figura 5 – Ilustração de um espectrofotômetro genérico, incluindo a geração de radiação policromática, o monocromador, a divisão de feixe e por fim a detecção dos dois feixes. Elaborado pelo autor. | 28 |
| Figura 6 – Esquema do sistema de fotoluminescência utilizado para a coleta de dados. Radiação de 442nm é emitida pelo laser, passando por um conjunto de espelhos sumarizado pelo espelho na figura. Um divisor de feixe leva a radiação para uma lente de foco 50mm, incidindo sobre a amostra localizada no sistema Linkam. A luminescência da amostra, em conjunto com parte da radiação proveniente do laser que reflete na janela do estágio, é levada para uma lente, passando por um filtro que impede a transmissão da radiação do laser. Em conjunto, o espectrômetro, a fotomultiplicadora (PMT) e o arduíno fazem a coleta e o contato com o computador. Elaborado pelo autor. | 30 |

| | |
|---|----|
| Figura 7 – Fluxograma indicando as condições de campo medidas divididas em dois grupos: um deles realçando os efeitos da transições de fase polar e o outro efeitos da aplicação de campo sobre as transições eletrônicas. À partir das medidas, foi realizada a análise das amplitudes e centros das emissões qualitativamente e quantitativamente, por meio de ajustes por gaussianas. Elaborado pelo autor. | 33 |
| Figura 8 – Medidas de transmitância e absorbância calculada para as amostras PLMN-13PT pura e dopada com érbio em conjunto com os estados eletrônicos dos íons trivalentes. Em (c) é evidenciado o comportamento após subtração do comportamento característico da matriz. | 35 |
| Figura 9 – Espectros de fotoluminescência para diferentes temperaturas na condição de campo nulo. São identificados os grupos de emissão grupo 1 e grupo 2, destacados no diagrama de níveis de energia do íon Er^{3+} , em conjunto com a energia de excitação correspondente ao laser. | 37 |
| Figura 10 – Comportamento da amplitude em termos da temperatura para as emissões do grupo 1 e do grupo 2 na condição de campo nulo. Foram utilizados o inverso da temperatura em c) e a derivada da amplitude em d). | 39 |
| Figura 11 – Medidas de fotoluminescência utilizando condições de campo <i>in-situ</i> , sem variação explícita da temperatura. Apenas uma temperatura é apresentada para o caso de campo <i>in-situ</i> , dado o comportamento análogo em todas as coletas. | 40 |
| Figura 12 – Comportamento qualitativo dos espectros na condição de campo <i>poled</i> em função da temperatura e comparação com o caso de campo nulo. | 42 |
| Figura 13 – Comportamento da amplitude em termos da temperatura para as emissões do grupo 1 e do grupo 2 na condição de campo <i>poled</i> . Foram utilizados o inverso da temperatura em c), a derivada da amplitude em d) e, em e), foi realizada a diferença entre as amplitudes normalizadas da emissão em 2,32eV nas condições de campo nulo e <i>poled</i> , sendo a subtração sem campo menos com campo. A linha horizontal marca o valor da diferença na temperatura de <i>freezing</i> | 44 |
| Figura 14 – Comportamento qualitativo dos espectros na condição de campo ZFC em função da temperatura e comparação com o caso de campo nulo. | 47 |
| Figura 15 – Comportamento da amplitude em termos da temperatura para as emissões do grupo 1 e do grupo 2 na condição de campo ZFC. Foram utilizados o inverso da temperatura em c) e a derivada da amplitude em d). | 49 |
| Figura 16 – Comportamento qualitativo dos espectros na condição de campo FC em função da temperatura e comparação com o caso de campo nulo. | 51 |

| | |
|--|----|
| Figura 17 – Picos ajustados para o espectro em 340 K na condição de campo nulo, nomeando-os por letras entre A e F, de acordo com o aumento da energia. | 52 |
| Figura 18 – Comparação entre as posições dos picos em função da energia para as condições de campo nulo, <i>poled</i> , ZFC e FC. | 53 |
| Figura 19 – Comparação entre os espectros em condição de campo nulo na região entre 2.19eV e 2.30eV, evidenciando o comportamento das transições A, B, C e D nas mudanças de temperatura entre 180 K, 190 K e 200 K. | 54 |
| Figura 20 – Comportamento da amplitude em termos da temperatura para as emissões do grupo 1 e do grupo 2 na condição de campo FC. Foram utilizados o inverso da temperatura em c) e a derivada da amplitude em d). | 55 |

Sumário

| | | |
|----------|--|-----------|
| | RESUMO | 9 |
| | Objetivos | 10 |
| 1 | INTRODUÇÃO | 11 |
| 1.1 | Ferroelétricos Relaxores e Transições de Fase | 12 |
| 1.2 | Técnicas Recentes de Caracterização de Transições de Fase | 19 |
| 1.2.1 | Íons Terras-Raras e o Érbio Trivalente | 20 |
| 2 | OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS E CARACTERÍSTICAS | 23 |
| 2.1 | Obtenção | 23 |
| 2.2 | Propriedades Estruturais | 24 |
| 2.3 | Caracterização Ferroelétrica e Dielétrica | 26 |
| 3 | PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E METODOLOGIA | 27 |
| 3.1 | Transmitância e Absorbância | 27 |
| 3.2 | Fotoluminescência Dependente da Temperatura e de Campo Elétrico | 28 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 34 |
| 4.1 | Transmitância e Absorbância | 34 |
| 4.2 | Fotoluminescência | 35 |
| 4.2.1 | Fotoluminescência em Função da Temperatura | 36 |
| 4.2.2 | Fotoluminescência em Função do Campo <i>In-Situ</i> | 39 |
| 4.2.3 | Fotoluminescência em Função da Temperatura para Condição de Campo <i>Poled</i> | 40 |
| 4.2.4 | Fotoluminescência em Função da Temperatura para Condição de Campo ZFC | 45 |
| 4.2.5 | Fotoluminescência em Função da Temperatura para Condição de Campo FC | 49 |
| | Considerações Finais | 56 |
| | REFERÊNCIAS | 58 |

RESUMO

Transições de fase estrutural e de estado polar são bastante importantes para o estudo de materiais, em especial para materiais ferroelétricos normais e relaxores. Esses estados influenciam suas características físicas, as quais são observáveis por métodos de caracterização diversos. Nesse contexto, o objetivo deste trabalho foi o estudo das características luminescentes do sistema cerâmico ferroelétrico relaxor PLMN-13PT dopado com íons de Érbio trivalente, quando sob influência de variações de temperatura e de campo elétrico, realçando efeitos de transição de estado polar. Seis condições de campo e de temperatura foram propostas, sendo analisados como parâmetros a amplitude e a posição das emissões dos íons de érbio quando excitados com radiação de comprimento de onda 442nm. Utilizando o ponto de vista teórico do modelo de vidro de dipolos para materiais relaxores e assumindo a existência de nanorregiões polares (NRPs), foi possível identificar variações e anomalias nas emissões com a aplicação de campo, principalmente próximo à temperatura de transição relaxora na temperatura de congelamento das NRPs.

Palavras-chave: ferroelétricos relaxores; fotoluminescência; terras-raras.

Objetivos

Utilizando análises disponíveis na literatura sobre a temperatura de transição de estado polar e informações estruturais sobre os sistemas relaxores (1-x)PMN-xPT dopados com lantânio, este trabalho visa diagnosticar, via medidas de fotoluminescência dependente da temperatura, efeitos de transições relaxoras e de diferentes condições de campo elétrico sobre as emissões de íons dopantes de Érbio³⁺ na matriz relaxora PLMN-13PT.

1 Introdução

Os materiais ferroelétricos são bastante reconhecidos por suas propriedades elétricas peculiares. Um dos seus maiores destaques são suas constantes dielétricas, que alcançam valores acima de 6000 na transição entre as fases ferroelétrica e paraelétrica (YUSOFF *et al.*, 2020)(PELÁIZ-BARRANCO *et al.*, 2012). Esses valores são superados por materiais que possuem características ferroelétricas, como estado de polarização reversível pela aplicação de campo elétrico externo, porém com peculiaridades que incluem um largo e intenso pico da constante dielétrica em função da temperatura, o qual depende da frequência do campo de excitação, além de características de transição distintas (AHN *et al.*, 2016)(KITTEL, 1996). Esses sistemas, chamados ferroelétricos relaxores, possuem como um dos expoentes recentes a classe de perovskitas complexas niobato de magnésio e chumbo com titanato de chumbo, o PMN-PT ($\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$)¹, que apresentam altos valores dos coeficientes eletro-ópticos, coeficiente piezoelétrico, além da constante dielétrica.

Por si só, essas características tornam as soluções sólidas dessa natureza interessantes para aplicações em supercapacitores, por sua altíssima permissividade dielétrica, e em dispositivos atuadores. Caminhando além, é possível obter amostras altamente transparentes com essas composições ou pela adição de lantânio, levando ao sistema PLMN-PT, ampliando suas aplicações tecnológicas e os acoplamentos possíveis de propriedades. Nesse mercado, dispositivos eletro-ópticos e ópticos são bastante citados, como moduladores para aplicação em sistemas de fibras ópticas (SUTILI, 2014), sensores e, quando dopados com íons opticamente ativos, como amplificadores de radiação e lasers de estado sólido (CAMARGO *et al.*, 2004). As características de transparência, refletidas por alta transmitância na região do visível, são necessárias nesse sentido por evitarem perdas de energia por absorções indesejadas, fora da região do espectro em que o íon opticamente ativo será excitado. Em comparação com materiais monocristalinos na aplicação para lasers de estado sólido, as cerâmicas ferroelétricas transparentes podem ser obtidas em maiores volumes e com menor custo (IKESUE; AUNG, 2008) por métodos como a prensa a quente e a sinterização, os quais permitem também a redução de porosidades e centros espalhadores no material, amplificando sua eficiência e transparência.

O conjunto de íons opticamente ativos possíveis para aplicação em lasers, de forma geral, consiste dos metais de transição e dos terras-raras. Os últimos, quando na forma de íons trivalentes, se caracterizam por baixa interação de campo cristalino e transições radiativas de dipolo elétrico, implicando em emissões intensas e com comportamento próximo do

¹ Essa classe de perovskitas segue uma forma semelhante às perovskitas ABO_3 , com os sítios B podendo ser ocupados por diferentes íons, nesse caso específico, tanto magnésio quanto níobio para o PMN e seguindo a forma ABO_3 no caso do PT.

observado para os átomos isolados (POWELL, 1998)(VIJ; BARTOLO; COLLINS, 2006). Contudo, ainda que a interação com o campo cristalino da rede não seja intensa, pelas transições observadas ocorrerem entre estados de camadas mais internas 4f, ou seja, de mesma paridade, o campo se mostra essencial, realizando a mistura dos estados eletrônicos com diferentes paridades e possibilitando transições do tipo dipolo elétrico. Assim, a manipulação do estado da rede de uma matriz ferroelétrica, alterado pela composição de campos elétricos e condições de temperatura, se mostra extremamente vantajosa no acoplamento de propriedades, implicando na possibilidade de lasers sintonizáveis e novos sistemas luminescentes (SUN et al., 2017).

Assim, o estudo de transições de fase e/ou estado polar em matrizes ferroelétricas se mostra interessante, do ponto de vista tecnológico e, como será discutido em seções adiante, fundamental. Do ponto de vista fundamental, muitos materiais ferroelétricos normais, como o titanato de bário (BaTiO_3), possuem transições de fase displacivas, em que a relação com mudanças estruturais na estrutura cristalina é direta, alterando o comportamento radiativo de íons terras-raras pela mudança no campo cristalino(KITTEL, 1996)(LI et al., 2020)(SUN et al., 2017). No entanto, para materiais com transições displacivas e propriedades relaxoras como o PMN-PT, as transições de estado polar e de fase estrutural não estão diretamente relacionadas, podendo apresentar influências distintas sobre o comportamento radiativo dos íons. Portanto, neste trabalho, são investigados os efeitos de transições de estado polar relaxoras sobre as transições radiativas de íons dopantes terras-raras. Nas seções seguintes, algumas características dos materiais e das transições ferroelétricas e ferroelétricas relaxoras serão destacadas, incluindo o modelo de vidros de dipolo utilizado como referencial teórico para as discussões deste trabalho, além de algumas propriedades básicas da luminescência dos íons terras-raras e de érbio. No capítulo seguinte são relatadas algumas das características de obtenção, estruturais e ferroelétricas do sistema PLMN-13PT (13% de PT e 87% de PLMN), dopado com érbio trivalente em 1% do peso disponíveis na literatura. Por fim, os capítulos incluem a metodologia, procedimento experimental e resultados obtidos pelo autor do presente trabalho, discutindo a relação entre o estado polar da matriz, manifestado pelas condições de campo elétrico e temperatura, e o comportamento radiativo dos íons de érbio.

1.1 Ferroelétricos Relaxores e Transições de Fase

Uma forma bastante comum para compreensão da ferroeletricidade é através da simetria cristalina do material. Classificando materiais cristalinos de acordo com os grupos pontuais, existem 32 grupos possíveis, formados por 10 elementos básicos de simetria e 22 combinações entre eles (GAMBARDELLA, NI). Dentre essas 32 possibilidades, 21 não possuem centro de simetria, das quais 20 apresentam o fenômeno piezoeletricidade. A piezoeletricidade consiste na capacidade de um material com certa simetria ser polarizado

eletricamente pela aplicação de tensão mecânica, relacionada com a deformação. Por fim, metade desses materiais piezoelétricos possuem a capacidade de possuir polarização espontânea. A polarização espontânea pode ser manipulada por campos elétricos externos e, quando esse processo é possível e reversível, diz-se que o material é um ferroelétrico. Assim como nos materiais ferromagnéticos, a existência de uma polarização espontânea orientável e reversível se manifesta em uma histerese, agora ferroelétrica (UCHINO, 2000)(JAFJE; COOK; JAFJE, 1971).

A falta de centrossimetria se mostra, portanto, uma característica essencial para a polarização espontânea presente em materiais ferroelétricos. Os grupos pontuais com essa propriedade apresentam uma descompensação de cargas, em que o centro de cargas positiva e negativa não coincidem, levando à presença de um dipolo resultante e à polarização espontânea. Pela ferroeletricidade possuir dependência com a simetria da rede cristalina e considerando que nem todas as simetrias são estáveis em um determinado estado de temperatura e pressão (as estruturas estáveis são aquelas que minimizam a energia livre no ponto que determina o estado), pode-se concluir que a ocorrência do fenômeno só é possível em um determinado intervalo de temperaturas (KITTEL, 1996)(ZHELUDEV, 1971). As perovskitas, como os sistemas PMN-PT², apresentam transições entre estruturas com simetrias cristalinas distintas que acompanham transições de fase ferroelétricas, nas quais a condição de ferroeletricidade é perdida pelo deslocamento dos íons para posições em que não há descompensação de cargas, implicando na perda dos dipolos elétricos que dão origem à polarização espontânea.

Por apresentar valor nulo em uma fase cristalina centrossimétrica e não nulo em uma fase não centrossimétrica, a polarização espontânea do material ferroelétrico se mostra um importante parâmetro de ordem para o estudo da transição de fase. Pode ser utilizada a fenomenologia de Landau para determinar a energia livre e, por sua minimização em termos do parâmetro de ordem, investigar algumas características da transição de fase (SALINAS, 1999). Considerando um ferroelétrico uniaxial, com polarização P , sob efeito de um campo elétrico externo de módulo E , a expansão da energia livre de Helmholtz é dada por:

$$f(T, E; P) = -EP + g_0(T, E) + \frac{g_2(T, E)}{2}P^2 + \frac{g_4(T, E)}{4}P^4 + \frac{g_6(T, E)}{6}P^6 + \dots \quad (1.1)$$

Em que os g_i são os coeficientes da expansão. Em uma certa temperatura característica T_0 , o valor do coeficiente de segunda ordem deve ser nulo para qualquer valor de campo, sendo possível a minimização pelo coeficiente de quarta ordem ou maior. Assim, pode-se escrever $g_2 = \gamma(T - T_0)$, com γ real e positivo. Em temperaturas acima da

² Apesar de serem materiais com estrutura perovskita, os PMN-PT possuem flutuações composicionais que tornam sua transição de fase distinta da discutida neste parágrafo.

temperatura de transição de fase T_c , a polarização deve ser bastante pequena, dado que a fase é supostamente centrossimétrica, logo pode-se considerar somente o termo de segunda ordem. Obtendo um ponto de extremo da energia livre no caso em que o campo aplicado é não nulo:

$$\frac{\partial f(T, E; P)}{\partial P} = -E + \gamma(T - T_0)P = 0 \Rightarrow E = \gamma(T - T_0)P \quad (1.2)$$

Se a permissividade dielétrica é dada por $\epsilon = 1 + P/\epsilon_0 E$, então:

$$\epsilon = 1 + \frac{C}{T - T_0} \quad (1.3)$$

Sendo $C = 1/\gamma\epsilon_0$, conhecida como constante de Curie. Essa equação possui um comportamento que segue a lei de Curie-Weiss e caracteriza a evolução da permissividade dielétrica na fase paraelétrica do material, para temperaturas acima de T_0 , a temperatura de Curie. Além disso, para a polarização espontânea, ou seja, com campo nulo, considerando até o termo de quarta ordem a extremização fornece:

$$\gamma(T - T_0)P_s + g_4 P_s^3 = 0 \quad (1.4)$$

Logo:

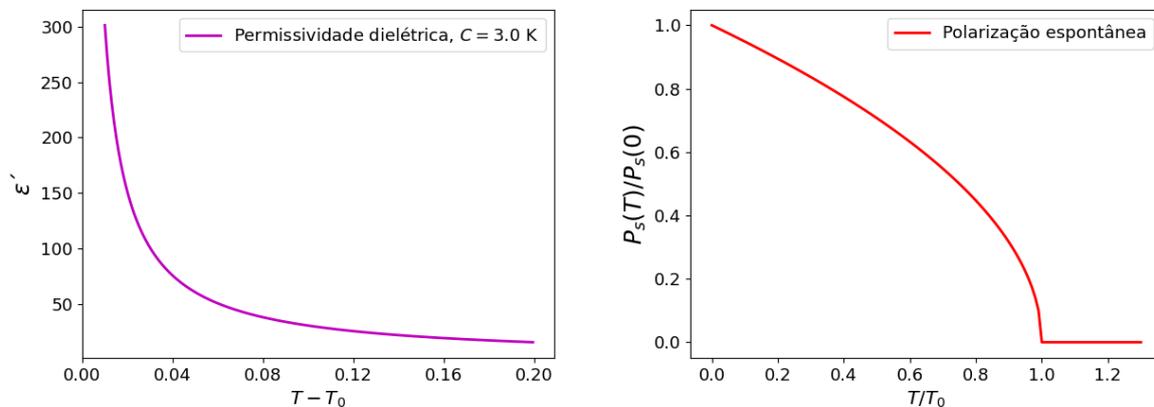
$$P_s = 0 \text{ ou } P_s^2 = \frac{\gamma}{g_4}(T - T_0) \quad (1.5)$$

Calculando a segunda derivada para exigir que o valor seja mínimo, nota-se que $P_s = 0$ vale para $T \geq T_0$ e $P_s^2 = \frac{\gamma}{g_4}(T - T_0)$ para $T < T_0$: uma quebra de simetria macroscópica, em que a polarização é nula para temperaturas acima da temperatura característica e não-nula para temperaturas abaixo dela, como esperado (KITTEL, 1996) (SALINAS, 1999). É importante destacar que a minimização da energia livre ao redor do ponto crítico determina o grau da transição de fase pelos coeficientes g_4 e g_6 ³; no entanto, em ambos os casos as características gerais da transição são as mesmas: a permissividade elétrica é singular na temperatura de Curie e segue a lei de Curie-Weiss para $T > T_0$ e uma quebra de simetria ocorre em T_0 , ou seja, o parâmetro de ordem é nulo acima da temperatura característica e não nulo com dois valores possíveis simétricos abaixo da temperatura característica.

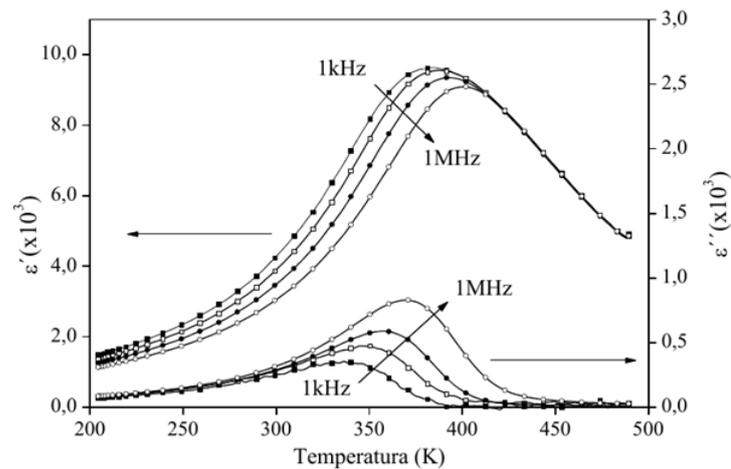
A Figura 1 apresenta o comportamento típico da permissividade dielétrica e da polarização espontânea em função da temperatura, próximo à região de transição de fase para uma transição de segunda ordem. Por suas peculiaridades na temperatura

³ No caso de transições de segunda ordem, a temperatura de transição é a própria temperatura de Curie; para transições de primeira ordem, $T_c \neq T_0$

crítica, esses parâmetros são utilizados como formas de detectar a transição entre estados ferroelétrico-paraelétrico do material estudado. No entanto, não são todos os materiais ferroelétricos que apresentam transições que se manifestam por essas anomalias. No caso de materiais ferroelétricos relaxores, o pico de permissividade exhibe um máximo largo e suave, não há quebra de simetria em termos do parâmetro de ordem (polarização) e, além disso, um novo fator se mostra influente: os picos de permissividade dependem da frequência do campo elétrico externo, como ilustrado na Figura 1c). O aumento da frequência faz com que os picos se desloquem para maiores temperaturas, além de reduzir o valor máximo da constante no caso da parte real.



(a) Permissividade dielétrica em função da diferença entre a temperatura de Curie e a temperatura de medida. Elaborado pelo autor. (b) Polarização espontânea normalizada em função de T/T_0 . Elaborado pelo autor.



(c) Constante dielétrica real e imaginária em função da temperatura e da frequência do campo para um material relaxor (PLZT). Extraído de: (BOTERO, 2010)

Figura 1 – Características dielétricas e de polarização para transições de segunda ordem e dielétrica de ferroelétricos relaxores. Em a) foi utilizada uma constante de Curie arbitrária $C=3$.

Nesses sistemas, algumas das características padrões dos ferroelétricos sofrem alterações. A temperatura de transição entre estados ferro-paraelétrico não é mais a temperatura de valor máximo da permissividade, sendo esses processos agora relacionados com duas temperaturas características distintas: a temperatura de Burns T_B e a temperatura de máximo da permissividade T_m . A temperatura T_B foi introduzida por Burns-Dacol (BURNS; DACOL, 1984) ao ser observado que, para materiais com natureza relaxora, o índice de refração sofre uma quebra em relação ao compartimento linear à partir de uma certa temperatura no resfriamento. Nessa temperatura, estabeleceu-se que ocorre a formação de nanorregiões polares (NRPs), regiões de tamanhos nanométricos com polarização espontânea, importantes para a descrição do comportamento relaxor.

Os novos fenômenos observados não são abrangidos pelas teorias estabelecidas de transição de fase para ferroelétricos, as quais se sustentam sobre descompensação do centro de carga em células cristalinas. Nesse sentido, novos modelos fenomenológicos e conceituais foram propostos para o comportamento relaxor desde seu descobrimento, sem uma explicação teórica completa até recentemente. De forma geral, o ponto comum entre esses modelos é a presença de heterogeneidades químicas locais e a existência das NRPs (AHN et al., 2016). A presença de heterogeneidades químicas implica na formação de regiões com ordenamento polar, ao mesmo tempo que torna sua organização e correlação complexa, dificultando o sucesso de modelos em justificar sua formação e dinâmica. As principais propostas podem ser divididas em quatro, das quais três vão ser destacadas aqui⁴.

O modelo de transição de fase difusa, proposto por Smolenskii e adaptado por Kirillov-Isupov (SMOLENSKII; AGRANOVSKAYA, 1958)(KIRILLOV; ISUPOV, 1973) propõe que a presença do máximo difuso da permissividade dielétrica ocorre pela presença de flutuações composicionais, as quais implicam em uma distribuição de temperaturas de Curie. Essa distribuição de temperaturas de Curie leva a uma distribuição também de picos de permissividade associados com transições de fase, os quais se sobrepõem para formar o pico difuso observado. Para obter o comportamento da permissividade dielétrica observado, Isupov-Kirillov propuseram que o tamanho das nanorregiões polares depende da temperatura na forma de uma gaussiana ao redor da média das temperaturas de Curie das flutuações composicionais. O resultado permitiu prever o comportamento aproximado da constante dielétrica, ganhando destaque e reforçando a hipótese da variação do tamanho das nanorregiões com a temperatura.

Por outra abordagem, Cross (CROSS, 1987) propõe que o comportamento relaxor surge por uma influência do tamanho característico das NRPs. Inspirado na análise de

⁴ O modelo não abordado é o de campo aleatório. Ele pode fornecer explicações sobre o porquê da ocorrência de diferenças entre sistemas relaxores e ferroelétricos normais, no entanto, como o interesse específico deste trabalho são as transições entre estados relaxores, foco foi dado sobre o modelo de vidros de dipolo.

Landau-Ginzburg-Devonshire, a qual afirma que a energia necessária para a ocorrência de uma inversão de polarização (mudança no sentido de orientação) se torna da ordem da energia térmica $k_B T$ se o tamanho de cristalito for pequeno o suficiente, Cross utiliza esse raciocínio para as nanoregiões. Abaixo de um certo volume crítico das PNR, o fenômeno de ferroeletricidade não resiste à aleatorização promovida pelas energias térmicas, levando a uma polarização local não nula, porém uma polarização média nula, dado que todas as direções equivalentes se tornam igualmente prováveis. Em analogia com os superparamagnetos, esse estado em que a energia térmica anula a polarização macroscópica do material foi chamado de superparaelétrico.

A analogia com os materiais superparamagnéticos não foi a única que inspirou modelos para relaxores. A relação entre a frequência do campo elétrico externo ω nas medidas de permissividade elétrica (Figura 1c) e o valor da temperatura de máximo da permissividade T_m foi dada, inicialmente, em termos de fenômenos de ativação térmica. Esse método, bastante utilizado para relaxação dielétrica, é dado por um comportamento do tipo Arrhenius:

$$\ln(\omega) = f(1/T_m) \quad (1.6)$$

Em que f é uma função linear. A Figura 2 apresenta os pontos experimentais (círculos) e os ajustes lineares realizados utilizando a Equação 1.6, que levam a energias de ativação da ordem de 7eV, pouco razoáveis para as escalas características. No entanto, a Figura 2 apresenta também uma outra equação de ajuste, que coincide com os dados experimentais e fornece uma energia de ativação de 19meV. A equação que descreve este comportamento é a equação de Vogel-Fulcher (VIEHLAND; WUTTIG; CROSS, 1991):

$$\ln(\omega) = \ln(\omega_0) - \frac{E_A}{k_B(T_m - T_{VF})} \quad (1.7)$$

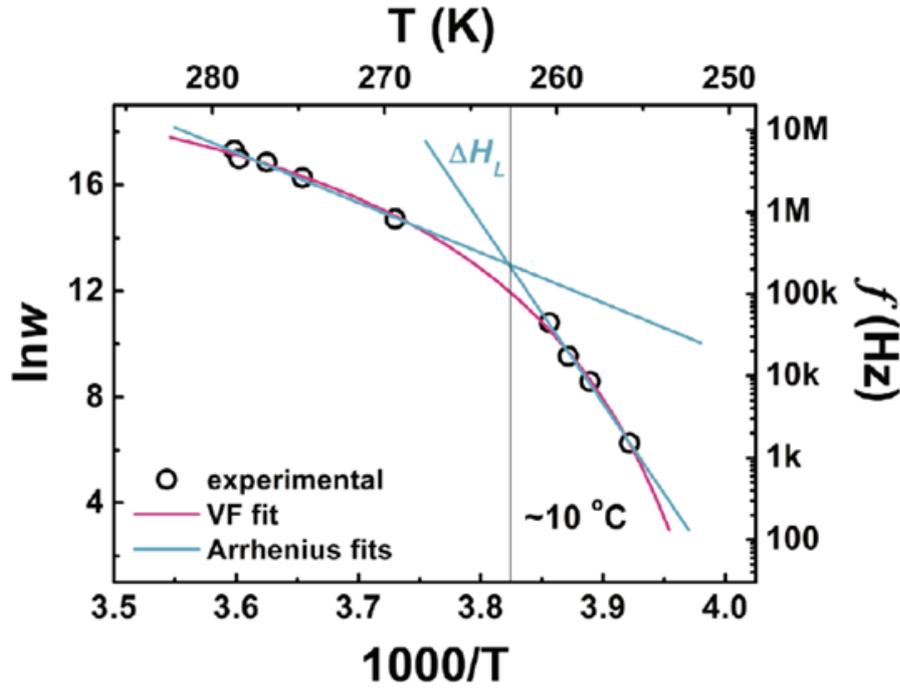


Figura 2 – Logaritmo das frequências de campo elétrico aplicado na medida de permissividade dielétrica em função do inverso da temperatura de máximo da permissividade. Os ajustes em azul representam tentativas pelo método de Arrhenius, em magenta pela equação de Vogel-Fulcher. Adaptado de: (AHN et al., 2016)

Sendo E_A a energia de ativação e T_{VF} a temperatura de Vogel-Fulcher. Essa equação é utilizada para a descrição de transições de líquidos para estados vítreos e, além disso, para a descrição da transição em materiais vidros de spin (*spin glass*). Em analogia com esses materiais, a temperatura T_{VF} , também chamada de temperatura de *freezing* T_f no contexto dos vidros de dipolo e vidros de spin, marca a temperatura em que os tempos de relaxação, dielétrica no caso dos relaxores, divergem:

$$\tau = \tau_0 \exp \left[\frac{E_A}{k_B(T - T_{VF})} \right] \quad (1.8)$$

Sendo τ os tempos de relaxação. Abaixo da T_f , no chamado estado relaxor não-ergódico, a correlação entre as nanorregiões polares se torna muito intensa, levando a uma redução na mobilidade e sensibilidade dessas regiões em termos de orientação polar e a um estado tipo vidro congelado. Esse estado tende a não responder a campos elétricos de baixa intensidade; no entanto, dado que o movimento térmico das NRPs se torna restrito, a aplicação de campos intensos pode levar a um ordenamento de longo alcance e permanente: um estado ferroelétrico normal pode ser atingido (AHN et al., 2016). Esse estado só pode ser revertido ao atingir temperaturas em que o congelamento é perdido, ou seja, acima de T_f , no estado relaxor ergódico. O estado relaxor ergódico perdura até a temperatura em que as nanorregiões polares desaparecem e o estado se torna paraelétrico, acima de

T_B . O modelo de vidro de dipolo possui diversas incompletezas, como não explicar a diferença entre um material relaxor e um material ferroelétrico normal, a presença de relaxação dielétrica com tempos muito grandes mesmo abaixo da temperatura de *freezing* e a presença de pequenos saltos discretos na curva de polarização em função do campo elétrico, por exemplo. No entanto, ele fornece uma explicação fenomenológica bastante razoável da transição de fase relaxora, permitindo justificar algumas propriedades.

As temperaturas características presentes no modelo de vidro de dipolo são importantes para classificar os sistemas relaxores. No entanto, apesar da temperatura de *freezing* poder ser obtida à partir das medidas de permissividade elétrica e a temperatura de Burns à partir de medidas de polarização, novos métodos de caracterização de transições de fase relaxoras são interessantes não somente por sua utilidade prática, mas também por permitirem investigar quais os fenômenos que ocorrem no material nas transições e quais as consequências sobre suas propriedades elétricas, estruturais e, no escopo deste trabalho, ópticas.

1.2 Técnicas Recentes de Caracterização de Transições de Fase

Em trabalhos recentes, técnicas de caracterização óptica não convencionais vem sendo empregadas na caracterização de transições estruturais e ferroelétricas, normais ou relaxoras. Especialmente, podem ser destacados aqueles em que a transmissão e a luminescência dos materiais são os dados analisados. No caso dos sistemas PMN-PT, medidas de transmissão óptica em função da temperatura e da porcentagem de titanato de chumbo (PT) forneceram informações sobre a estrutura cristalina do material, levando a um diagrama de fases baseado na energia de gap (ZHANG et al., 2013). Além disso, analisando a luminescência de defeitos estruturais e do gap dessa matriz relaxora, foram observados comportamentos anômalos, como máximos de amplitude de emissão e variações na evolução da energia da posição do pico, em temperaturas relacionadas com transições de fase ou relacionadas com o comportamento polar das NRPs, evidenciado também por dados de espalhamento Raman (ZHANG et al., 2014)(MENG et al., 1998).

Materiais ferroelétricos e relaxores quando dopados com terras-raras também passaram pela análise dessas técnicas. Em ferroelétricos normais, é possível observar variações abruptas e não lineares da amplitude de emissão dos íons dopantes nas regiões de transição de fase estrutural (LI et al., 2020), enquanto em ferroelétricos relaxores como o titanato de bário-cálcio (BCT) observa-se a presença de máximos de emissão em transições de fase quando o material se encontra em estado de pré-polarização por campo intenso (ZHANG et al., 2008). Nesse sentido, a emissão radiativa também dos terras-raras representa um parâmetro interessante para estudo de transições. Por serem métodos não destrutivos e tratarem das propriedades ópticas dos materiais, estudos da luminescência

em temperaturas de transição apresentam grande importância para a compreensão dos relaxores.

As influências de transição estrutural sobre as transições dos terras-raras são conhecidas e baseadas nas variações de simetria cristalina, implicando em alterações nas probabilidades de transição, logo nas amplitudes, e nas energias, logo nas posições dos picos. No entanto, tratando-se de transições ferroelétricas relaxoras, o comportamento quando sob efeito de campos elétricos e também de variações de temperatura não são bem definidos e demandam novas propostas e investigações nos diferentes sistemas relaxores estabelecidos na área.

1.2.1 Íons Terras-Raras e o Érbio Trivalente

Os íons terras-raras são conhecidos por suas linhas de absorção e emissão intensas e estreitas, as quais se relacionam com suas propriedades eletrônicas. Encontrados na maior parte das vezes na forma trivalente, suas configurações eletrônicas apresentam camadas 4f parcialmente preenchidas e camadas totalmente preenchidas 5s e 5p, com funções de onda de probabilidades que se estendem por distâncias maiores em relação ao núcleo quando comparadas com as primeiras. Por seus níveis 4f parcialmente preenchidos, os elétrons nessa camada são os responsáveis pelas transições que dão origem ao comportamento luminescente desses íons (VIJ; BARTOLO; COLLINS, 2006).

Considerando um íon dopante em uma rede cristalina, o hamiltoniano que descreve seu comportamento pode ser decomposto na forma:

$$H = H_L + H_{CF} + H_0 + H_{SO} \quad (1.9)$$

Sendo H_L a parcela do hamiltoniano devido à rede cristalina, H_{CF} o hamiltoniano de campo cristalino e os dois últimos termos referentes ao íon livre, H_0 devido às interações eletrostáticas (elétron-elétron/elétron-núcleo) e H_{SO} à interação spin-órbita. Pelos elétrons 5s e 5p estarem mais distantes em relação ao núcleo, é possível observar um efeito de blindagem sobre os elétrons 4f envolvidos nas transições radiativas, tornando a interação com a rede, manifestada por H_L e H_{CF} , reduzida em relação às interações do íon livre no caso dos terras-raras, implicando em um comportamento radiativo que varia pouco entre diferentes redes ou, analogamente, diferentes matrizes (POWELL, 1998).

Apesar dessa pequena variação de comportamento entre diferentes matrizes, o comportamento de transição dos íons terras-raras depende do potencial da rede e de campo cristalino. Por apresentarem transições f-f e com o comportamento característico de transições de dipolo elétrico (VLECK, 1937), as transições observadas para os terras-raras, na verdade, não deveriam ser possíveis. Os diferentes estados 4f possuem mesma paridade. Sendo o operador de dipolo elétrico ímpar, transições f-f deveriam levar a probabilidades

de transição nulas. No entanto, devido à influência dos potenciais, os estados 4f são “misturados” com os estados 5s e 5d, levando à quebra das regras de seleção de dipolo elétrico e permitindo a existência dessas transições (VIJ; BARTOLO; COLLINS, 2006).

Dentre os terras-raras, pode ser citado o elemento Érbio, de configuração eletrônica $4f^{12}5s^25p^66s^2$ (LOZYKOWSKI, 1994). Quando na forma de íons trivalentes, configuração eletrônica $4f^{11}5s^25p^6$, o Érbio possui duas transições radiativas para o estado fundamental próximo do verde na região visível do espectro, além de emissões intensas no infravermelho, próximo de 1540nm. Por se localizarem em comprimentos de onda próximos da região de mínima perda de fibras ópticas, essas emissões possuem alto interesse tecnológico (ZAVADA; ZHANG, 1995). A Figura 3 apresenta os níveis de energia dos íons trivalentes de Érbio livre. Classificados em termos do momento angular, os estados apresentados são aqueles envolvidos nas transições radiativas observadas para o íon. Nesse sentido, é utilizada uma notação espectroscópica para os estados eletrônicos, definida pelos valores de momento angular:

$${}^{2S+1}L_J \quad (1.10)$$

Em que S é o spin, L o momento angular orbital e J o momento angular total. Os valores de $2S + 1$ e de J são expressados numericamente, enquanto para L é utilizada a notação:

Tabela 1 – Números Quânticos de Momento Angular Orbital e Notação

| L | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | ... |
|-------|---|---|---|---|---|---|---|-----|
| Termo | S | P | D | F | G | H | I | ... |

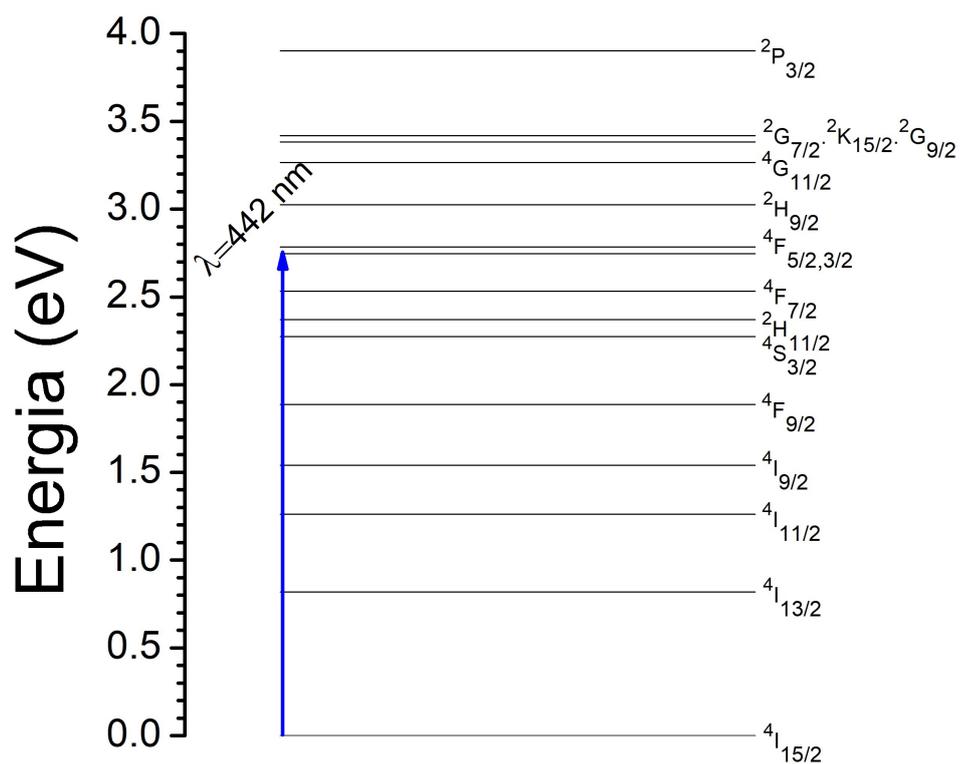


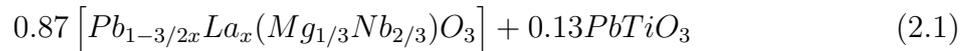
Figura 3 – Níveis de energia do íon livre de érbio trivalente. Em azul é identificada a excitação por laser utilizada neste trabalho. Adaptado de: (DEJNEKA et al., 2003)

2 Obtenção das Amostras e Características

O processo de síntese e caracterização estrutural e ferroelétrica para os sistemas PLMN-13PT foram realizados em outros períodos, por outros pesquisadores. Nesse sentido, avaliando a literatura disponível, informações de importância foram resgatadas no capítulo, de forma a compreender qual o comportamento do sistema ferroelétrico estudado.

2.1 Obtenção

As amostras estudadas neste trabalho, tanto a PLMN-13PT pura quanto a dopada com érbio trivalente, foram obtidas pelo pesquisador Dr. Fernando Andrés Londoño Badillo, sob supervisão da Profa. Dra. Ducinei Garcia. Foram sintetizados pós de PLMN-PT a partir dos precursores óxidos de magnésio, lantânio, de chumbo, de nióbio e de titânio, seguindo a fórmula nominal:



Sendo $x = 0.01$. Os sistemas niobatos (1-x)PMN-xPT possuem amplas pesquisas na literatura (SWARTZ et al., 1984) e apresentam propriedades como altos valores de constante dielétrica e altos valores de coeficientes piezoelétricos. Pela adição de íons de lantânio, é possível adequar algumas propriedades ópticas das cerâmicas ferroelétricas relaxoras PMN-PT, promovendo o aumento de sua transparência, por exemplo (BADILLO, 2010). A proporção com 13% de titanato de chumbo (PT - $PbTiO_3$) atinge propriedades ferroelétricas e dielétricas ótimas em comparação com outras concentrações de PT, além de apresentar os maiores valores de transmitância (BADILLO, 2010)(UCHINO, 1986). Nesse sentido, o sistema niobato com essa estequiometria se mostra interessante por permitir o acoplamento entre propriedades, por sua transparência, altos coeficientes ferro/dielétricos e possibilidade de dopagem. Os protocolos de síntese dos pós foram baseados no método columbita, de dupla calcinação (SWARTZ et al., 1984). Óxidos precursores de nióbio e de magnésio, Nb_2O_5 e MgO , foram pesados nas proporções 1:1 e misturados durante 4 horas em moinho de bolas utilizando álcool isopropílico como meio líquido. Após a secagem da mistura, foi realizada calcinação (reação termoquímica dos componentes) a 1100 °C durante 4 horas (BADILLO, 2010). O produto desse processo inicial foi pó da fase columbita $MgNb_2O_6$. Em um segundo estágio de calcinação, a mistura dos pós obtidos na primeira etapa e dos óxidos de PbO , La_2O_3 e TiO_2 (nas proporções da Equação 2.1) foi realizada a 900°C/4h, gerando os pós de PLMN-13PT.

Aos pós de PLMN-13PT, foi adicionado o óxido de érbio, Er_2O_3 , na proporção

de 1% em peso. A mistura foi realizada em um moinho de bolas em meio aquoso, sendo posteriormente seca, recalcinada e moída novamente. Pelo método de prensagem uniaxial à quente efetuado sob pressão máximo de 6.2 MPa em uma prensa uniaxial Thermal Technology HP22-0614-SC, foram obtidas corpos cerâmicos altamente densos. Foram usadas rampas de temperatura, com máximo de 1260 °C durante 4 horas e atmosfera de oxigênio durante o procedimento (BADILLO, 2010). As características estruturais das amostras atestam sua qualidade cristalina e confirmam a obtenção do sistema niobato.

2.2 Propriedades Estruturais

Algumas das propriedades estruturais que podem confirmar a qualidade cristalina do material e sua obtenção são as medidas de difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e também medidas de densidade aparente pelo método de Arquimedes. Os difratogramas de raios-X (DRX) para as amostras PLMN-13PT e PLMN-13PT:Er em temperatura ambiente indicaram a formação de uma fase majoritária perovskita com simetria pseudo-cúbica (romboédrica) (Figura 4)(LONDOÑO et al., 2021). A ilustração da perovskita ABO_3 na simetria cúbica inclui os elementos que podem ocupar cada posição na forma iônica, dando origem às flutuações composicionais características das perovskitas complexas e dos materiais relaxores; o deslocamento do pico relacionado com o plano (111) na DRX para a amostra dopada indica que os íons trivalentes de érbio podem estar substituindo íons de chumbo (Pb^{2+}) ou lantânio (La^{3+}), logo no sítio A. Além da majoritária, é possível observar uma fase pirocloro ($Pb_{1.83}(Mg_{0.29}Nb_{1.71})O_{6.39}$), indicada pelas setas na Figura 4, com percentual 6% em comparação com a fase perovskita no caso da amostra dopada. A formação dessa segunda fase ocorre pela inserção de lantânio trivalente na rede, porém o processo de prensa à quente garante a minimização de seu percentual (LONDOÑO et al., 2021).

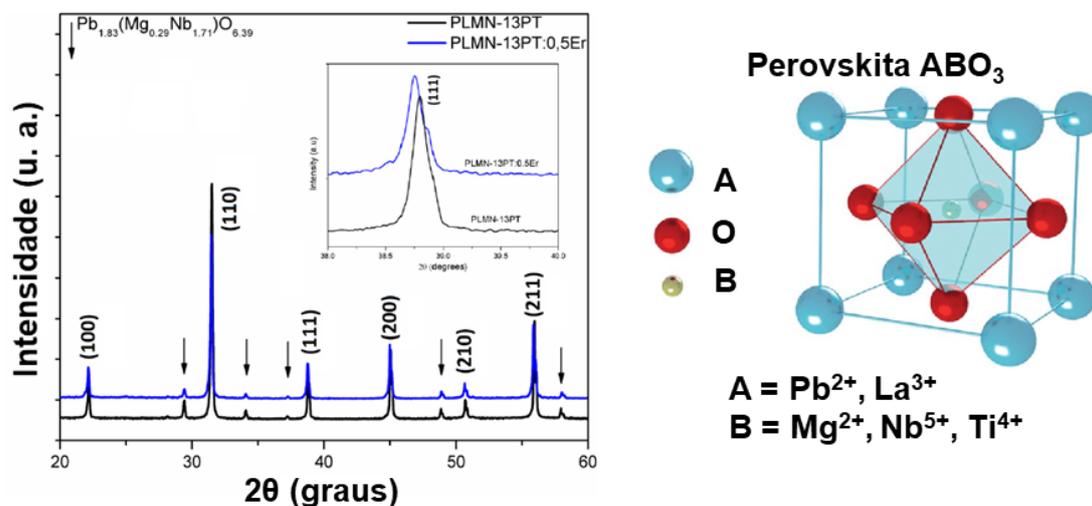


Figura 4 – Difração de raios-X para os pós calcinados das amostras PLMN-13PT e PLMN-13PT:Er, com 0.5% em peso de érbio medidas em trabalhos anteriores. Os picos foram indexados usando como referência uma perovskita de simetria pseudocúbica, incluindo uma ilustração da estrutura perovskita com simetria cúbica e os possíveis arranjos de elementos que compõem os íons A e B. Adaptado de: (LONDOÑO et al., 2021)(CHEN et al., 2018)

Pelo método de Arquimedes, foram obtidos os valores de densidade aparente, em que a comparação entre o peso do corpo quando imerso em ar e imerso em água permite determinar sua densidade. Ao comparar esse valor com o esperado de acordo com os parâmetros de rede da célula obtidos pelo método Rietveld, chamada de densidade teórica, foram determinadas as densidades relativas dos materiais, fornecendo informações sobre a presença de porosidades. Os valores encontrados foram de 99.0% para o sistema PLMN-13PT e 99.4% para o sistema dopado com érbio, implicando na baixa incidência de poros. De fato, a ausência de porosidades é atestada pelas medidas de fratura por microscopia eletrônica de varredura (LONDOÑO et al., 2021), que indicou também tamanho de grão médio da ordem de $3\mu\text{m}$ para a amostra PLMN-13PT (BADILLO, 2010). Esses valores atestam a alta qualidade dielétrica e óptica das amostras, dado que o valor da constante dielétrica efetiva pode ser reduzido pela presença de regiões em que não há material (poros) (GERSON; MARSHALL, 1959) e que o espalhamento por poros é uma das maiores contribuições para o espalhamento de radiação em materiais policristalinos, em conjunto com espalhamentos em interfaces de fases e superfície da amostra (PEELEN; METSELAAR, 1974).

2.3 Caracterização Ferroelétrica e Dielétrica

Medidas de histerese ferroelétrica em temperatura ambiente para as amostras PLMN-13PT encontraram valores de campo coercitivo da ordem de 800 V/cm, polarização remanescente de $4.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ e polarização de saturação de $23.3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, apresentando campo coercitivo relativamente baixo e polarização de saturação relativamente alta, os quais superam os valores encontrados para sistemas zirconato titanato de chumbo dopado com lantânio (PLZT) análogos (BOTERO, 2010). As medidas de permissividade apresentaram um comportamento relaxor característico, com dispersão em termos da frequência do pico observado como função da temperatura. O valor da permissividade real máxima na frequência de 1kHz foi de 16404 para a amostra PLMN-13PT, pelo menos três vezes maior que os valores típicos encontrados para o ferroelétrico normal titanato de bário (YUSOFF et al., 2020)(ISMAIL et al., 2017).

Além disso, foram realizadas medidas eletro-ópticas da amostra pura PLMN-13PT pelo método Senarmont, visando identificar possíveis transições de estado polar, marcadas pelas temperaturas características como a de transição entre estados não-ergódico - ergódico (temperatura de *freezing*) e aquela em que as nanoregiões polares desaparecem (temperatura de Burns). Ambas as temperaturas são de grande importância para o estudo realizado neste trabalho, dado que os efeitos dessas na fotoluminescência são pouco conhecidos e seus valores permitem identificar se há correlação entre possíveis anomalias e o comportamento relaxor. Pelo método Senarmont, a birrefringência induzida por campo elétrico externo oscilante foi medida em função da temperatura para a amostra pré-polarizada (*poled*), levando em conta para análise dos resultados apenas contribuições lineares e quadráticas, correspondentes ao efeito Pockels e Kerr, respectivamente (MILTON et al., 2015). Uma anomalia no comportamento da birrefringência Kerr pode ser observado na transição entre o estado ferroelétrico ergódico e não-ergódico, indicando a temperatura de *freezing*. A anomalia, que consiste no máximo da variação da birrefringência Kerr, ocorre em 270 K, revelando a temperatura de transição polar do material. A temperatura de Burns foi também obtida pelo método, indicando um valor de aproximadamente 550 K, na qual os valores da birrefringência se tornam aproximadamente constantes. Por outro lado, analisando a curva de susceptibilidade dielétrica, o valor obtido foi de 465 K (MILTON et al., 2015). Nesse sentido, foram investigados ambos os valores deste trabalho. Essas informações influenciaram o sistema utilizado para as medidas de fotoluminescência, dado que incluem as temperaturas de interesse e permitem compreender como o material está sendo influenciado.

3 Procedimento Experimental e Metodologia

Em conjunto com a análise da literatura sobre o sistema ferroelétrico, as técnicas utilizadas pelo autor para caracterizar a amostra PLMN-13PT:Er foram a transmitância e, com maior foco, a fotoluminescência dependente da temperatura e com condições distintas de campo elétrico. Neste capítulo ambos os procedimentos serão apresentados, destacando quais os parâmetros e formatos de estudo.

3.1 Transmitância e Absorbância

Ao incidir radiação sobre um material, parte dela pode ser absorvida, transmitida ou refletida. Em cerâmicas transparentes como as estudadas aqui, que possuem alta densidade (Seção 2.2), baixa presença de defeitos, grãos uniformes e polimento óptico, os processos de reflexão nas interfaces e interna no material podem ser considerados coadjuvantes em comparação com a absorção e transmissão, de forma que pode-se admitir que a radiação não absorvida é transmitida. Com essa hipótese é possível, controlando o comprimento de onda e monitorando a intensidade da radiação incidida, determinar quais comprimentos de onda são mais propensos a serem transmitidos ou absorvidos pelo material.

Um equipamento que pode funcionar por esse princípio é o espectrofotômetro, que consiste de forma geral de uma fonte policromática, monocromador, divisor de feixe, detectores como diodos ou fotomultiplicadoras e espaços para a amostra e a referência (GAUGLITZ; DINH, 2003). Neste trabalho foi utilizado um espectrofotômetro Shimadzu UV-VIS UV-2600 operando em temperatura ambiente e na faixa entre 220nm-1400nm. A Figura 5 ilustra o sistema, no qual a fonte de luz emite um feixe que passa pelo monocromador, garantindo a definição do comprimento de onda. Após isso, o feixe é dividido em dois caminhos ópticos por um divisor, passando um deles pela amostra e outro deles pela referência, sendo coletados pelo detector. Através da diferença entre o feixe que passa pela amostra e o feixe que passa pela referência, é possível determinar quanto da radiação foi absorvido e quanto foi transmitido.

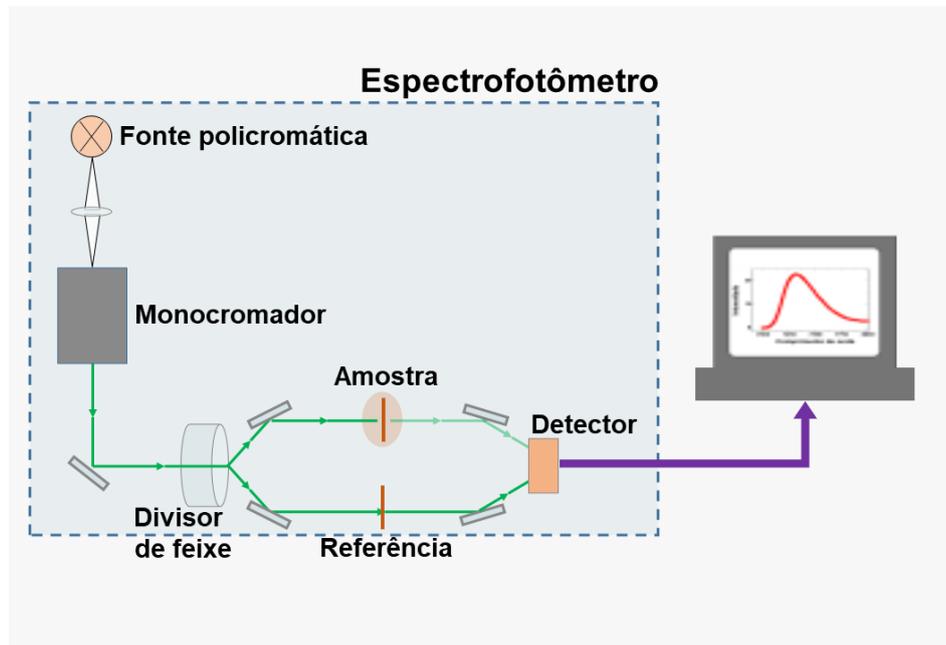


Figura 5 – Ilustração de um espectrofotômetro genérico, incluindo a geração de radiação policromática, o monocromador, a divisão de feixe e por fim a detecção dos dois feixes. Elaborado pelo autor.

Foram realizadas medidas de transmitância utilizando o espectrômetro, utilizadas para determinar a absorvância pela equação (UNIVERSITY, NI):

$$A = \log \left(\frac{100}{T\%} \right) = 2 - \log(T\%) \quad (3.1)$$

A qual leva em conta a consideração de que toda radiação não absorvida é transmitida, sendo A a absorvância e $T\%$ a transmitância percentual. Foram analisados os valores de transmitância e absorvância, visando compreender as propriedades da matriz ferroelétrica e dos íons de érbio trivalente, estudando possíveis absorções localizadas em comprimentos de onda específicos no caso do terra-rara e a absorção contínua no caso da matriz dielétrica. Para evidenciar os picos de absorção, foi extraída a contribuição da matriz para a absorção pela subtração de uma linha de base.

3.2 Fotoluminescência Dependente da Temperatura e de Campo Elétrico

Quando radiação incide sobre um material, este pode absorvê-la e, dependendo da energia de excitação e das propriedades do material, emití-la também na forma de radiação, com energia muitas vezes menor do que a inicial. À radiação emitida é dado o nome de fotoluminescência (PL).

As propriedades luminescentes dos materiais dependem intensamente de suas características estruturais, polares e também da natureza do mecanismo óptico de origem. Uma classificação conveniente do mecanismo (VIJ; BARTOLO; COLLINS, 2006) pode ser dada em termos dos estados e das funções de onda eletrônicas, dividindo em dois grupos principais: delocalizados e localizados. O primeiro se refere aos estados espalhados por um sólido como um todo, como as transições entre bandas. De outra forma, os estados localizados estão relacionados com centros opticamente ativos, como, por exemplo, os íons terras-raras. Para estudar a luminescência originada por centros localizados é interessante utilizar energias de excitação específicas e ressonantes com determinado estado dos íons analisados. Neste trabalho, o estudo das características luminescentes dos íons de érbio foi realizado com excitação de potência da ordem de 25mW e de comprimento de onda 442nm, uma linha do laser He-Cd, ressonante com o estado de energia ${}^2G_{7/2}, {}^2G_{9/2}$. Para a coleta dos dados de luminescência, foi utilizado um espectrômetro Andor Solis e uma fotomultiplicadora S-20, com a conexão com o computador feita utilizando um arduíno Mega 2560 e interface por *LabView*. Na Figura 6 pode ser observada uma ilustração do sistema. No sistema de PL utilizado, o feixe de laser passa por um conjunto de espelhos e divisor de feixe, incidindo sobre a amostra focado por uma lente de foco de 50mm. A luminescência passa pela mesma lente em conjunto com parte do laser, que é separado antes da entrada do espectrômetro por um filtro. A região de coleta foi entre 500 nm - 600 nm.

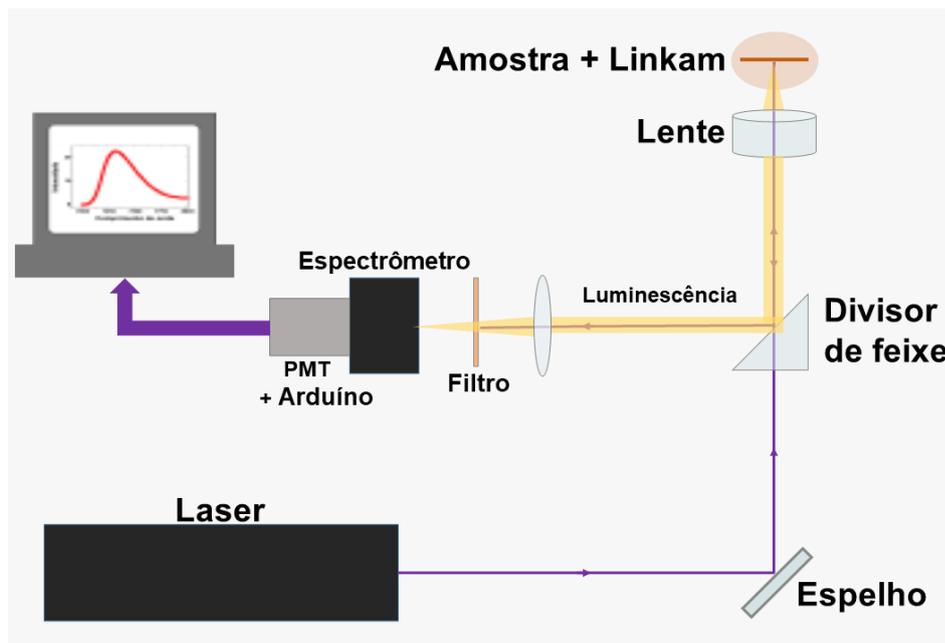


Figura 6 – Esquema do sistema de fotoluminescência utilizado para a coleta de dados. Radiação de 442nm é emitida pelo laser, passando por um conjunto de espelhos sumarizado pelo espelho na figura. Um divisor de feixe leva a radiação para uma lente de foco 50mm, incidindo sobre a amostra localizada no sistema Linkam. A luminescência da amostra, em conjunto com parte da radiação proveniente do laser que reflete na janela do estágio, é levada para uma lente, passando por um filtro que impede a transmissão da radiação do laser. Em conjunto, o espectrômetro, a fotomultiplicadora (PMT) e o arduíno fazem a coleta e o contato com o computador. Elaborado pelo autor.

Os parâmetros considerados de importância para os estudos conduzidos foram a temperatura e o campo elétrico DC, que influem sobre o estado polar da matriz ferroelétrica relaxora. Nesse sentido, o estágio Linkam THMS600 foi escolhido por permitir o controle da temperatura em uma faixa ampla que vai desde o nitrogênio líquido (aproximadamente 80 K) até temperaturas da faixa de 800 K, abrangendo diferentes temperaturas características da matriz, e também possibilitar a aplicação de campo diretamente sobre a amostra, utilizando contatos feitos com tinta prata com processo de cura em 590 °C (863 K). O controle do estágio permite precisão de temperatura menores que 1 Kelvin, preciso o suficiente para as escalas utilizadas. Acima da temperatura ambiente, uma bomba d'água foi utilizada para resfriamento do estágio, evitando oscilações da temperatura nos arredores; além disso, uma bomba mecânica de vácuo foi acoplada ao sistema, evitando condensação de água no interior e no exterior da janela óptica. Para aplicação de tensão foi utilizada uma fonte Trek 610E, com tensão aplicada máxima de 150 V, representando um campo da ordem de 530 V/cm, cerca de 66% do campo coercitivo da amostra PLMN-13PT. Seis condições de campo distintas foram escolhidas, divididas em um grupo de quatro condições envolvendo a dependência térmica explicitamente e um grupo de duas condições com

aplicação de campo *in-situ* envolvendo a dependência térmica implicitamente:

Condições dependentes da temperatura

- **Campo nulo:** partindo da temperatura ambiente e com a amostra despolarizada (acima da temperatura de Burns, que delimita o intervalo de temperaturas em que as regiões com polarização local passam a se formar no resfriamento), foi realizado o resfriamento até o mínimo de temperatura disponível, por volta de 80 K e foram coletadas medidas de fotoluminescência. Esse procedimento permite identificar anomalias e comportamentos divergentes entre as diferentes fases polares do material, sem a influência de campo elétrico externo;
- **Pré-polarização (*Poled*):** foi realizada a aplicação de campo elétrico dado por uma tensão de 150 V (campo da ordem de 530 V/cm) em temperatura ambiente, resfriando a amostra com campo constante até o mínimo de temperatura. Após a estabilização da temperatura, o campo foi removido e foi realizado um curto circuito durante 10 minutos na amostra com a intenção de remover cargas internas que possam ter se formado pelo processo. Os dados foram coletados no aquecimento, nas mesmas condições que o caso de campo nulo. Em conjunto com os dados coletados para campo nulo, esse procedimento identifica efeitos de *poling* nas emissões, o qual pode se manifestar pela organização das NRPs e pelo aumento da correlação promovido pela influência do campo. A escolha de coletar dados de luminescência com o aumento da temperatura se dá pela possibilidade de observação de como os efeitos se reduzem ou se alteram com a perda do estado de congelamento, em seguida com a redução dos comprimentos característicos e posterior desaparecimento das NRPs;
- **Zero Field Cooled (ZFC):** a amostra foi resfriada até o mínimo de temperatura em aproximadamente 80 K, então foi realizada a aplicação de campo (da ordem de 530 V/cm) durante 10 minutos e coletados os espectros de fotoluminescência durante o aquecimento, mantendo sempre o campo aplicado constante. Esse procedimento foi inspirado pelas medidas em magnetismo, em que o campo é aplicado durante o processo de aquecimento visando realçar diferenças entre estados paramagnético e ferromagnético. Em contraponto à condição *poled*, essa apresenta um campo *in-situ*, realçando efeitos de ordenamento com o aumento da temperatura;
- **Field Cooled (FC):** foi aplicado um campo elétrico constante da ordem de 530 V/cm em temperatura ambiente durante 20 minutos; em seguida, foi realizado o resfriamento da amostra ainda com o campo elétrico aplicado até o mínimo de temperatura, aguardando mais 10 minutos com a temperatura constante. Por fim, foi realizada a coleta de dados no aquecimento com aplicação do mesmo valor de campo *in-situ* durante todo o processo. Novamente em analogia com o caso

ferromagnético, essa condição faz a composição de campos de pré-polarização e *in-situ*, permitindo compreender como esses dois efeitos se relacionam e quais suas influências em conjunto.

Condições dependentes do campo

- **Campo elétrico *in-situ* em temperatura constante:** foram escolhidas 3 temperaturas de interesse, abrangendo três estados polares da matriz: relaxor não-ergódico em 80 K, próximo da região relaxora ergódica em 280 K e na região paraelétrica em 423 K. Entre cada temperatura foi realizado o aquecimento da amostra até acima de 423 K para despolarização, evitando que o procedimento em uma medida afetasse a seguinte. Com a intenção de avaliar possíveis efeitos de orientação das nanoregiões polares pelo campo aplicado, foram coletados espectros de fotoluminescência com aumento do campo elétrico aplicado em passos de 30 V, entre 0 e 150 V;
- **Condição de histerese:** foi realizada a pré-polarização da amostra resfriando-a partindo da temperatura ambiente com campo aplicado da ordem de 530 V/cm até 80 K, realizando um curto circuito por 10 minutos. Após o curto, a amostra foi aquecida até uma temperatura próxima da temperatura de transição entre os estados ergódico e não-ergódico, na qual foi aplicado um campo de polarização inversa ao da polarização, com o objetivo de verificar se é possível observar alterações na emissão de radiação pela reorientação dos dipolos elétricos. Foram usados 7 valores de campo com tensão equivalente entre 0 V e 150 V.

A análise do comportamento se deu inicialmente de forma qualitativa, estudando as posições em energia das emissões e sua evolução dependendo das condições de temperatura e campo, e em seguida quantitativa, quantificando a amplitude das emissões e o centro delas ajustando cada uma por gaussianas na forma:

$$y = y_0 + \frac{A}{\omega\sqrt{\frac{\pi}{2}}} \exp\left[-2\frac{(x - x_c)^2}{\omega^2}\right] \quad (3.2)$$

Sendo A a área, y_0 a linha de base, x_c o centro da emissão e ω a largura. Um dos parâmetros calculados para esse ajuste e chamado de amplitude no trabalho é calculado pela relação:

$$H = \frac{A}{\omega\sqrt{\frac{\pi}{2}}} \quad (3.3)$$

Os valores obtidos para os ajustes da amplitude e do centro da emissão foram estudados como função da temperatura variando a condição de campo elétrico. Na Figura 7 um fluxograma com idealizados e as medidas conduzidas dentro deles.

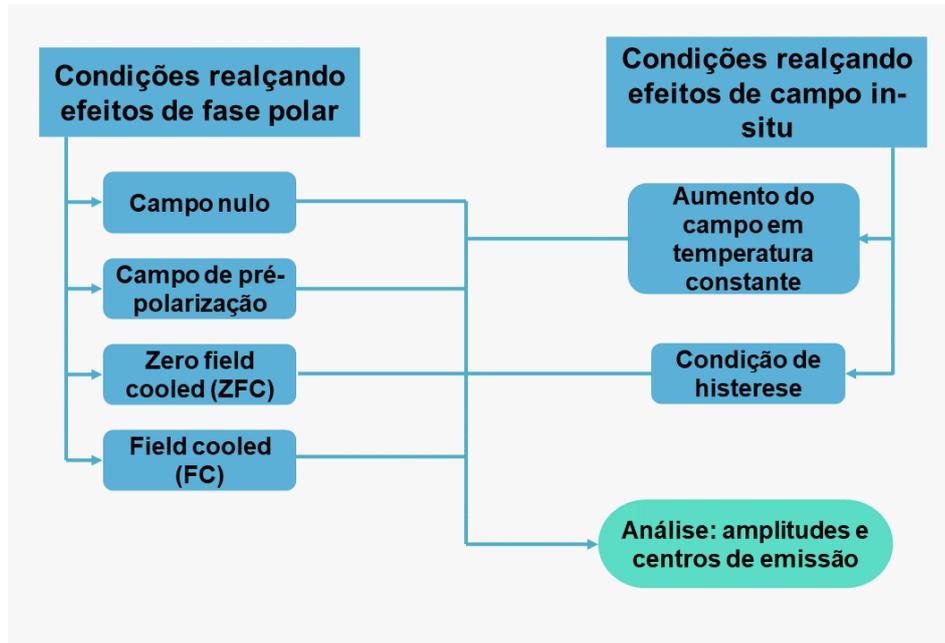


Figura 7 – Fluxograma indicando as condições de campo medidas divididas em dois grupos: um deles realçando os efeitos da transições de fase polar e o outro efeitos da aplicação de campo sobre as transições eletrônicas. À partir das medidas, foi realizada a análise das amplitudes e centros das emissões qualitativamente e quantitativamente, por meio de ajustes por gaussianas. Elaborado pelo autor.

4 Resultados e Discussão

4.1 Transmitância e Absorbância

As medidas de transmitância (a) e absorbância calculada (b) das amostras PLMN-13PT pura e dopada com érbio em 1% do peso são apresentadas na Figura 8, em conjunto com os picos de absorção da amostra dopada após a subtração do comportamento da matriz (c) e os estados eletrônicos do érbio trivalente (d). O aumento no ruído das medidas na faixa de comprimento de onda entre 850-1400nm corresponde à mudança de detector, que passa de uma fotomultiplicadora entre 220-850nm para um fotodetector de InGaAs. É possível observar um comportamento comum entre as duas amostras, que se relaciona com a matriz PLMN-13PT. Esse comportamento reflete a transparência na região visível e no infravermelho próximo do espectro, apresentando valores de até 60% de transmitância na transição entre as regiões. Para valores de comprimento de onda menores que 400nm, observa-se que a absorbância (Figura 8b) atinge valor máximo e fixo. Pode-se justificar esse máximo pela absorção de fótons em transições entre bandas, o que implica que a energia de gap do material é da ordem ou maior que 3eV, indicando que de fato a energia de excitação nas medidas de fotoluminescência (2.80eV) é menor que o gap do material.

Para comprimentos de onda maiores que 400nm, região em que a matriz não absorve quase toda a radiação incidente, é possível observar pequenos e bem definidos vales na transmitância ou picos na absorbância para a amostra dopada, relacionados com transições de estados localizados. Subtraindo o comportamento da matriz, como na Figura 8c, é possível analisar os comprimentos de onda e energias em que essas absorções estão localizadas. Comparando as energias com as energias de transição entre níveis do érbio partindo do estado fundamental (Figura 8d, foi possível indexar as transições e atestar a presença de érbio trivalente na amostra. As setas indicam as absorções observadas. Também, nota-se que a energia de excitação do laser utilizado na fotoluminescência é ressonante com a transição eletrônica ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{5/2}$.

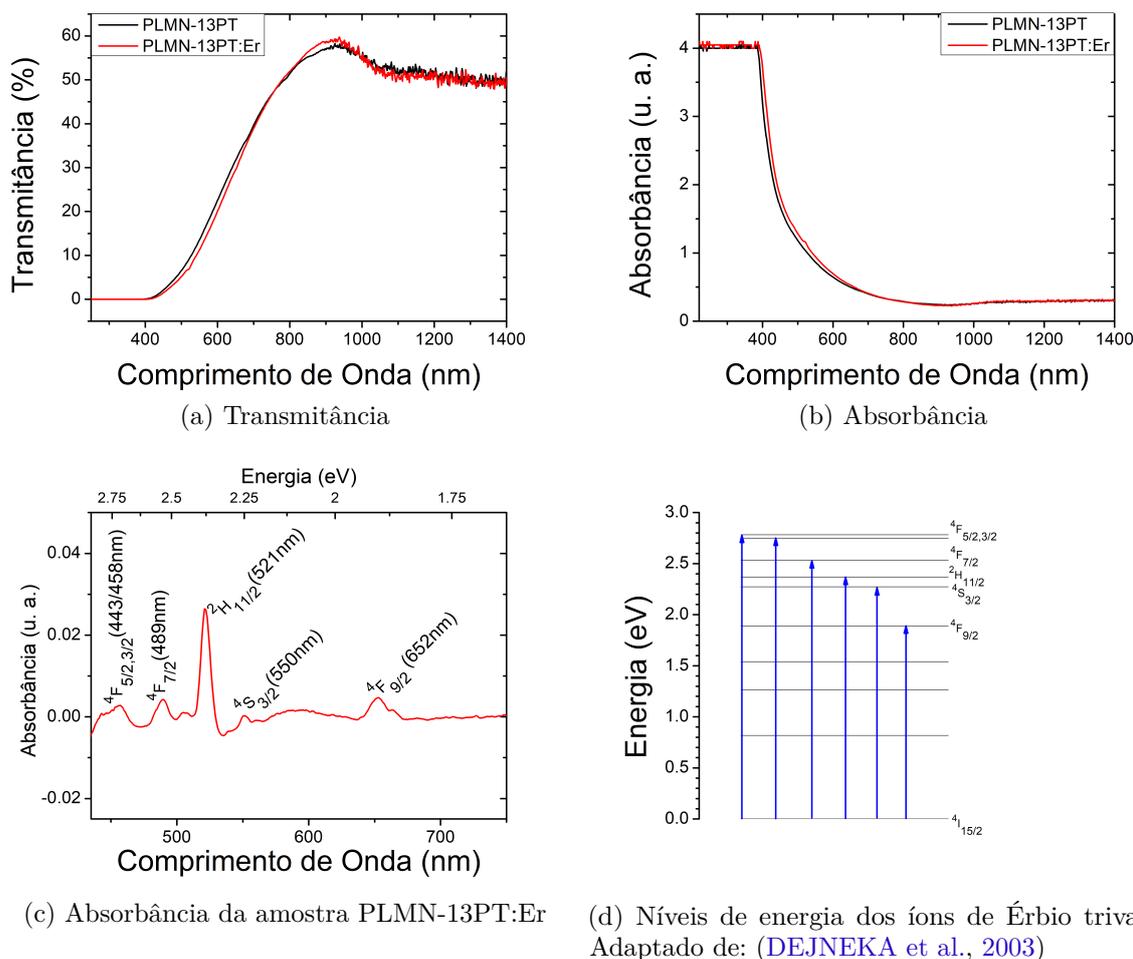


Figura 8 – Medidas de transmitância e absorbância calculada para as amostras PLMN-13PT pura e dopada com érbio em conjunto com os estados eletrônicos dos íons trivalentes. Em (c) é evidenciado o comportamento após subtração do comportamento característico da matriz.

4.2 Fotoluminescência

As medidas de fotoluminescência foram divididas em três grupos e ordenadas na forma: fotoluminescência em função da temperatura, fotoluminescência em função do campo e por fim fotoluminescência em função da temperatura para diferentes condições de campo. Na primeira subseção o comportamento geral das transições eletrônicas observadas será definido, seguindo com a caracterização em função da temperatura. Na seguinte, o papel do campo *in-situ*, sem dependência explícita com a temperatura, será estudado. Para finalizar, aspectos das condições de campo elétrico serão discutidos, comparando com as subseções anteriores.

4.2.1 Fotoluminescência em Função da Temperatura

O estudo das emissões dos íons trivalente de érbio se deu na região que abrange transições para o estado fundamental com emissão no espectro visível, entre 500-600nm, em que a fotomultiplicadora utilizada como detector possui alta eficiência. Os espectros foram analisados entre 80 K e 700 K, em passos de 10 K entre o mínimo e a temperatura ambiente e em passos de 20 K acima dela. O comportamento qualitativo dos espectros em função da temperatura são apresentados na Figura 9. Foram identificados seis picos de emissão, agrupados em pares com diferenças de 20meV para as duas menores e as duas maiores energias e de 10meV para as intermediárias:

- Grupo 1 (L= 0, estado S):
 - ◊ 2.21eV - 2.23eV
 - ◊ 2.25eV - 2.26eV
- Grupo 2 (L= 6, estado H):
 - ◊ 2.32eV - 2.34eV

As emissões no grupo 1 são mais intensas em baixas temperaturas, enquanto as do grupo 2 são mais intensas em altas temperaturas. Observa-se a redução das intensidades das emissões do grupo 1 e o aumento das intensidades das emissões do grupo 2 com o aumento da temperatura, ocorrendo uma inversão de intensidades em 340 K; após essa temperatura, as emissões do grupo 2 se tornam predominantes. Emissões dessa mesma natureza são observadas em outros sistemas dopados com érbio e que apresentam simetria tetragonal, como o titanato de bário (BaTiO_3) (LI et al., 2020), devido ao campo cristalino da rede, ocasionando o efeito Stark. Pela análise dos diagramas de energia dos íons livres de Er^{3+} , é possível associar as quatro emissões no grupo 1 e as duas no grupo 2 com duas transições radiativas possíveis observadas nessa região: $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ e $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, respectivamente. Com o aumento da temperatura é possível observar a redução da separação entre as emissões, se agrupando em 2.24eV no caso do grupo 1 e em 2.33eV no caso do grupo 2, valores que se aproximam dos observados para as energias de transição do érbio livre em 2.27eV e 2.37eV.

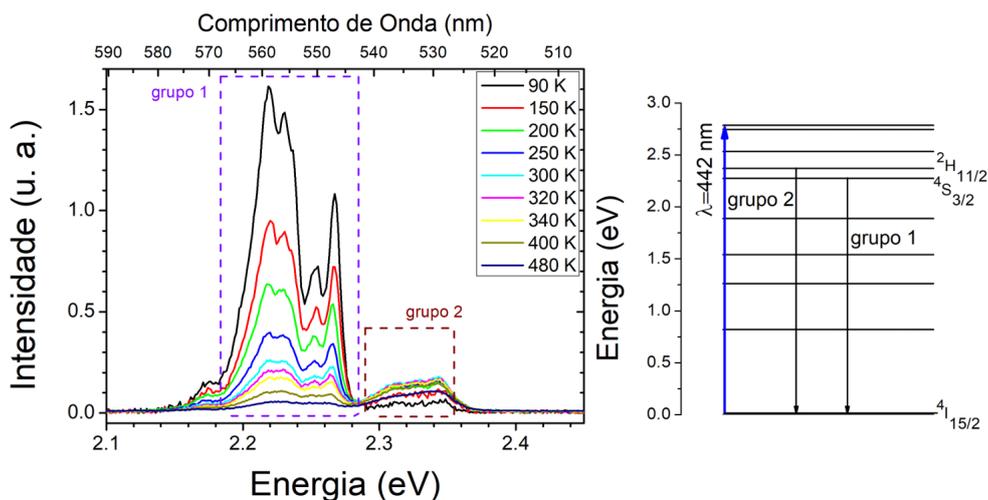


Figura 9 – Espectros de fotoluminescência para diferentes temperaturas na condição de campo nulo. São identificados os grupos de emissão grupo 1 e grupo 2, destacados no diagrama de níveis de energia do íon Er^{3+} , em conjunto com a energia de excitação correspondente ao laser.

Para estabelecer de forma precisa a evolução do comportamento radiativo com a temperatura na condição de campo nulo, as amplitudes e centros dos picos foram determinados à partir do ajuste pela gaussiana indicada na Equação 3.2. A Figura 10 apresenta os comportamentos das amplitudes em função da temperatura para as duas emissões de menor energia a), para as duas emissões de maior energia b), o comportamento em função do inverso da energia térmica c) e, por fim, a derivada segunda da evolução da amplitude em função da temperatura para as emissões de menor energia em d), por ser essa última um parâmetro possível para o estudo do comportamento de PL em função da temperatura, na análise de transições de fase estrutural e ferroelétrica. Em (LI et al., 2020), os autores encontram uma região em que as segundas derivadas das amplitudes de transição apresentam um pico, indicando a variação em relação ao comportamento linear e a transição de fase estrutural/ferroelétrica normal de titanato de bário dopado com érbio trivalente e lítio, passando de uma fase tetragonal para uma cúbica. No presente trabalho, a segunda derivada foi utilizada como forma de compreender as regiões em que o comportamento pode ser considerado linear ou não e em que sentido elas se relacionam com as regiões dos diferentes comportamentos relaxores. Quatro das seis emissões observadas foram apresentadas, duas representando o grupo 1, que possuem comportamentos análogos aos das não apresentadas, e duas do grupo 2.

Para as emissões do grupo 1 (Figura 10a) observa-se uma evolução suave de decaimento em função da temperatura, semelhante à observada para as emissões dos íons de érbio trivalente em semicondutores do tipo III-V (ZAVADA; ZHANG, 1995), ou, em

função de $1/k_B T^1$ (Figura 10c), uma evolução que se aproxima do comportamento de Arrhenius pela presença de canais não-radiativos. Na Figura 10d) é possível notar que a derivada segunda decai com saltos até o valor nulo, atingido em uma região próxima à temperatura de congelamento das nanoregiões polares para a amostra pura PLMN-13PT em 270 K (MILTON et al., 2015), a qual marca a mudança na correlação e no comportamento de relaxação das NRPs. Nesse sentido, pode-se dizer que a evolução das amplitudes à partir da temperatura de *freezing* assume um comportamento linear, indicando uma correlação entre o comportamento radiativo das transições de menor energia e a transição de fase polar.

De outro modo, para as emissões do grupo 2 (2.32eV-2.34eV) pode ser observado um comportamento distinto, com o aumento da amplitude até um máximo em 280 K para ambas, região próxima à temperatura de transição de estado polar, decaindo suavemente após esse ponto, sendo possível novamente correlacionar o comportamento com a temperatura característica. No estudo da evolução de emissões de amostras ferroelétricas normais ou relaxoras, são possíveis diferentes comportamentos próximo às regiões de transição, em geral estruturais. No caso da transição tetragonal-cúbica do ferroelétrico normal BT:Er/Li (LI et al., 2020), ela se manifesta por uma variação no coeficiente angular que caracteriza a queda da amplitude na região de transição; no caso de sistemas relaxores PMN-PT estudados analisando as emissões de níveis de defeitos e de gap da matriz (ZHANG et al., 2014), uma mudança na tendência de queda, passando para uma tendência de aumento, pode ser observada na transição romboédrica-tetragonal, passando por uma fase intermediária monoclínica; também, por outro lado, em sistemas relaxores titanato de bário e cálcio dopados com praseodímio (BCT:Pr) (ZHANG et al., 2008), o comportamento das emissões do íon terra-rara próximo à transição de fase estrutural, quando sob efeito de polarização por campo elétrico intenso (25 kV/cm), apresenta um máximo largo, assim como observado para o sistema aqui estudado. Nesse sentido, o máximo observado sem efeitos de campo externo pode estar relacionado com transições na fase estrutural da matriz ferroelétrica, que alteram o campo cristalino e variam o comportamento dos íons de érbio trivalente. No entanto, analisando o diagrama de fases para o sistema niobato $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ ($\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$), para a região em que a concentração de PT é da ordem de 13%, a transição de fase de uma estrutura pseudo-cúbica (romboédrica) para uma cúbica deve ocorrer em temperaturas por volta de 60 °C, ou seja, por volta de 330 K (SHROUT et al., 1990). Nesse sentido, a hipótese de uma transição estrutural na região de máximo e de mudança de comportamento da segunda derivada para as duas emissões de maior energia e para as duas de menor parece pouco provável. Ainda assim, existe a possibilidade da ocorrência da inversão de intensidades em 340 K estar relacionada com a transição entre duas simetrias distintas, sendo as transições de menor energia mais prováveis na região menos simétrica (pseudocúbica) e as de maior energia na região com

¹ k_B é a constante de Boltzmann

maior simetria (cúbica). O uso do diagrama de fases da estrutura PMN-PT possui respaldo pela baixa concentração de lantânio, da ordem de 1%.

Com o intuito de verificar se o processo de congelamento das nanorregiões polares, que de fato apresenta correlação com os comportamentos anômalos em 280 K, influencia o comportamento radiativo, diferentes condições de campo elétrico foram empregadas, ressaltando efeitos de estado polar da matriz relaxora.

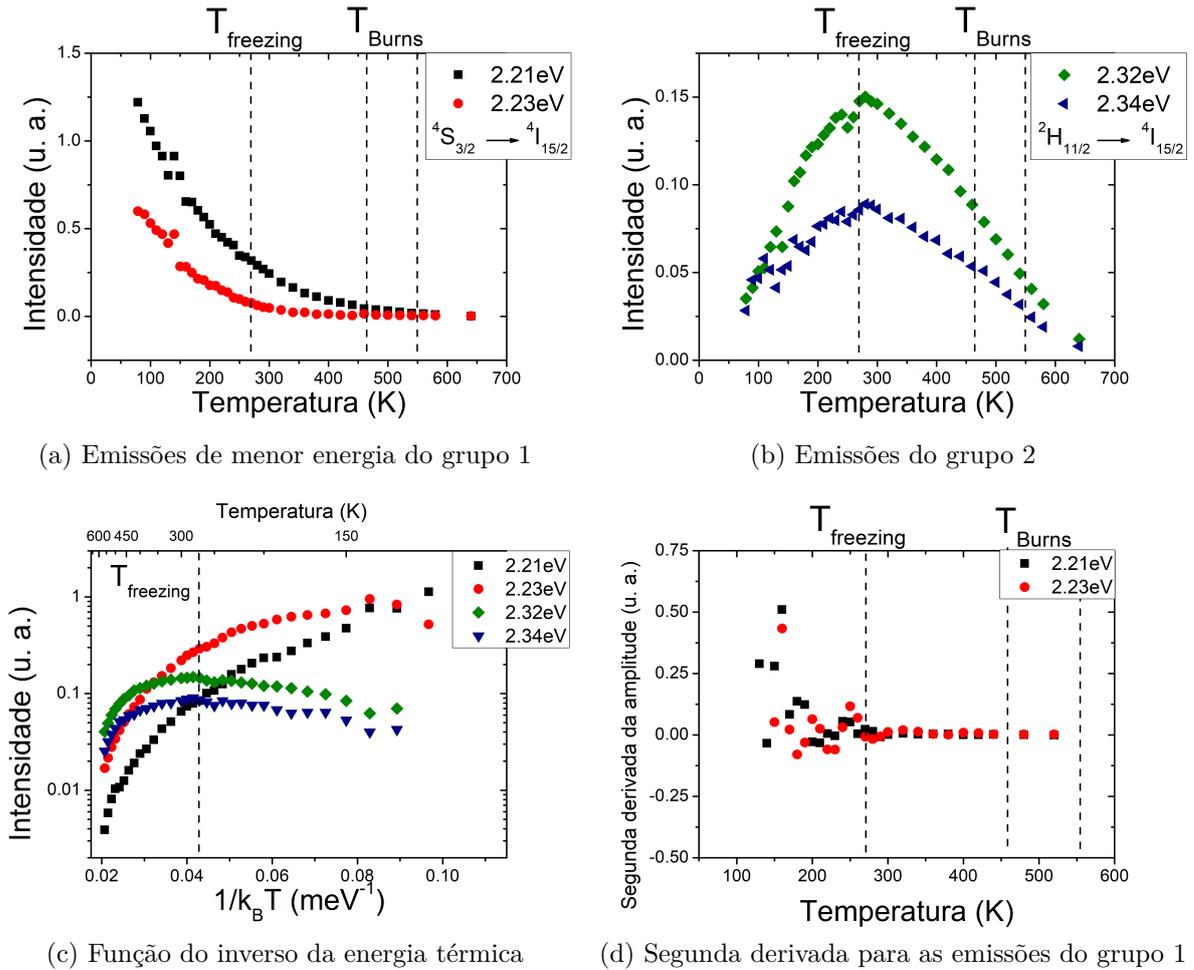


Figura 10 – Comportamento da amplitude em termos da temperatura para as emissões do grupo 1 e do grupo 2 na condição de campo nulo. Foram utilizados o inverso da temperatura em c) e a derivada da amplitude em d).

4.2.2 Fotoluminescência em Função do Campo *In-Situ*

Sabendo o comportamento padrão de emissão de radiação da amostra, foram analisados os efeitos de campo *in-situ* sem variações da temperatura pelas medidas aumentando a intensidade do campo e por condição do tipo histerese, como discutido na Seção 3.2. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 11a) para o campo *in-situ* em 280 K e b) para a condição de histerese em 240 K. Nestes procedimentos, a aplicação de tensão se deu pelo aumento na intensidade do campo em temperatura constante,

monitorando os espectros de fotoluminescência. Não foi possível observar variações nas amplitudes de emissão ou nas posições dos picos de emissão dos íons de érbio em ambas as condições, indicando que a aplicação de campo não promove variações em temperatura constante, considerando a magnitude de campo elétrico da ordem de 530 V/cm.

É conhecida a possibilidade de alterar o estado polar da matriz pela aplicação de campo elétrico de alta intensidade, passando de um estado relaxor não-ergódico para um estado ferroelétrico de longo alcance induzido pelo campo, justificado em termos do modelo de vidros de dipolo (AHN et al., 2016). Em soluções sólidas de titanato de sódio bismuto - titanato de bário (BNT-BT) dopado com o terra-rara Európio (SUN et al., 2017), essa transição tem implicações também na fase cristalina do material, que manifesta alterações nos campos cristalinos e, conseqüentemente, nas intensidades de emissão dos íons, altamente sensíveis à simetria. No entanto, os valores de campo aplicados são da ordem de kV/mm, muitas ordens de grandeza acima dos campos estudados neste trabalho. Nas investigações incluindo a variação da temperatura em conjunto com a aplicação de campo será possível analisar os efeitos do campo de outro ponto de vista, que inclui efeitos de dependência térmica da dinâmica das NRPs.

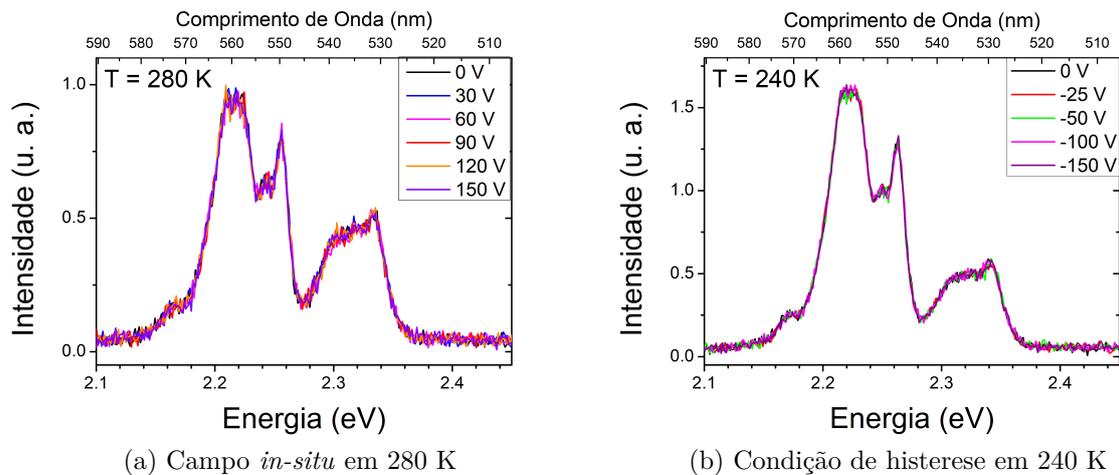
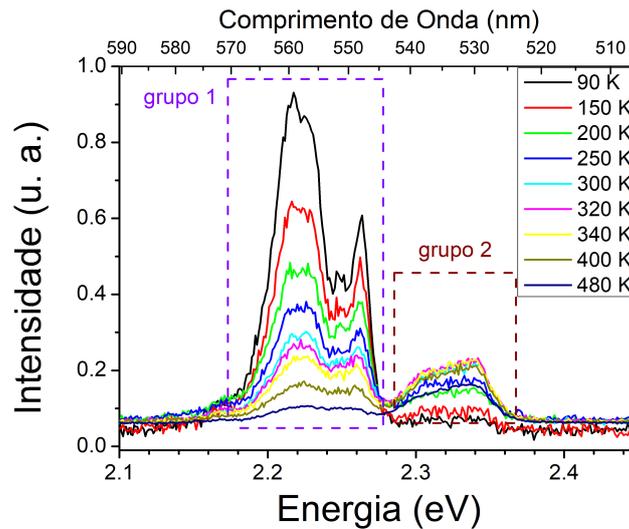


Figura 11 – Medidas de fotoluminescência utilizando condições de campo *in-situ*, sem variação explícita da temperatura. Apenas uma temperatura é apresentada para o caso de campo *in-situ*, dado o comportamento análogo em todas as coletas.

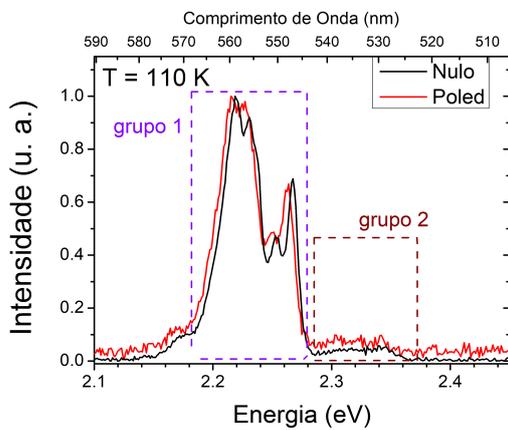
4.2.3 Fotoluminescência em Função da Temperatura para Condição de Campo *Poled*

A primeira condição de campo a ser apresentada é aquela em que é realizada a pré-polarização da amostra no resfriamento, anterior à coleta dos espectros, nomeada *poled*. A Figura 12 apresenta a evolução qualitativa dos espectros em função da temperatura. É possível observar que o comportamento qualitativo, como demonstrado pela Figura 12a),

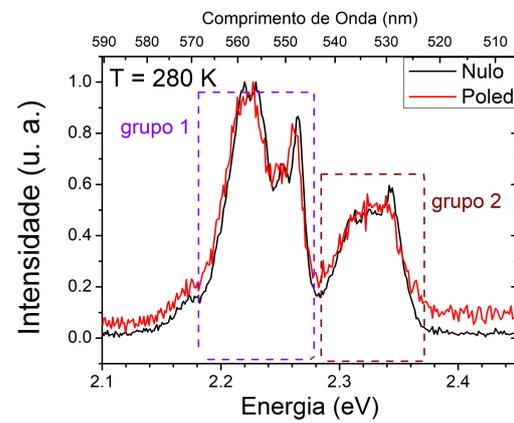
não apresenta diferenças marcantes em relação à condição de campo nulo. Novamente, a inversão de intensidades ocorre em 340 K. No entanto, analisando os espectros normalizados em diferentes temperaturas (Figura 12b, c, d e e), é notável um deslocamento para menores energias das emissões do érbio, da ordem de 3.0meV para a emissão de menor energia e 6.0meV para a de maior em 160 K, o qual reduz com o aumento da temperatura. Esse efeito de redução do deslocamento pode ser associado com a perda da condição de polarização com o aumento da energia térmica; a análise das energias dos picos de emissão como função da temperatura não apresentaram comportamentos anômalos próximos às temperaturas de transição polar da matriz, de forma que o efeito se perde gradativamente.



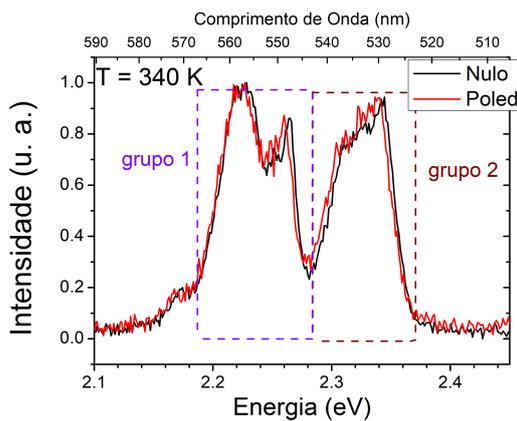
(a) Espectros em função da temperatura



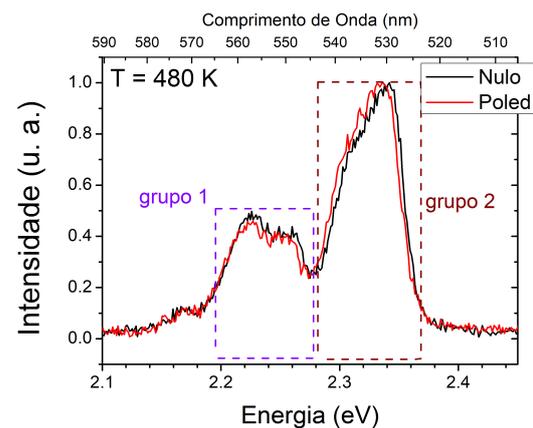
(b) Comparação *poled*-nulo em 110 K



(c) Comparação *poled*-nulo em 280 K



(d) Comparação *poled*-nulo em 340 K



(e) Comparação *poled*-nulo em 480 K

Figura 12 – Comportamento qualitativo dos espectros na condição de campo *poled* em função da temperatura e comparação com o caso de campo nulo.

Na Figura 13 são apresentados os comportamentos da amplitude ajustada em função da temperatura na condição de campo *poled* para as emissões 2.22eV-2.23eV em a), 2.32eV-2.34eV em b), o comportamento em função do inverso da temperatura em c),

o comportamento da segunda derivada das duas emissões de menor energia em d) e a subtração entre as amplitudes normalizadas individualmente nas condições *poled*-nulo na forma $A_{poled}^{norm} - A_{nulo}^{norm}$ apenas para a transição em 2.32eV. Em relação ao comportamento das amplitudes das duas emissões de menor energia (Figura 13a), um decaimento monotônico pode ser observado. Observando a evolução da segunda derivada (13d), é possível notar uma mudança no comportamento semelhante à que ocorre no caso das medidas com campo nulo, no entanto a mudança da evolução decaindo para o valor nulo ocorre para temperaturas mais altas, entre 320 K e 340 K. De forma análoga, para as emissões de maior energia (13b) observa-se novamente a presença de um máximo de emissão, como no caso de campo nulo, porém mais largo e deslocado para maiores temperaturas, com valor máximo entre 320 K e 340 K. Pode-se dizer, nesse sentido, que a mudança no comportamento da segunda derivada das emissões de menor energia e o máximo da amplitude para as emissões de maior energia possuem origem análoga, passando pelo mesmo processo sob influência do campo de *poling*.

Efetuada a subtração entre as duas condições de campo até agora apresentadas, nulo e *poled*, na Figura 13e), é possível destacar uma mudança no comportamento marcada pela temperatura de transição polar, identificada pela linha tracejada vertical. O valor da diferença na temperatura de transição está marcado pela linha horizontal, mostrando que a variação no comportamento ocorre de fato nesta região. Após esse ponto, a diferença tem a tendência de retorno para o zero, indicando que o efeito do aumento da temperatura é o de anular as diferenças observadas devido à aplicação de campo. O mesmo efeito é observado de forma distinta analisando a comparação entre as amplitudes em função do inverso da temperatura na Figura 13c), em que a evolução com a temperatura abaixo da temperatura de *freezing*, no estado não-ergódico, é diferente para as duas condições de campo, mas se torna análogo após a transição para o estado ergódico.

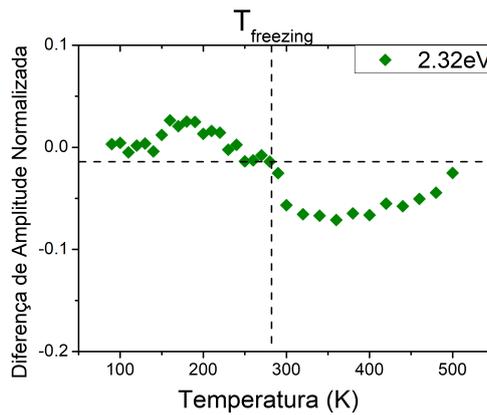
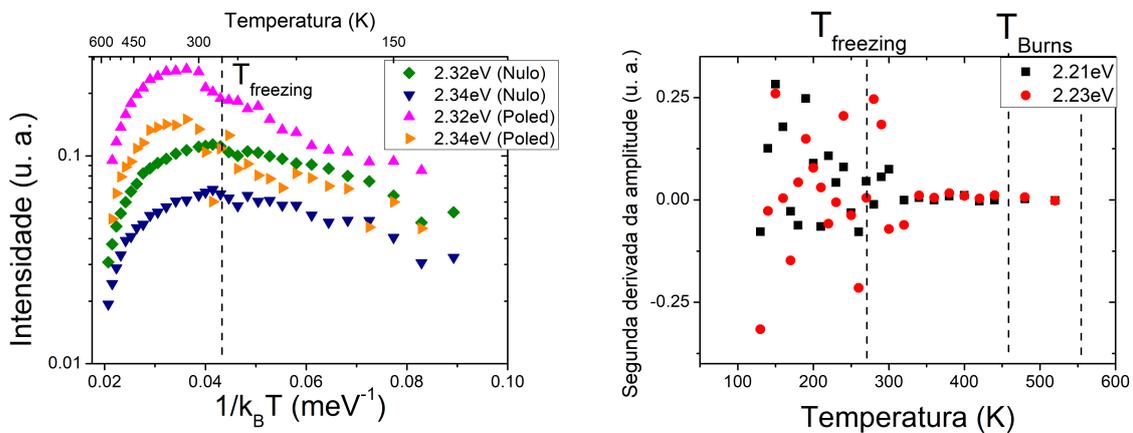
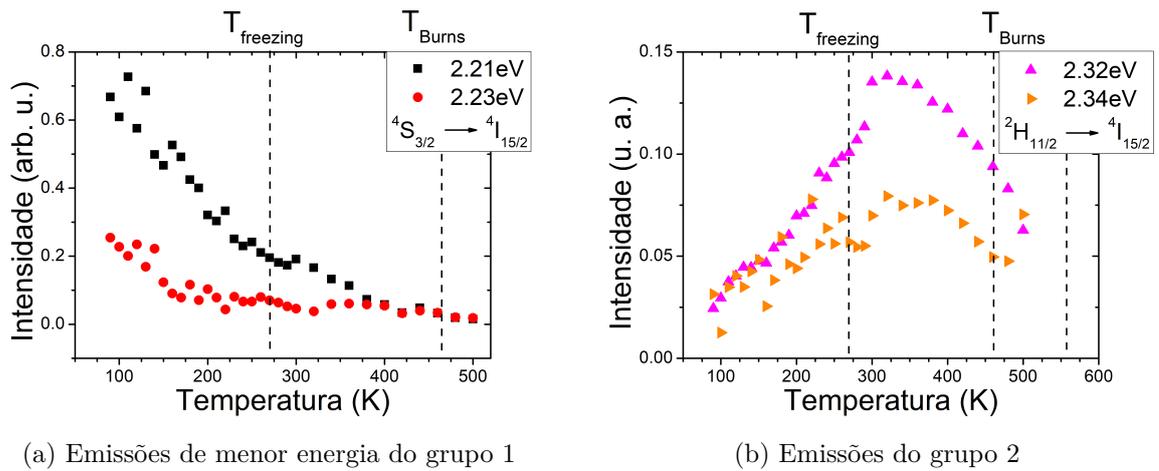


Figura 13 – Comportamento da amplitude em termos da temperatura para as emissões do grupo 1 e do grupo 2 na condição de campo *poled*. Foram utilizados o inverso da temperatura em c), a derivada da amplitude em d) e, em e), foi realizada a diferença entre as amplitudes normalizadas da emissão em 2,32eV nas condições de campo nulo e *poled*, sendo a subtração sem campo menos com campo. A linha horizontal marca o valor da diferença na temperatura de *freezing*.

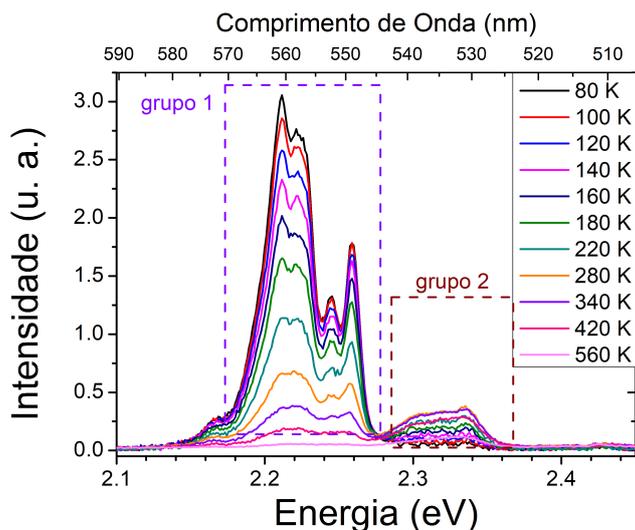
Se for considerada a hipótese de que o máximo é influenciado pelas nanorregiões polares presentes nos sistemas ferroelétricos relaxores, pode-se justificar a variação no comportamento dos íons de érbio em termos do estado polar da matriz. Abaixo da temperatura de *freezing* (T_f), os materiais relaxores encontram-se em um estado não-ergódico, altamente sensível à forma com que ele é alcançado em termos de condições de campo e de temperatura. Considerando o modelo de vidro de dipolos (AHN et al., 2016)(VIEHLAND; WUTTIG; CROSS, 1991), o material no estado relaxor não-ergódico encontra-se em um estado tipo vidro, em que o movimento térmico e a mobilidade em termos de orientação de dipolo das NRPs se tornam bastante reduzidos. Nesse sentido, a T_f marca a temperatura em que a mobilidade das nanorregiões passa a ser maior e os seus tamanhos característicos passam a decair. Pode-se, então, ser considerado que as variações na mobilidade e nos tamanhos característicos das NRPs sejam um fator importante para o processo de maximização que ocorre mesmo em condição de campo nulo. Na redução da temperatura partindo da temperatura ambiente, o tamanho das nanorregiões polares tende a aumentar sem a necessidade de um campo elétrico. Ao introduzir a condição de campo de *poling*, a correlação entre nanorregiões polares e o seu tamanho característico são favorecidos, induzindo um ordenamento, ainda que não de longo alcance como seria observado em ferroelétricos normais. Com isso, uma maior energia térmica é necessária para promover a aleatorização das polarizações e a mobilidade das NRPs que culminam na maximização ou, de forma análoga, na queda das amplitudes de emissão, implicando no deslocamento do máximo de emissão para maiores temperaturas, como observado.

Essas considerações são reforçadas pelos resultados apresentados na Subseção 4.2.2, em que os efeitos do campo aplicado não são observáveis para temperaturas constantes, de modo que a dependência da correlação/mobilidade das NRPs com a variação de temperatura possam induzir as mudanças observadas para a amostra em campo *poled*. Também, do gráfico da subtração (Figura 13e), é notável que a mudança de comportamento ocorre na temperatura de *freezing*, sendo nulo abaixo dela, no estado não-ergódico. À partir de T_f , o comportamento se altera, mostrando que o ordenamento das NRPs não é suficiente para a observação de variações, sendo a dinâmica e a mobilidade as influências decisivas para a observação de anomalias. Para que os efeitos das condições de campo sejam estudados de forma mais rigorosa, outras configurações foram executadas.

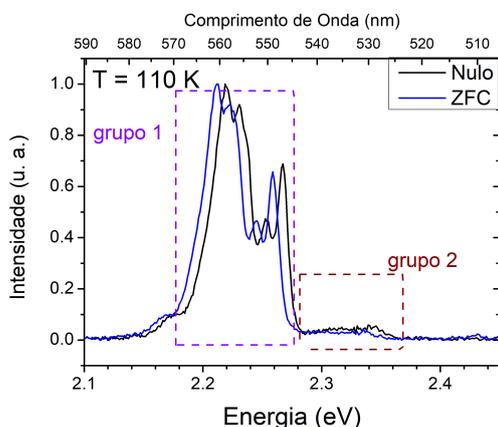
4.2.4 Fotoluminescência em Função da Temperatura para Condição de Campo ZFC

A condição ZFC é aquela oposta à *poled*, nela o campo foi aplicado durante o aquecimento, de forma que atua como uma “orientação” das NRPs. Na Figura 14 são apresentadas a evolução do espectro como função da temperatura em a) e a comparação entre o espectro normalizado na condição de campo nulo e na ZFC para as temperaturas

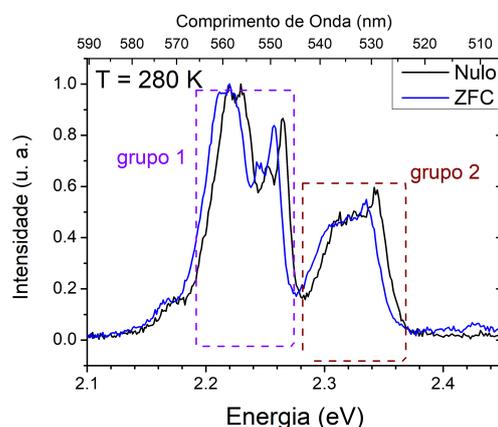
de 110 K até 480 K, entre b) e e). Em relação à evolução com a temperatura (Figura 3.3.1a), os espectros se assemelham bastante ao já observado nas outras condições de campo, apresentando ainda a inversão entre as intensidades dos 4 picos de menor energia e os 2 de maior energia em 340 K. Ao analisar a comparação entre os espectros ZFC e de campo nulo, é possível observar novamente um deslocamento para menores energias, com valores de 3.8meV no caso da emissão de menor energia e de 10.5meV na de maior em 160 K, assim como na condição de pré-polarização, porém mais pronunciado e também mais resistente a maiores energias térmicas, permanecendo mesmo em 480 K. Nesse sentido, o campo *in-situ* parece ter maior eficácia no deslocamento das emissões para menores energias. Como nos outros casos, os picos se agrupam em duplas para temperaturas mais altas.



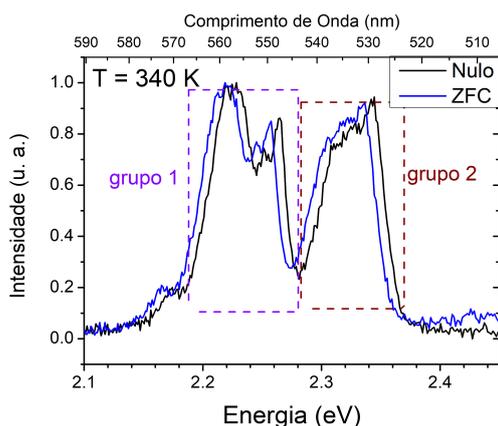
(a) Espectros em função da temperatura



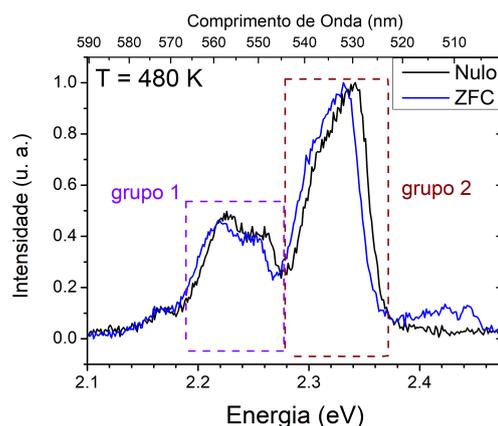
(b) Comparação ZFC-nulo em 110 K



(c) Comparação ZFC-nulo em 280 K



(d) Comparação ZFC-nulo em 340 K



(e) Comparação ZFC-nulo em 480 K

Figura 14 – Comportamento qualitativo dos espectros na condição de campo ZFC em função da temperatura e comparação com o caso de campo nulo.

Para verificar se a atuação do campo *in-situ* durante o aquecimento é mais eficaz também no deslocamento do máximo na amplitude em função da temperatura e na variação do comportamento das segundas derivadas, os resultados dos ajustes para a amplitude são

apresentados na Figura 15 para as duas menores energias em a), para as duas maiores energias em b), a comparação com o inverso da temperatura em c) e a segunda derivada para as duas menores energias em d). A evolução das emissões com menor energia (15a) novamente não possui destaque aparente na região de transição, enquanto as de maior energia apresentaram máximo próximo da temperatura de transição, dessa vez pouco deslocado quando comparado com a condição de campo nulo, maximizando na região entre 290 K e 300 K. Analisando a segunda derivada, é notável que o comportamento se mostra análogo ao observado para o caso de campo nulo. Nesse sentido, pode-se concluir que o efeito do campo *in-situ* sobre a transição entre estados polares, manifestada pela maximização da amplitude e pela anulação da segunda derivada, tem eficiência reduzida quando comparado ao campo de pré-polarização.

Ao verificar a evolução da amplitude com a temperatura comparada com o caso de campo nulo, é possível observar que a temperatura de *freezing* marca uma mudança no comportamento entre a região relaxora não-ergódica (valores maiores de $1/k_B T$) e relaxora ergódica (valores menores). Acima de T_f , na região ergódica, as condições ZFC e de campo nulo possuem comportamento idêntico, verificado pelos valores de $1/k_B T$ abaixo da linha tracejada na Figura 15c). Abaixo de T_f , o comportamento sofre mudanças na evolução, com as intensidades no caso ZFC aumentando mais rapidamente percorrendo o eixo x da direita para a esquerda, considerando que a coleta ocorre no processo de aquecimento.

Como citado no início desta subseção, a condição ZFC é oposta à condição de *poling*, apresentando também características opostas às observadas para o caso *poled*, que são idênticas à condição de campo nulo abaixo de T_f e distintas acima. De acordo com o modelo de vidro de dipolo para materiais relaxores (AHN et al., 2016)(VIEHLAND; WUTTIG; CROSS, 1991), quando o material está no estado não-ergódico, as NRPs se encontram em um estado tipo vidro congelado, em que os tempos de relaxação tendem a infinito. Nesse sentido, a mobilidade é bastante pequena, com poucas variações nos comprimentos de correlação e no movimento. Ainda assim, pela aplicação de campos elétricos muito intensos, é possível promover o ordenamento das nanorregiões, criando de forma irreversível um estado polar de longo alcance semelhante ao estado ferroelétrico normal orientado. A obtenção novamente do estado relaxor é possível elevando a temperatura do material até acima da temperatura de transição entre o estado relaxor não-ergódico e ergódico, a qual coincide com a temperatura de *freezing* de forma geral. Por esse raciocínio, pode ser associada a aplicação de campo *in-situ* no aquecimento, partindo da região não-ergódica, com uma tentativa de estabelecimento do ordenamento das nanorregiões polares, que se encontram “congeladas” inicialmente. O campo utilizado é ordens de grandeza menor que aqueles em que o estado ferroelétrico normal é atingido (SUN et al., 2017)(AHN et al., 2016)(FU et al., 2012), no entanto, pode-se assumir que o valor de campo utilizado estabelece um ordenamento no estado congelado, ainda que limitado. Esse ordenamento faz com que haja diferenças entre o estado de campo nulo e o ZFC, tornando a evolução para o

máximo de intensidade mais rápida para o segundo. Ao atingir a temperatura de *freezing* no aquecimento, agora temperatura de “descongelamento”, o estado de ordenamento induzido se perde, retornando ao comportamento de campo nulo. Porém, apesar de fornecer uma base para interpretação dos resultados de amplitude em função da temperatura, essa hipótese não é capaz de explicar o deslocamento das posições de pico, mais intenso nessa condição e que perduram mesmo em altas temperaturas.

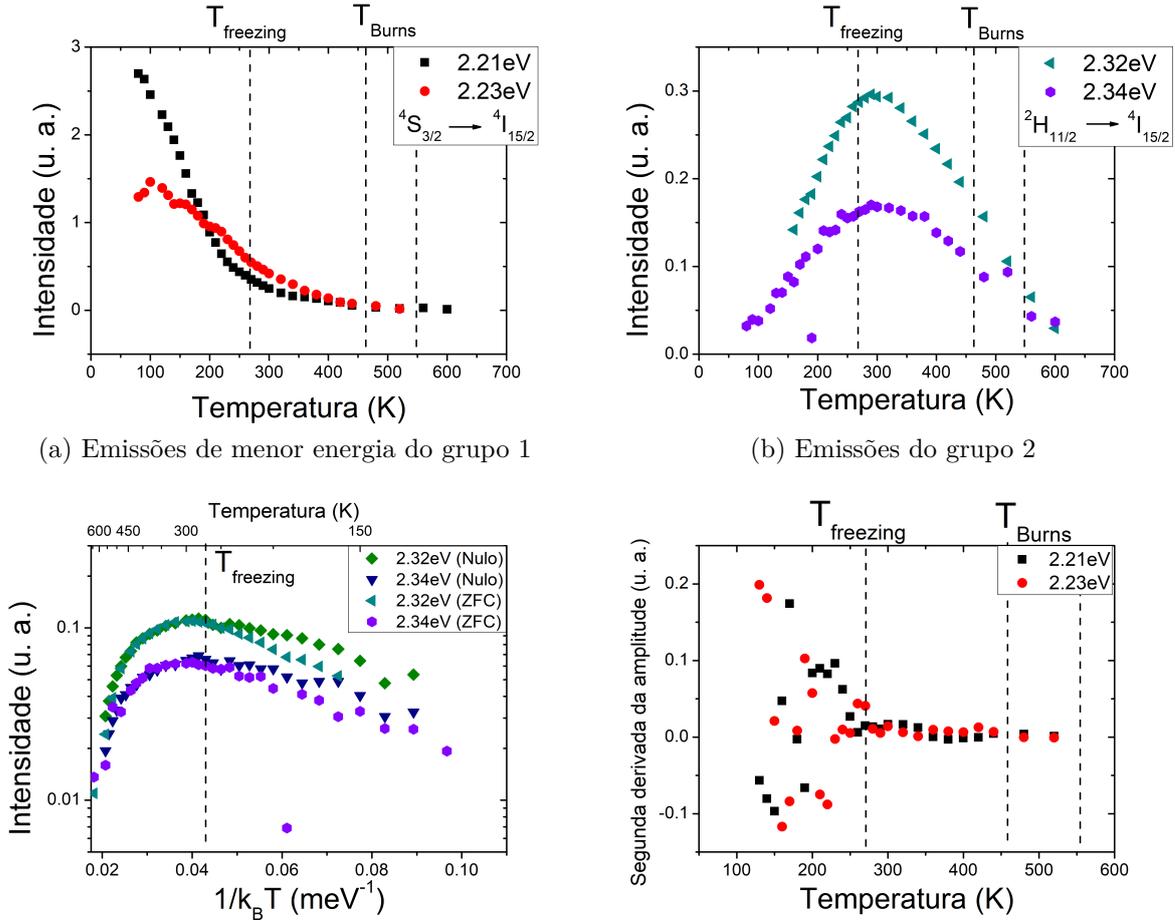
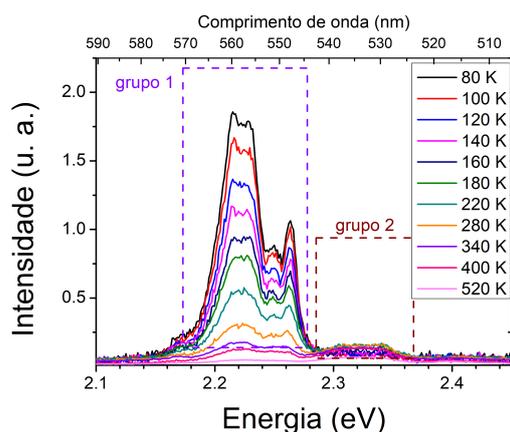


Figura 15 – Comportamento da amplitude em termos da temperatura para as emissões do grupo 1 e do grupo 2 na condição de campo ZFC. Foram utilizados o inverso da temperatura em c) e a derivada da amplitude em d).

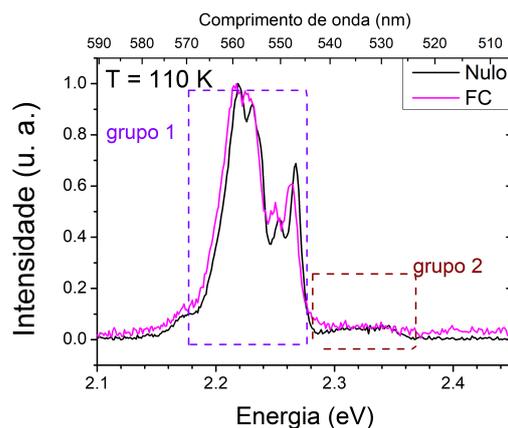
4.2.5 Fotoluminescência em Função da Temperatura para Condição de Campo FC

Para finalizar as análises da evolução com a temperatura, foram obtidas medidas pela composição do campo de pré-polarização com o campo *in-situ* na condição FC. A Figura 16 apresenta a evolução do espectro como função da temperatura (a), e a comparação entre o espectro normalizado na condição de campo nulo e na FC para as

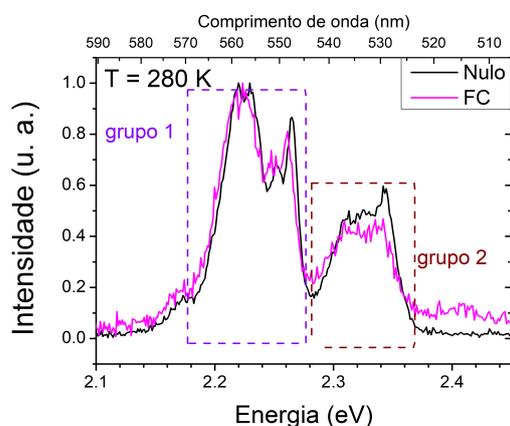
temperaturas de 110 K (b), 280 K (c), 340 K (d), 380 K (e) e 480 K (f). Em relação à evolução do espectro com a temperatura, foi observado que a inversão de amplitude entre as transições de menor energia e as de maior energia ocorre em 380 K, ou seja, 40 K acima do observado anteriormente, como atestado pelas Figuras 16 (a) e (e), ainda apresentando uma evolução gradual. Sobre a comparação com os espectros na condição de campo nulo, foi observado novamente um deslocamento das emissões para menores energias em comparação com a condição sem campo, dessa vez de 4.0meV para a de menor energia e 4.9meV para a de maior energia, em 160 K. É notável que o deslocamento é menor que o observado para a condição ZFC e aparentemente da mesma ordem que o observado para a condição *poled*.



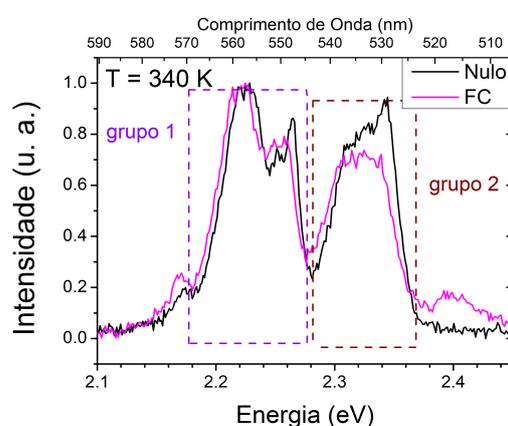
(a) Espectros em função da temperatura



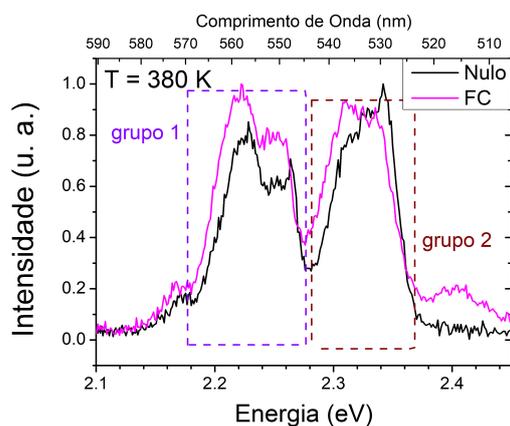
(b) Comparação FC-nulo em 110 K



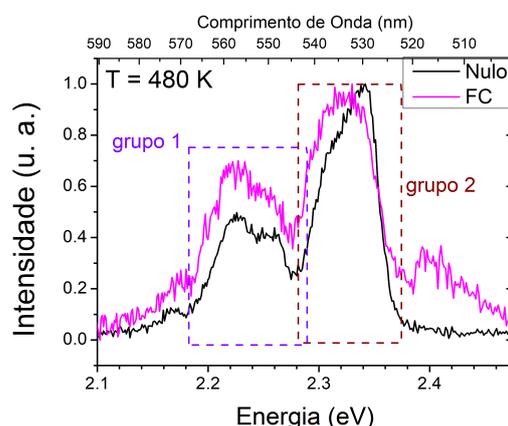
(c) Comparação FC-nulo em 280 K



(d) Comparação FC-nulo em 340 K



(e) Comparação FC-nulo em 380 K



(f) Comparação FC-nulo em 480 K

Figura 16 – Comportamento qualitativo dos espectros na condição de campo FC em função da temperatura e comparação com o caso de campo nulo.

Para mensurar esse efeito, os gráficos da posição do pico em função da temperatura são apresentados na Figura 18. Visando simplificar a compreensão de quais são as emissões analisadas, na Figura 17 os picos utilizados no ajuste são nomeados, identificando-os entre as letras A e F, A – D para o grupo 1 e E – F para o grupo 2. O espectro na temperatura 340

K da condição de campo nulo foi utilizado para ilustração. Na Figura 18 são apresentadas as evoluções da posição dos picos com a temperatura, ordenando pelo aumento da energia da emissão. Cada uma das figuras apresenta a evolução para as 4 condições de campo distintas. É possível notar, para a condição de campo nulo, uma rápida variação da posição dos picos C e D entre 190 K e 200 K, evidenciada pela Figura 19 que mostram uma comparação entre os espectros entre 180 K – 190 K (variação regular, Figura 19a) e 190 K – 200 K (variação rápida, 19b), respectivamente. Além disso, nesses gráficos é possível notar que, para todas as emissões estudadas, as condições FC e *poled* apresentaram a mesma evolução e aproximadamente os mesmos valores de desvio em relação à condição de campo nulo, tomada como referência. Também, para todas as emissões, a condição ZFC apresentou os maiores desvios em comparação com a condição de campo nulo, efeito que se torna maior para as emissões de maior energia, com maiores valores para as emissões D, E e F; além disso, o desvio para a condição ZFC parece se manter para maiores temperaturas, não reduzindo tanto quanto as outras duas condições com aplicação de campo. De alguma forma, o campo aplicado *in-situ* favorece o deslocamento dos picos, enquanto o campo de *poling* acaba tornando-o limitado, dado que a condição FC (sobreposição *in-situ* e *poled*) apresentou mesmos valores que a condição de pré-polarização. Apesar de serem efeitos distintos, a sobreposição faz com que haja competição entre as duas condições de campo. Além disso, as transições de maior energia se mostraram as mais sensíveis aos efeitos de campo, ao menos no caso ZFC, em que o deslocamento é maior para as transições do grupo 2.

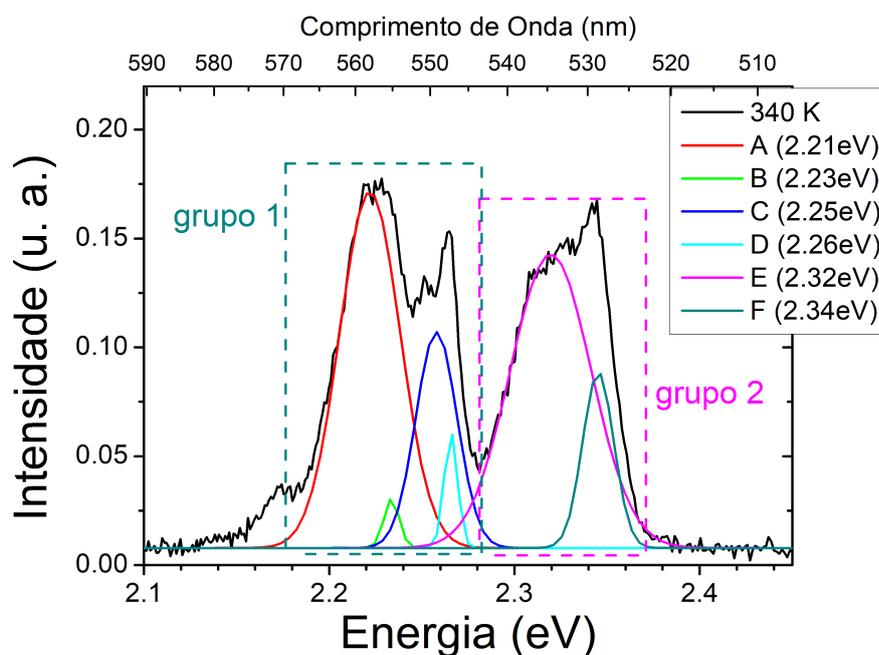


Figura 17 – Picos ajustados para o espectro em 340 K na condição de campo nulo, nomeando-os por letras entre A e F, de acordo com o aumento da energia.

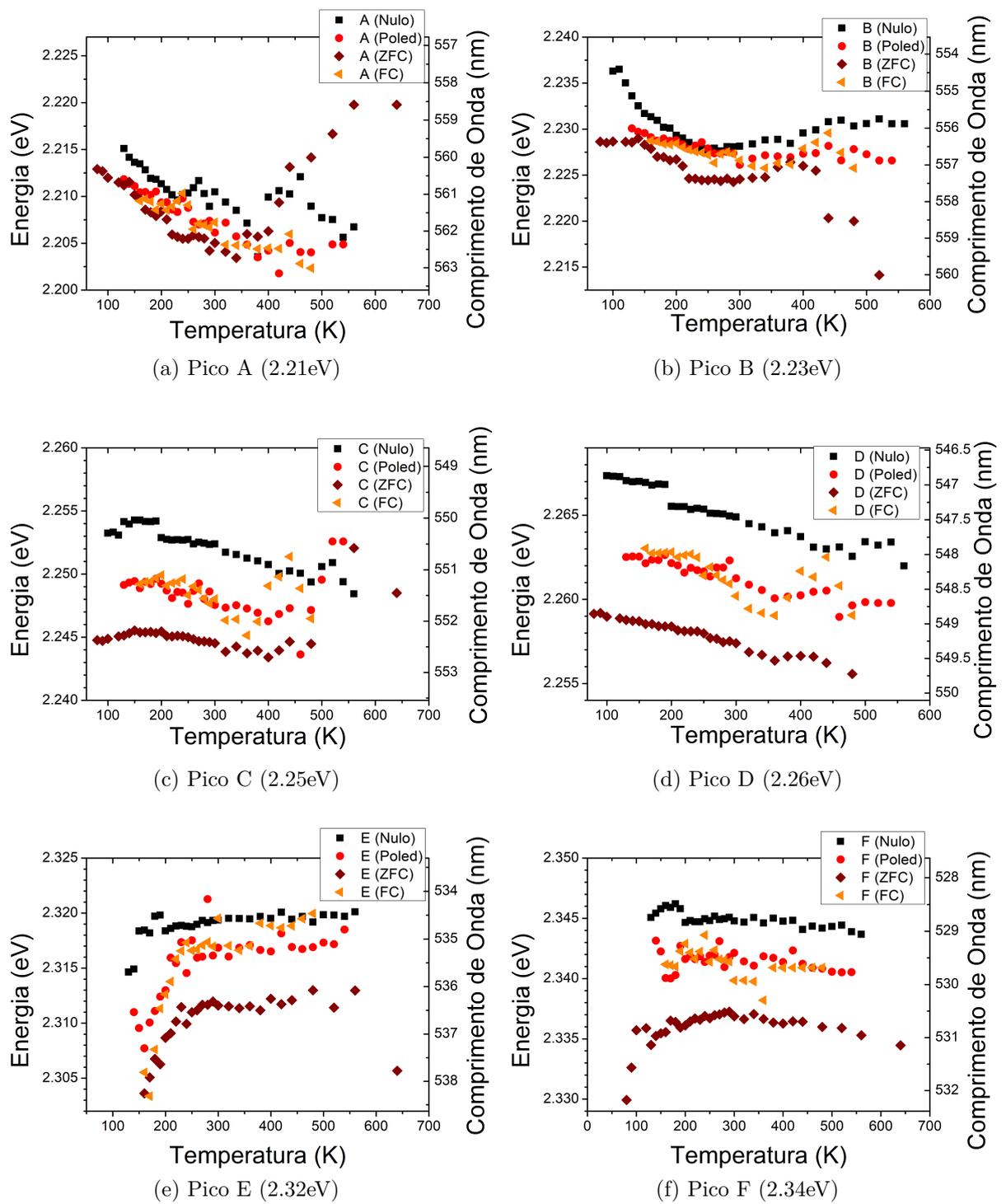


Figura 18 – Comparação entre as posições dos picos em função da energia para as condições de campo nulo, *poled*, ZFC e FC.

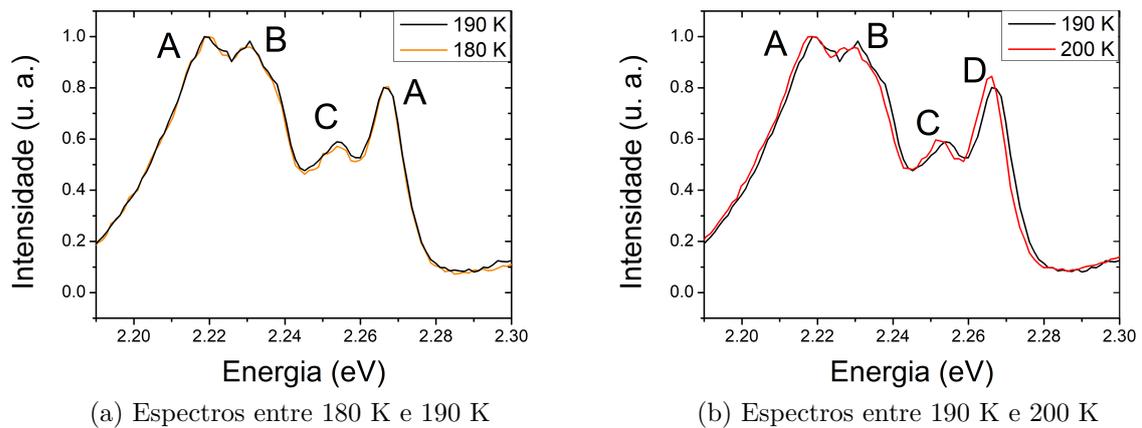


Figura 19 – Comparação entre os espectros em condição de campo nulo na região entre 2.19eV e 2.30eV, evidenciando o comportamento das transições A, B, C e D nas mudanças de temperatura entre 180 K, 190 K e 200 K.

Na Figura 20 são apresentadas as amplitudes ajustadas em função da temperatura para as emissões de menor energia (a), para as de maior energia (b), a comparação entre a evolução em função da temperatura para a condição de campo nulo e a condição FC (c) e também a segunda derivada das emissões de menor energia (d). As emissões de menor energia (20a) mostraram um comportamento análogo aos casos anteriores, com uma ligeira variação entre as temperaturas de *freezing* e de Burns; analisando a segunda derivada em (20d), é notável que a temperatura de 300 K marca uma mudança no comportamento, no entanto o valor nulo só é atingido entre 380 K e 400 K, com um comportamento de decaimento lento e bem comportado após 300 K. Em relação à evolução das emissões de maior energia, a Figura 20b) exibe a presença de um máximo bem pronunciado em 250 K, próximo da temperatura de *freezing* em 270 K e, em maiores temperaturas, um outro máximo localizado próximo de 400 K. Pode-se notar a tendência ao aumento em 380 K, seguida por valores em queda após 400 K. Analisando a evolução em função do inverso da temperatura (20c), a tendência a possuir um ponto de máximo em 400 K se mostra novamente plausível, pela continuidade do comportamento de aumento da amplitude; além disso, percebe-se que a evolução com a temperatura se mostra bastante semelhante em todo o espectro com a condição de campo nulo, exceto na região de vale observada entre os dois máximos.

Como citado, os efeitos do campo *in-situ* e do campo de *poling* parecem competir. Em relação às amplitudes, é possível observar que a ação conjunta das condições de campo faz com que o comportamento retorne ao observado para a condição de campo nulo, seja na região ergódica ou na região não-ergódica. No entanto, é notável uma região de vale entre os dois máximos, a qual ocorre acima da temperatura de *freezing*, se estendendo até pouco acima da temperatura em que ocorre o máximo observado para a condição *poled*.

Essa região de temperaturas está relacionada com a transição entre comportamentos, um estado intermediário em que as duas condições atuam e levam ao comportamento de vale. A segunda temperatura de máximo entre 380 K e 400 K, porém, não possui relação com uma transição de fase ou estado polar conhecida, apesar de estar próxima da temperatura em que as nanorregiões polares tendem a desaparecer no aquecimento (T_B). A justificativa para o vale entre a temperatura de *freezing* e essa, porém, requer novas investigações.

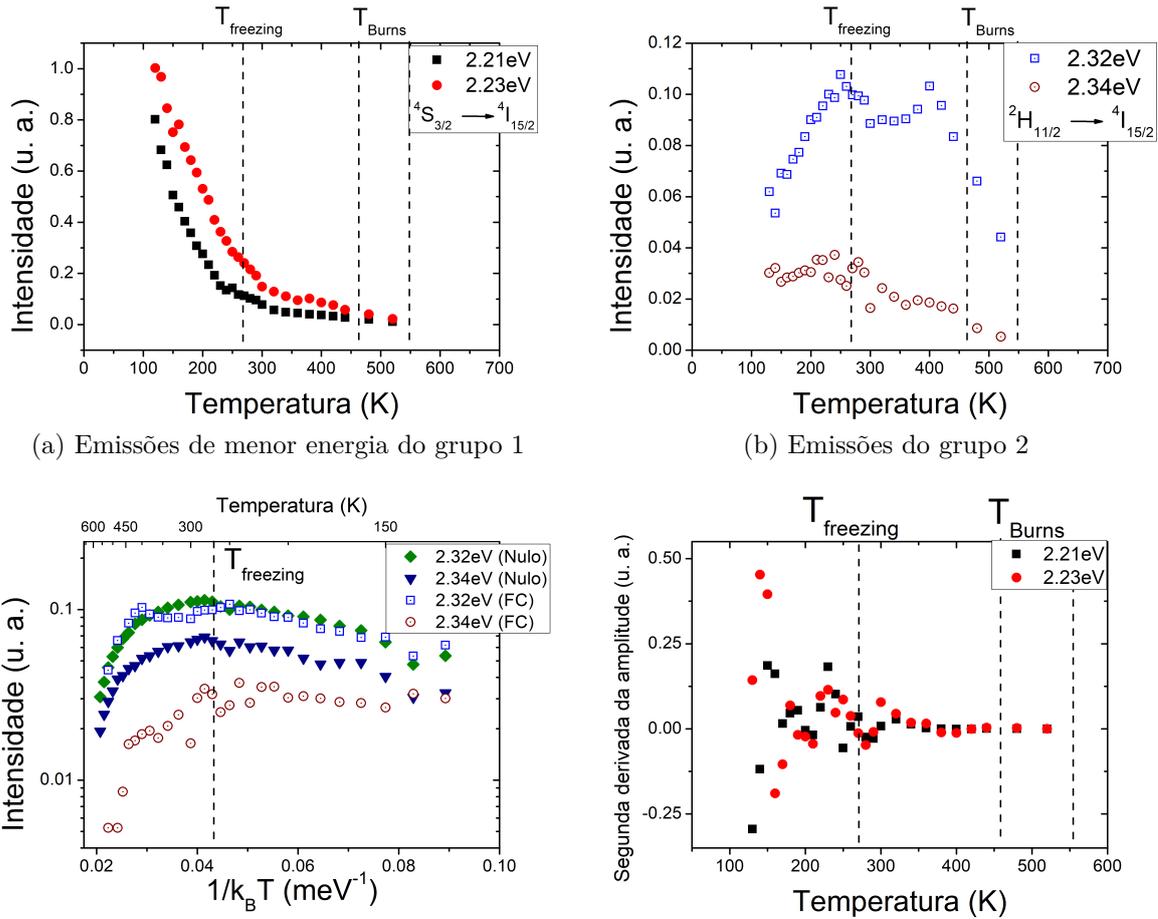


Figura 20 – Comportamento da amplitude em termos da temperatura para as emissões do grupo 1 e do grupo 2 na condição de campo FC. Foram utilizados o inverso da temperatura em c) e a derivada da amplitude em d).

Considerações Finais

No presente trabalho foram estudadas as características luminescentes do sistema ferroelétrico relaxor PLMN-13PT quando dopado com érbio trivalente em diferentes condições de temperatura e de campo elétrico externo. Foram observadas duas transições características dos íons de érbio trivalente, ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ e ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, divididas em 4 subníveis (grupo 1) e 2 subníveis (grupo 2), respectivamente. Os resultados indicaram sensibilidade dos parâmetros amplitude e posição das emissões do íon terra-rara às condições estudadas .

Através das medidas de transmitância, foi possível verificar a transparência da amostra na região do visível e do infravermelho próximo, atingindo até 60% nos comprimentos de onda de interface entre as regiões. Nota-se que a absorvância atinge valores máximos para comprimentos de onda menores que 400nm, indicando a absorção de gap do material com energia de aproximadamente 3 eV. Estudando o espectro de absorção em detalhe, é possível notar picos bem definidos, que correspondem às absorções características dos íons livres de érbio trivalente, atestando a incorporação do dopante ao material..

As medidas de fotoluminescência dependente da temperatura revelaram um comportamento anômalo na temperatura de transição entre os estados ergódico e não ergódico (temperatura de *freezing*), apresentando uma mudança de um comportamento não-linear para um linear no caso das segundas derivadas das amplitudes no grupo 1 e maximização para as amplitudes no grupo 2. Em ambos os casos, a temperatura T_f marcou a mudança de características, apresentando a anulação da derivada para as menores energias e um máximo, no caso das maiores energias. Pelo material não sofrer transições de fase estrutural nessa região (280 K), sugere-se que a anomalia possui relação com transições de estado polar relaxor.

A aplicação de campos elétricos externos foi efetuada para estudar sua influência no comportamento das emissões. Em temperaturas constantes, não observamos mudanças nas características estudadas na região de campo elétrico aplicado (até 550 V/cm). Na condição de pré-polarização (campo aplicado no resfriamento), no entanto, foram observadas alterações no comportamento anômalo e deslocamento das posições dos picos, indicando que a aplicação de campo leva a comportamentos distintos em conjunto com variações de temperatura. Nesse sentido, concluímos que a mobilidade e dinâmica das nanorregiões são influentes sobre a vizinhança dos íons de Er^{3+} nesta condição de congelamento gradativo do estado ferroelétrico.

Os efeitos das três condições de campo, além da condição de campo nulo, foram distintos e podem ser justificados em termos do comportamento esperado para as na-

norregiões polares sob a ótica do modelo de vidros de dipolo, tomando como referência para comparação o caso de campo nulo. Na condição de pré-polarização, a variação no comportamento da segunda derivada para o grupo 1 e o máximo de emissão para o grupo 2 se deslocam para maiores energias térmicas, sugerindo que a orientação e organização das NRPs foi ampliada, dado que maiores energias térmicas foram necessárias para que o máximo, antes observado em T_f , ocorresse. Na condição de campo *in-situ*, ZFC, a variação no comportamento das amplitudes do grupo 2 foi observada no estado não-ergódico, sugerindo que a aplicação do campo induz um ordenamento que tende ao longo alcance, o qual se perde acima da temperatura de *freezing*, à partir da qual, no aquecimento, o comportamento radiativo é semelhante ao observado para a condição de campo nulo. A sobreposição dessas duas condições de campo, a FC, apresentou resultados que se assemelham bastante ao comportamento de campo nulo, indicando uma competição entre a aplicação de campo *in-situ* e de pré-polarização, tornando o comportamento análogo ao sem campo. No entanto, na região entre as temperaturas de *freezing* e 400 K, próximo à temperatura em que as nanorregiões polares tendem a desaparecer (T_B).

Essa competição entre efeitos se mostra também pelo deslocamento dos picos de emissão: a condição ZFC leva aos maiores deslocamentos de pico, alcançando valores quase duas vezes maiores que os obtidos para as condições *poled* e FC. O efeito de maior intensidade observado para o caso ZFC é limitado pelo campo de *poling*, levando a um comportamento semelhante ao observado para este último também para a condição FC. No entanto, esses comportamentos não se mostram anômalos próximo às temperaturas de transição, evoluindo suavemente.

Assim, esta monografia contribui para a investigação de como o comportamento radiativo de íons terras-raras, em específico os íons de érbio, são afetados por transições de estado polar envolvendo variações de temperatura e condições de campo. De forma qualitativa e quantitativa, foram apresentadas evidências de que a influência e correlação existem, abrindo espaço para investigações futuras acerca de como os íons dopantes são afetados por esses efeitos.

Referências

- AHN, C. W. et al. A brief review on relaxor ferroelectrics and selected issues in lead-free relaxors. *Journal of The Korean Physical Society*, Korean Physical Society, v. 68, n. 12, p. 1481–1494, 2016. Citado 7 vezes nas páginas 5, 11, 16, 18, 40, 45 e 48.
- BADILLO, F. A. L. *Processamento e Caracterização de Cerâmicas Transparentes do Sistema Ferroelétrico PMN-PT Dopado com Lantânio*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de São Carlos - Departamento de Física, 2010. Citado 3 vezes nas páginas 23, 24 e 25.
- BOTERO Ériton R. *Regras de Ocupação e Influência de dopantes trivalentes em matrizes cerâmicas transparentes de PLZT 9/65/35*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de São Carlos - Departamento de Física, 2010. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 26.
- BURNS, G.; DACOL, F. H. Glassy polarization behavior in $\text{k}_2\text{sr}_4(\text{NbO}_3)_{10}$ -type ferroelectrics. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 30, p. 4012–4013, 1984. Citado na página 16.
- CAMARGO, A. S. S. de et al. Structural and spectroscopic properties of rare-earth (Nd^{3+} , Er^{3+} , and Yb^{3+}) doped transparent lead lanthanum zirconate titanate ceramics. *Journal of Applied Physics*, v. 95, n. 4, p. 2135–2140, 2004. Citado na página 11.
- CHEN, Y. et al. Large-area perovskite solar cells – a review of recent progress and issues. *RSC Adv.*, The Royal Society of Chemistry, v. 8, p. 10489–10508, 2018. Citado 2 vezes nas páginas 5 e 25.
- CROSS, L. E. Relaxor ferroelectrics. *Ferroelectrics*, Taylor & Francis, v. 76, n. 1, p. 241–267, 1987. Citado na página 16.
- DEJNEKA, M. et al. Rare earth-doped glass microbarcodes. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, National Academy of Sciences of the United States of America, v. 100, n. 2, p. 389–393, 2003. Citado 3 vezes nas páginas 5, 22 e 35.
- FU, D. et al. $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN) relaxor: Dipole glass of nano-domain ferroelectric? In: BARRANCO, A. P. (Ed.). *Advances in Ferroelectrics*. London: InTech, 2012. cap. 3, p. 51–67. Citado na página 48.
- GAMBARDELLA, M. T. do P. *Grupos Pontuais*. Instituto de Química de São Carlos - Universidade de São Paulo, NI. Disponível em: <<http://cristal.iqsc.usp.br/files/grupos-pontuais.pdf>>. Citado na página 12.
- GAUGLITZ, G.; DINH, T. V. *Handbook of Spectroscopy, Volume 1*. [S.l.]: Wiley-VCH, 2003. Citado na página 27.
- GERSON, R.; MARSHALL, T. C. Dielectric breakdown of porous ceramics. *Journal of Applied Physics*, v. 30, n. 11, p. 1650–1653, 1959. Citado na página 25.
- IKESUE, A.; AUNG, Y. L. Ceramic laser materials. *Nature Photonics*, Macmillan, v. 2, p. 721 – 727, 2008. Citado na página 11.

- ISMAIL, F. A. et al. Dielectric and microstructural properties of BaTiO₃ and Ba_{0.9925}Er_{0.0075}TiO₃ ceramics. *EDP Sciences*, v. 162, p. 01051, 2017. Citado na página 26.
- JAFFE, B.; COOK, W. R.; JAFFE, H. *Piezoelectric Ceramics*. [S.l.]: London Academic Press, 1971. Citado na página 13.
- KIRILLOV, V. V.; ISUPOV, V. A. Relaxation polarization of PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃ (PMN) - a ferroelectric with a diffused phase transition. *Ferroelectrics*, Taylor & Francis, v. 5, n. 1, p. 3–9, 1973. Citado na página 16.
- KITTEL, C. *Introduction to Solid State Physics*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 1996. ISBN 0-471-11181-3. Citado 4 vezes nas páginas 11, 12, 13 e 14.
- LI, J. et al. Non-contact localized probing of ferroelectric phase transition in Li⁺/Er³⁺:BaTiO₃ ceramics using fluorescence abnormalities. *Applied Physics Letters*, American Institute of Physics Publishing, v. 116, n. 042901, 2020. Citado 5 vezes nas páginas 12, 19, 36, 37 e 38.
- LONDOÑO, F. A. et al. Influence of the densification process on the structural, microstructural and dielectric properties of PLMN–PT0.5Er ceramics. *Journal of Electroceramics*, Springer, 2021. Citado 3 vezes nas páginas 5, 24 e 25.
- LOZYKOWSKI, H. Luminescence and electroluminescence of nd, tm and yb doped gaas and some ii-vi compounds. *Final Report, Jul. 1990 - Nov. 1993 Ohio Univ., Athens. Dept. of Electrical and Computer Engineering.*, p. 89, 1994. Citado na página 21.
- MENG, J. F. et al. Photoluminescence in PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃–PbIn_{1/2}Nb_{1/2}O₃ systems. *Journal of Materials Research*, Cambridge University Press, v. 13, n. 7, p. 1861–1864, 1998. Citado na página 19.
- MILTON, F. P. et al. Thermal behavior of electrically induced birefringence of La-doped PMN–PT ceramics. *Integrated Ferroelectrics*, Taylor & Francis, v. 166, n. 1, p. 180–185, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 26 e 38.
- PEELEN, J. G. J.; METSELAAR, R. Light scattering by pores in polycrystalline materials: Transmission properties of alumina. *Journal of Applied Physics*, v. 45, n. 1, p. 216–220, 1974. Citado na página 25.
- PELÁIZ-BARRANCO, A. et al. Relaxor behaviour in ferroelectric ceramics. In: BARRANCO, A. P. (Ed.). *Advances in Ferroelectrics*. London: InTech, 2012. cap. 5, p. 85–107. Citado na página 11.
- POWELL, R. C. *Physics of Solid State Lasers Materials*. [S.l.]: Springer-Verlag, 1998. (Atomic, Molecular, and Optical Physics). ISBN 978-1-56396-658-3. Citado 2 vezes nas páginas 12 e 20.
- SALINAS, S. R. A. *Introdução à Física Estatística*. [S.l.]: Editora da Universidade de São Paulo, 1999. ISBN 85-314-0386-3. Citado 2 vezes nas páginas 13 e 14.
- SHROUT, T. R. et al. Dielectric behavior of single crystals near the (1–x)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃–xPbTiO₃ morphotropic phase boundary. *Ferroelectrics Letters Section*, Taylor & Francis, v. 12, n. 3, p. 63–69, 1990. Citado na página 38.

SMOLENSKII, G. A.; AGRANOVSKAYA, A. I. Dielectric polarization and losses of some complex compounds. *Soviet Physics Technical Physics*, v. 3, p. 1380–1389, 1958. Citado na página 16.

SUN, H. et al. Room-temperature large and reversible modulation of photoluminescence by in situ electric field in ergodic relaxor ferroelectrics. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 9, n. 39, p. 34042–34049, 2017. Citado 3 vezes nas páginas 12, 40 e 48.

SUTILI, T. *Estudo e Caracterização Experimental de Modulador Óptico em Quadratura Utilizando Sinais em Contra-Fase*. Dissertação (Mestrado) — UNICAMP, Campinas, 2014. Citado na página 11.

SWARTZ, S. L. et al. Dielectric properties of lead-magnesium niobate ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 67, n. 5, p. 311–314, 1984. Citado na página 23.

UCHINO, K. Electrostrictive actuators: Materials and applications. *Bulletin of the American Ceramic Society*, American Ceramic Society, v. 65, p. 647–652, 1986. ISSN 0002-7812. Citado na página 23.

UCHINO, K. *Ferroelectric Devices*. [S.l.]: CRC Press, 2000. Citado na página 13.

UNIVERSITY, S. H. *Beer Law*. NI. Disponível em: <<https://teaching.shu.ac.uk/hwb/chemistry/tutorials/molspec/beers1.htm>>. Citado na página 28.

VIEHLAND, D.; WUTTIG, M.; CROSS, L. E. The glassy behavior of relaxor ferroelectrics. *Ferroelectrics*, Taylor & Francis, v. 120, n. 1, p. 71–77, 1991. Citado 3 vezes nas páginas 17, 45 e 48.

VIJ, D.; BARTOLO, B. D.; COLLINS, J. *Handbook of Applied Solid State Spectroscopy*. [S.l.]: Springer, 2006. Citado 4 vezes nas páginas 12, 20, 21 e 29.

VLECK, J. H. V. The puzzle of rare-earth spectra in solids. *J. Phys. Chem.*, v. 41, n. 1, p. 67–80, 1937. Citado na página 20.

YUSOFF, N. H. et al. Dielectric and structural analysis of hexagonal and tetragonal phase BaTiO₃. *AIP Conference Proceedings*, v. 2203, n. 1, p. 020038, 2020. Citado 2 vezes nas páginas 11 e 26.

ZAVADA, J. M.; ZHANG, D. Luminescence properties of erbium in III-V compound. *Solid State Electronics*, Elsevier, v. 38, n. 7, p. 1285–1293, 1995. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 37.

ZHANG, P. et al. Pr³⁺ photoluminescence in ferroelectric (Ba_{0.77}Ca_{0.23})TiO₃ ceramics: Sensitive to polarization and phase transitions. *Applied Physics Letters*, v. 92, n. 22, p. 222908, 2008. Citado 2 vezes nas páginas 19 e 38.

ZHANG, X. L. et al. Optical bandgap and phase transition in relaxor ferroelectric Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-xPbTiO₃ single crystals: An inherent relationship. *Applied Physics Letters*, v. 103, n. 5, p. 051902, 2013. Citado na página 19.

ZHANG, X. L. et al. Photoluminescence study on polar nanoregions and structural variations in Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ single crystals. *Opt. Express*, OSA, v. 22, n. 18, p. 21903–21911, 2014. Citado 2 vezes nas páginas 19 e 38.

ZHELUDEV, I. Ferroelectricity and symmetry. In: EHRENREICH, H.; SEITZ, F.; TURNBULL, D. (Ed.). [S.l.]: Academic Press, 1971, (Solid State Physics, v. 26). p. 429–464. Citado na página [13](#).