

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA**

ERITON RODRIGO BOTERO

**REGRAS DE OCUPAÇÃO E INFLUÊNCIA DE DOPANTES
TRIVALENTES EM MATRIZES CERÂMICAS TRANSPARENTES
DE PLZT 9/65/35**

**SÃO CARLOS
2010**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA**

ERITON RODRIGO BOTERO

**REGRAS DE OCUPAÇÃO E INFLUÊNCIA DE DOPANTES
TRIVALENTES EM MATRIZES CERÂMICAS TRANSPARENTES
DE PLZT 9/65/35**

**Tese apresentada ao
Programa de Pós-Graduação
em Física, para obtenção do
título de doutor em Física.**

***Orientação: Professora Doutora
Ducinei Garcia***

**SÃO CARLOS
2010**

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

B748ro

Botero, Eriton Rodrigo.

Regras de ocupação e influência de dopantes trivalentes em matrizes cerâmicas transparentes de PLZT 9/65/35 / Eriton Rodrigo Botero. -- São Carlos : UFSCar, 2010. 140 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2009.

1. Física da matéria condensada. 2. Cerâmicas ferroelétricas. 3. Propriedades eletro-ópticas. 4. Terras raras. I. Título.

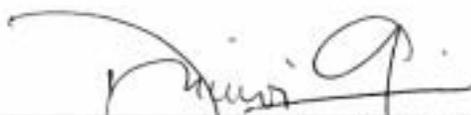
CDD: 530.41 (20^a)

ERITON RODRIGO BOTERO

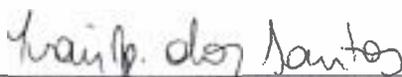
Tese de Doutorado submetida à
Coordenação do Programa de Pós-
Graduação em Física, da Universidade
Federal de São Carlos, como requisito
parcial para a obtenção do título de
Doutor em Ciências.

Aprovado em 01 de outubro de 2009.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dra. Duciinei Garcia
Universidade Federal de São Carlos - DF



Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos
Universidade Estadual de Maringá - DF



Prof. Dr. Luiz Fernando Cótica
Universidade Estadual do Centro-Oeste - DF



Prof. Dr. Paulo Sergio Pizani
Universidade Federal de São Carlos - DF



Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro
Universidade de São Paulo - IFSC

À minha família.

AGRADECIMENTOS

À Deus por esta conquista.

Aos meus pais pelo carinho e incentivo dado durante o desenvolver deste trabalho.

À professora Ducinei Garcia pela amizade, orientação e confiança.

Aos professores José Marques Póvoa, José Antônio Eiras e Michel Venet Zambrano pelos constantes apoios e grande amizade.

Ao técnico e grande amigo Francisco José Picon e à Natália Aparecida Zanardi pelos inúmeros auxílios nos experimentos.

Aos professores Amar Bhalla e Ruyan Guo, e aos membros do Multifunctional Electronic Materials and Devices Research Labb of the University of Texas at San Antonio pelo apoio e orientação nos experimentos de caracterização eletro-ótica.

Aos professores José de Frutos e José Francisco Fernández, Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC-Madrid, pelo apoio e orientação na síntese e preparação de cerâmicas.

Aos grandes amigos e companheiros de sala Fábio, Danilo, Wagner e Bárbara.

Aos amigos de laboratório Claudia, Alina, Pepe, Mané, Evaristo, Ricardo, Robson, Thalita, Erika, Vitor, Thiago, Beto, Henrique, Antônio, Adriana e Andréa que seguiram seus caminhos e ao Delfin, Christian, Fernando, Nayana, William em especial ao Flávio e Ubyrajara.

Aos amigos do Paraná, Ricardo, Gustavo e aos professores Ivair e Luiz, pelos constantes apoios e discussões.

Aos amigos da República, Lucas, Marcelinho, Marcelo, João Marcos, Renato, Mauro, Hygino e Danilo.

A todas as demais pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

À FAPESP pelo auxílio financeiro, concedido a partir da bolsa de doutorado-direto.

SUMÁRIO

RESUMO.....	1
ABSTRACT	3
1- Introdução	5
2- Fundamentos Teóricos e Revisão Bibliográfica	8
2.1- Ferroeletricidade	8
2.2- A estrutura perovskita	16
2.3- Cerâmicas ferroelétricas transparentes (CFT)	18
2.3.1- Efeito eletro-ótico em CFT.....	18
2.3.2- Desenvolvimento de CFT	21
2.3.3- Diagrama de fases de CFT do sistema PLZT	23
2.3.4- CFT do sistema PLZT dopado.....	25
2.3.5- Regras de Pauling para a estabilidade estrutural	29
3- Materiais e Métodos	32
3.1- Síntese de pós e processamento de cerâmicas de PLZT dopado com terras-raras	32
3.2- Técnicas de Caracterização	36
3.2.1- Caracterização Microestrutural	36
3.2.2- Caracterização Estrutural.....	38
3.2.2.a- Determinação de fases por difração de raios X.....	38
3.2.2.b- Caracterizaçãp estrutural a partir do refinamento dos perfis obtidos passo-a-passo.....	39
3.2.3- Caracterização dielétrica.....	41
3.2.4- Caracterização ferroelétrica	43
3.2.5- Caracterização da transmissão ótica	45
3.2.6- Caracterização eletro-ótica	45
4-Resultados e Discussões	56
4.1- Estabilidade estrutural para a ocupação dos dopantes terras-raras no sistema perovskita PLZT 9/65/35	56
4.2- Propriedades estruturais.....	60
4.3- Propriedades microestruturais	80
4.4- Propriedades dielétricas	86
4.5- Propriedades ferroelétricas.....	93
4.6- Propriedades óticas	102
4.7-Propriedades eletro-óticas.....	104

4.7.1- Método estático	104
4.7.2- Método dinâmico ou Compensador Senarmont	107
5- Conclusões	112
6- Propostas de outros trabalhos	115
7- Artigos publicados no período.....	116
8- Bibliografia	118
Anexo A- Detalhamento dos programas utilizados para as técnicas de caracterização eletro-ótica	128

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1- Relação entre centro de simetria e propriedades dos materiais, com destaque a subclasse dos ferroelétricos [1,7]..... 9
- Figura 2- Ciclo representativo da polarização (P) em função do campo elétrico (E) para um material típico ferroelétrico. Os valores indicados são a polarização de saturação (P_S), a polarização remanescente (P_R) e o campo coercitivo (E_C), discutidos em mais detalhes no texto (adaptado da referência [2]). 10
- Figura 3- Permissividade elétrica relativa em função da temperatura, para o sistema ferroelétrico monocristalino $BaTiO_3$ e simetria cristalina para cada intervalo de temperatura (modificada da referência [9]). ϵ_a é a permissividade medida na direção paralela dos planos (1,0,0) e ϵ_c , dos planos (0,0,1)..... 11
- Figura 4- Partes real e imaginária da constante dielétrica em função da temperatura e frequência para a cerâmica ferroelétrica relaxora titanato zirconato de chumbo modificado com lantânio (PLZT), com uma relação molar $La/Zr/Ti= 9/65/35$ [15]..... 12
- Figura 5- Representações de uma estrutura cristalina do tipo perovskita de um material ferroelétrico (adaptada da referência [7]). 17
- Figura 6- Cortes transversais nas famílias de planos $\{0,0,1\}$ e $\{0,0,1/2\}$ de uma estrutura perovskita, com simetria cúbica. 17
- Figura 7- Diagrama de fases do sistema PLZT, a temperatura ambiente e pressão atmosférica (modificado da referência [6]). 24
- Figura 8- Taxa de contração relativa em função da temperatura para as cerâmicas de PLZT 9/65/35 dopado com terras-raras. Testes realizados com a taxa de $10^\circ C/min.$, em ar..... 35
- Figura 9- Fluxograma para a síntese de pós e processamento de cerâmicas de PLZT 9/65/35 dopado com óxidos terras-raras, realizado neste trabalho. 36
- Figura 10- Representação esquemática de uma fotomicrografia de superfície polida e atacada termicamente de uma cerâmica e a respectiva curva de distribuição do diâmetro médio em função do número de grãos, obtidos a partir do método de intersecção de retas, e ajustados por uma função do tipo log-normal (equação (12)). 38
- Figura 11- Quadro resumo para o procedimento de refinamento estrutural, considerando-se que as cerâmicas de PLZT dopado constituem-se de uma única fase perovskita com simetria a se determinar..... 40
- Figura 12- Esquema representativo da montagem experimental para a caracterização dielétrica. 43

- Figura 13 – Esquema representativo do circuito Sawyer-Tower e da montagem experimental para a caracterização ferroelétrica. 44
- Figura 14- Representação esquemática do experimento para a caracterização do efeito eletro-ótico transversal, no caso de aplicação de campo elétrico estático. 50
- Figura 15- Intensidade relativa da luz transmitida (I/I_0) em função da voltagem estática aplicada, e as respostas correspondentes da intensidade transmitida para a voltagem alternada de prova (modificada da referência [99])..... 51
- Figura 16- Representação esquemática do experimento para a caracterização eletro-ótica transversal dinâmica (ou método Senarmont). 52
- Figura 17- Razão entre os raios dos cátions (constituintes do PLZT e dos terras-raras usados como dopantes) e do ânion oxigênio, para a ocupação nos sítios B da estrutura perovskita em função do raio iônico do cátion (com CN=6), de acordo com a primeira regra de Pauling (seção 2.3.5). O gráfico inserido é apenas uma ampliação da região circulada, e as linhas contínuas delimitam a região de estabilidade para esse número de coordenação (NC=6), como indicado na tabela..... 58
- Figura 18 - Razão entre os raios dos cátions (constituintes do PLZT e dos terras-raras usados como dopantes) e do ânion oxigênio para a ocupação nos sítios A da estrutura perovskita em função do raio iônico do cátion (com NC=12), de acordo com a primeira regra de Pauling (seção 2.3.5). O gráfico inserido é apenas uma ampliação da região circulada, e as linhas contínuas delimitam a região de estabilidade para esse número de coordenação (NC=12), como indicado na tabela..... 58
- Figura 19- Perfis de difração de raios X de varredura contínua, a temperatura ambiente, das cerâmicas maceradas de PLZT 9/65/35 dopante, densificadas por prensagem uniaxial a quente. Os picos de difração foram indexados de acordo com a ficha padrão do PLZT com simetria cúbica (JCPDS # 46-036).. 60
- Figura 20- Perfis de difração de raios X de varredura contínua, a temperatura ambiente, de cerâmicas de PLZT dopado, densificadas por prensagem uniaxial a quente e maceradas. O símbolo \blacklozenge marca os picos de difração referentes a fases secundárias formadas a partir de combinação dos óxidos dopantes com os típicos do PLZT, identificadas na Tabela 7, e o símbolo \spadesuit marca o pico referente a um material não identificado..... 62
- Figura 21- Detalhes dos perfis de difração de raios X de varredura contínua, a temperatura ambiente, para os planos (200) e (210), de cerâmicas de PLZT dopado, obtidas por prensagem uniaxial a quente e maceradas. O símbolo \blacklozenge marca o pico de difração referente à fase secundária formada a partir de combinação dos óxido Tm_2O_3 com os óxidos TiO_2 ou ZrO_2 , como identificados na Tabela 7..... 63

Figura 22- Perfis de difração de raios X, experimental, calculado, e diferenças entre o perfis calculado e experimental obtidos pelo refinamento de estrutura a partir do programa GSAS para cerâmicas de PLZT (sem dopante) maceradas, considerando um sistema com estrutura perovskita com simetria romboédrica de grupo espacial R3m. 66

Figura 23- Perfis de difração de raios X, experimental, calculado e diferenças entre o perfis calculado e experimental obtidos pelo refinamento de estrutura, a partir do programa GSAS, para cerâmicas de PLZT:Nd maceradas, considerando um sistema com estrutura perovskita com simetria cúbica de grupo espacial Pm-3m. 67

Figura 24- Perfis de difração de raios X, experimental, calculado e diferenças entre o perfis calculado e experimental obtidos pelo refinamento de estrutura, a partir do programa GSAS, para cerâmicas de PLZT:Ho maceradas, considerando um sistema com estrutura perovskita com simetria ortorrômbica de grupo espacial Pmm. 68

Figura 25- Perfis de difração de raios X, experimental, calculado e diferenças entre o perfis calculado e experimental obtidos pelo refinamento de estrutura, a partir do programa GSAS, para cerâmicas de PLZT:Er maceradas, considerando um sistema com estrutura perovskita com simetria ortorrômbica de grupo espacial Pm-3m. 69

Figura 26- Perfis de difração de raios X, experimental, calculado e diferenças entre o perfis calculado e experimental obtidos pelo refinamento de estrutura, a partir do programa GSAS, para cerâmicas de PLZT:Tm maceradas, considerando um sistema com estrutura perovskita com simetria romboédrica de grupo espacial Pmm. 70

Figura 27- Perfis de difração de raios X, experimental, calculado e diferenças entre o perfis calculado e experimental obtidos pelo refinamento de estrutura, a partir do programa GSAS, para cerâmicas de PLZT:Yb maceradas, considerando um sistema com estrutura perovskita com simetria ortorrômbica de grupo espacial Pmm. 71

Figura 28- Ocupação molar relativa dos íons terras-raras (para 1,0% em peso de dopagem), nos sítios A e/ou B da estrutura perovskita do PLZT, obtida a partir do refinamento estrutural em função do número atômico. A linha contínua, ligando os pontos, é apenas um guia para os olhos. Os números acima de cada ponto são referentes à quantidade molar de dopante calculada. 76

Figura 29- Volume da cela unitária, calculado a partir do refinamento estrutural dos perfis de difração de raios X, do PLZT puro e do PLZT dopado em função: (a) do raio efetivo e (b) da ocupação molar relativa dos íons dopantes nos sítios B. A linha pontilhada refere-se ao valor da matriz PLZT, sem dopante. A linha contínua, ligando os pontos, é apenas um guia para os olhos, mostrando os dois grupos de acordo com a preferência de ocupação. 78

- Figura 30-Tamanho de cristalito, obtido a partir do refinamento estrutural dos perfis de difração de raios X do PLZT puro e do PLZT dopado, em função: (a) do raio efetivo e (b) da ocupação molar relativa dos íons dopantes nos sítios B. A linha pontilhada refere-se ao valor da matriz PLZT. A linha contínua, ligando os pontos, é apenas um guia para os olhos, mostrando os dois grupos de acordo com a preferência de ocupação..... 80
- Figura 31- Micrografias da superfície de fratura do (a) PLZT sem dopante e dopado com: (b) Nd, (c) Ho, (d) Er, (e) Tm e; (f) Yb. 83
- Figura 32- Micrografias das superfícies polidas e atacadas termicamente do PLZT puro e do PLZT dopado e as respectivas curvas de distribuição do tamanho de grão ajustadas segundo a equação 12: (a) PLZT, (b) PLZT:Nd; e (c) PLZT:Ho. 84
- Figura 33- Micrografias das superfícies polidas e atacadas termicamente do PLZT puro e do PLZT dopado e as respectivas curvas de distribuição do tamanho de grão ajustadas segundo a equação 12: (d) PLZT:Er, (e) PLZT:Tm; e (f) PLZT:Yb 85
- Figura 34- Diâmetro médio de grão do PLZT puro e do PLZT dopado, em função: (a) do raio efetivo e (b) da ocupação molar relativa dos íons dopantes nos sítios B. A linha pontilhada refere-se ao valor da matriz PLZT. A linha contínua, ligando os pontos, é apenas um guia para os olhos, mostrando os dois grupos de acordo com a preferência de ocupação. 86
- Figura 35- Permissividade elétrica relativa (partes real ϵ' e imaginária ϵ'') do PLZT puro e do PLZT dopado, em função da temperatura para diferentes frequências. As linhas verticais tracejadas representam a temperatura de *freezing*, T_F , e as linhas contínuas a temperatura de Burns, T_B , definidas na seção 2.1 do capítulo 2..... 87
- Figura 36- Temperatura de máxima permissividade elétrica relativa do PLZT puro e do PLZT dopado, em função: (a) do raio efetivo e (b) da ocupação molar relativa dos íons dopantes nos sítios B. A linha pontilhada refere-se ao valor da matriz PLZT. A linha contínua, ligando os pontos, é apenas um guia para os olhos, mostrando os dois grupos de acordo com a preferência de ocupação. . 91
- Figura 37- Diferença dos valores de T_B e T_F ($\Delta(T_B - T_F)$) que representa o intervalo de temperatura de existência da fase relaxora do PLZT puro e do PLZT dopado, em função: (a) do raio efetivo e (b) da ocupação molar relativa dos íons dopantes nos sítios B. A linha pontilhada refere-se ao valor da matriz PLZT. A linha contínua, ligando os pontos, é apenas um guia para os olhos, mostrando os dois grupos de acordo com a preferência de ocupação. 93
- Figura 38- Curvas de polarização em função do campo elétrico (histerese ferroelétrica) à temperatura ambiente, em 1Hz, do PLZT puro e do PLZT dopado. A linha contínua, ligando os pontos, é apenas um guia para os olhos. 95

Figura 39- Valores da polarização remanescente (P_r) e de saturação (P_s) do PLZT puro e do PLZT dopado, em função: (a) do raio efetivo e (b) da ocupação molar relativa dos íons dopantes nos sítios B. A linha contínua, ligando os pontos, é apenas um guia para os olhos, mostrando os dois grupos de acordo com a preferência de ocupação. 96

Figura 40- Valores do campo coercitivo (E_c), do PLZT puro e do PLZT dopado, em função em função: (a) do raio efetivo e (b) da ocupação molar relativa dos íons dopantes nos sítios B. A linha contínua, ligando os pontos, é apenas um guia para os olhos, mostrando os dois grupos de acordo com a preferência de ocupação..... 96

Figura 41-(a) Campo coercitivo (E_c); (b) polarização de saturação (P_s); e (c) polarização remanescente (P_r) de cerâmicas de PLZT sem dopante e dopado, em função da frequência do campo elétrico aplicado (15kV/cm). A linha contínua, ligando os pontos, é apenas um guia para os olhos. 98

Figura 42- Diferença entre os valores relativos de E_c (ΔE_c), em (a), e da polarização, P_r e P_s (ΔP), em (b) entre as frequências de 500 mHz e 60 Hz, em função da concentração molar relativa dos dopantes nos sítios B. A linha contínua, ligando os pontos, é apenas um guia para os olhos, mostrando os dois grupos de acordo com a preferência de ocupação. 99

Figura 43-(a) Campo coercitivo (E_c); (b) polarização de saturação (P_s); e (c) polarização remanescente (P_r) de cerâmicas de PLZT sem dopante e dopado, em função do número acumulativo de ciclos de histerese (campo elétrico de amplitude 15kV/cm, em 60Hz). A linha contínua, ligando os pontos, é apenas um guia para os olhos..... 101

Figura 44- (a) Valores da variação relativa do campo coercitivo (ΔE_c); (b) valores da variação relativa da polarização (ΔP); em função da concentração molar relativa dos dopantes nos sítios B, após 10^6 ciclos de aplicação de um campo elétrico bipolar, de amplitude de 15 kV/cm, em 60Hz. A linha contínua, ligando os pontos, é apenas um guia para os olhos, mostrando os dois grupos de acordo com a preferência de ocupação. 101

Figura 45- Transmissão ótica, a temperatura ambiente, de cerâmicas de PLZT sem dopante e dopado, com 0,6mm de espessura em função do comprimento de onda. A linha contínua, ligando os pontos, é apenas um guia para os olhos. 103

Figura 46- Valores da transmissão ótica, á temperatura ambiente de amostras com 0,6mm de espessura, de cerâmicas de PLZT sem dopante (linha pontilhada) e dopado, em função: (a) do raio efetivo e (b) da ocupação molar relativa dos íons dopantes nos sítios B. A linha contínua, ligando os pontos, é apenas um guia para os olhos, mostrando os dois grupos de acordo com a preferência de ocupação. 104

- Figura 47- Sinal relativo no fotodetector em função do campo elétrico bipolar contínuo aplicado, para a configuração do efeito eletro-ótico transversal estático, ver descrição da montagem experimental (seção 3.2.6) para cerâmicas de PLZT sem dopante e dopado, para um ciclo completo ($T=1s$). Os pontos não preenchidos representam o primeiro ciclo de aplicação do campo elétrico no material no estado virgem, após tratamento térmico. 106
- Figura 48- Intensidade relativa de luz em função do campo elétrico aplicado para cerâmica de PLZT:Nd, na medida do efeito eletro-ótico (modo transversal, estático, como discutido na seção 3.2.6)..... 107
- Figura 49- Variação da birrefringência para o efeito eletro-ótico quadrático em função do campo elétrico aplicado em 5Hz, utilizando o sistema dinâmico de caracterização eletro-ótica em cerâmicas de PLZT sem dopante e dopado... 110
- Figura 50- Coeficiente eletro-ótico quadrático efetivo (efeito Kerr), em função em função: (a) do raio efetivo e (b) da ocupação molar relativa dos íons dopantes nos sítios B em cerâmicas de PLZT dopadp. A linha contínua, ligando os pontos, é apenas um guia para os olhos..... 111

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Composições de CFT e os respectivos valores dos coeficientes eletro-óticos quadráticos [39].....	22
Tabela 2- Quadro geral de estudos de dopagem do sistema cerâmico PLZT (diferentes razões molares La/Zr/Ti) e os efeitos de destaque provocados pela adição de dopantes nas propriedades estruturais, microestruturais, ferroelétricas e dielétricas desse sistema.....	26
Continuação: Tabela 3- Quadro geral de estudos de dopagem do sistema cerâmico PLZT (diferentes razões molares La/Zr/Ti) e os efeitos de destaque provocados pela adição de dopantes nas propriedades estruturais, microestruturais, ferroelétricas e dielétricas desse sistema.	27
Tabela 4- Valores críticos para a estabilidade da estrutura para distintos valores de NC de acordo com a primeira regra de Pauling [76, 77].	31
Tabela 5- Procedência, pureza e condições de tratamento térmico dos precursores utilizados para a síntese de pós de PLZT 9/65/35.....	34
Tabela 6- Valores dos raios dos íons constituintes do PLZT e dos íons terras-raras usados como dopantes no PLZT, para NC = 6 e 12 [101].....	57
Tabela 7- Composições químicas das possíveis fases secundárias encontradas nos perfis de difração de raios X de cerâmicas de PLZT dopado, obtidas por prensagem uniaxial a quente e maceradas.	63
Tabela 8- Fatores de qualidade do processo de refinamento estrutural, parâmetros de rede obtidos pelo refinamento de estrutura a partir do programa GSAS, para cerâmicas de PLZT (sem dopante), considerando um sistema com estrutura perovskita para diferentes simetrias.	65
Tabela 9- Fatores de qualidade do processo de refinamento estrutural, parâmetros de rede obtidos pelo refinamento de estrutura, a partir do programa GSAS, para cerâmicas de PLZT:Nd maceradas, considerando um sistema com estrutura perovskita para diferentes simetrias.	66
Tabela 10- Fatores de qualidade do processo de refinamento estrutural, parâmetros de rede obtidos pelo refinamento de estrutura a partir do programa GSAS para cerâmicas de PLZT:Ho maceradas, considerando um sistema com estrutura perovskita para diferentes simetrias.	67
Tabela 11- Fatores de qualidade do processo de refinamento estrutural, parâmetros de rede obtidos pelo refinamento de estrutura, a partir do programa	

GSAS, para cerâmicas de PLZT:Er maceradas, considerando um sistema com estrutura perovskita para diferentes simetrias. 68

Tabela 12- Fatores de qualidade do processo de refinamento estrutural, parâmetros de rede obtidos pelo refinamento de estrutura, a partir do programa GSAS, para cerâmicas de PLZT:Tm maceradas, considerando um sistema com estrutura perovskita para diferentes simetrias. 69

Tabela 13- Fatores de qualidade do processo de refinamento estrutural, parâmetros de rede obtidos pelo refinamento de estrutura, a partir do programa GSAS, para cerâmicas de PLZT:Yb maceradas, considerando um sistema com estrutura perovskita para diferentes simetrias. 70

Tabela 14- Valores das concentrações molares dos íons de Pb, La, Zr e Ti, obtidos pelo refinamento de estrutura, a partir do programa GSAS, para cerâmicas de PLZT 9/65/35 dopado e sem dopante, considerando-se diferentes simetrias para a estrutura perovskita para diferentes simetrias. Os resultados em negrito são aqueles cujo refinamento tem os melhores índices de concordância (ver Tabelas 8-13). 72

Tabela 15- Valores da concentração molar equivalente a 1,0% em peso do óxido de cada dopante adicionado ao PLZT 9/65/35, e valores da concentração molar dos íons terras-raras dopantes nos sítios A e nos sítios B, obtidos pelo refinamento de estrutura a partir do programa GSAS para cerâmicas de PLZT dopado, considerando-se diferentes simetrias para a estrutura perovskita para diferentes simetrias. Os resultados em negrito são aqueles cujo refinamento tem os melhores índices de concordância (ver Tabelas 8-13). 73

Tabela 16-Valores do raio efetivo (r_{ef}) dos íons usados como dopantes no sistema PLZT, calculado a partir da média ponderada dos raios iônicos para o número de coordenação 6 (sítio B) e 12 (sítio A) e da ocupação relativa dos íons em cada sítio, obtido por refinamento estrutural (Tabela 15), para a simetria de melhor concordância. 76

Tabela 17- Propriedades dielétricas do PLZT puro e do PLZT dopado, obtidos a partir da análise das curvas de permissividade elétrica em função da temperatura (Figura 35): permissividade elétrica relativa máxima (ϵ'_m), da temperatura de máxima permissividade T_m e da difusividade da transição (Δ) utilizando o modelo Eiras-Santos (equação (3)); da temperatura de *freezing* (T_F), utilizando o modelo Vogel-Fulcher (equação (4)); e da temperatura de Burns (T_B), estimada segundo o procedimento discutido na referência [19]. 88

Tabela 18- Valores característicos obtidos a partir da análise das curvas de histerese ferroelétrica (curvas da Figura 39), a temperatura ambiente e 1Hz, do PLZT puro e do PLZT dopado. 95

Tabela 19- Coeficiente eletro-ótico quadrático efetivo, obtido a partir dos ajustes da curva da birrefringência em função do campo elétrico (Figura 49), para as freqüências de campo elétrico de prova de 5Hz. 111

RESUMO

Neste trabalho investigou-se a ocupação de sítios na rede cristalina do sistema ferroelétrico perovskita $(\text{Pb,La})(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$, ou PLZT, por íons terras-raras trivalentes, utilizados como dopantes, e a influência dessa ocupação nas propriedades estruturais, microestruturais, dielétricas, ferroelétricas, óticas e eletro-ólicas do material na forma cerâmica.

Os óxidos terras-raras dopantes (Nd_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 , Tm_2O_3 e Yb_2O_3) foram adicionados, na concentração de 1,0 % em peso, aos pós cerâmicos de PLZT (com $\text{La/Zr/Ti}=9/65/35$), sintetizados pelo método convencional de mistura de óxidos, e re-calcinados. Corpos cerâmicos, conformados a partir dos pós moídos, foram densificados por prensagem uniaxial a quente. As propriedades das cerâmicas foram analisadas comparativamente em relação ao tipo/efeito do dopante terra-rara. A caracterização estrutural, a temperatura ambiente, foi realizada a partir do refinamento dos perfis de difração de raios X utilizando o método de Rietveld. Assim, se propôs, para cada composição de PLZT dopado, a estequiometria efetiva, o parâmetro de rede e a simetria cristalina.

Confirmou-se que a ocupação dos dopantes terras-raras nos sítios A e B da matriz perovskita (ABO_3) do PLZT é ditada pelo tamanho de seus raios iônicos, já previstos pela análise das regras de estabilidade estrutural de Pauling. Portanto, o efeito da ocupação (aliovalente) desses íons substitucionais foi investigado em função de um novo parâmetro, o “raio efetivo”, definido pela média ponderada do raio iônico, considerando-se o número de coordenação, e a concentração do dopante do sítio ocupado, ou seja, um parâmetro que considera a característica geométrica do íon (a qual o identifica), assim como sua concentração molar relativa no sítio ocupado.

Assim, foi observado que dopantes com valores de raio efetivo $> 1,2 \text{ \AA}$, como no caso do Nd^{+3} , têm ocupação preferencial nos sítios A da matriz PLZT. Neste caso, a temperatura ambiente, se estabiliza uma simetria cristalina do tipo cúbica (paraelétrica), o que resulta em um material com efeito eletro-ótico

predominantemente quadrático e curvas de polarização versus campo elétrico do tipo *slim-loop*. Observou-se até o limite de 1,0% em peso de Nd_2O_3 adicionado, o que equivale a $\sim 1,9\%$ em mol do íon Nd^{+3} , não há a formação de fases segregadas, o que indica sua estabilidade na rede cristalina. A ocupação aliovalente preferencial nos sítios A, neste caso como também no caso do Ho^{+3} , resulta na formação de vacâncias nesse mesmo sítio, V_A , assim, os efeitos dessas vacâncias, como a redução dos valores da polarização e o aumento da difusividade da transição de fase podem ser observados. Já para o caso de dopantes com raio efetivo $< 1 \text{ \AA}$, caso de Tm^{+3} e Yb^{+3} , observou-se que sua ocupação preferencial ocorre nos sítios B da estrutura perovskita do PLZT. Neste caso a formação de vacâncias, por ser também uma ocupação aliovalente, ocorre nos sítios do oxigênio, V_O . As conseqüências dessas vacâncias, como o aumento da polarizabilidade, o processo de fadiga ferroelétrica e o efeito eletro-ótico linear, foram observadas para essas cerâmicas. Para a concentração de 1,0% em peso desses óxidos adicionado à matriz de PLZT já se observa a formação de fases segregadas, o que resulta na redução dos valores da transmissão ótica. Dopantes com raios efetivos intermediários, como é o caso do Er^{+3} possuem ocupação dividida entre os sítios A e os sítios B, tal que as influências dessa incorporação são mistas para os dois casos.

Desse modo, baseado nesses resultados, propõe-se a existência de um limite de concentração de dopantes trivalentes nos sítios A (ou B) da estrutura perovskita do PLZT 9/65/35, tal que os efeitos de sua ocupação podem ser vistos com diferentes tendências em relação à matriz sem dopante.

ABSTRACT

In this work, were investigated the occupancy of rare-earth ions in lattice site of the ferroelectric system (Pb,La)(Zr,Ti)O₃, or PLZT. The influence on the structural, microstructural, dielectric, ferroelectric, optical and electro-optical properties, due to the aliovalent occupancy were also investigated.

The rare-earth oxides (Nd₂O₃, Ho₂O₃, Er₂O₃, Tm₂O₃ e Yb₂O₃) were added, at 1.0 weight %, to the ceramic powders of PLZT (with La/Zr/Ti=9/65/35), synthesized by the conventional oxide mixing process, and then were re-calcined. The ceramic bodies, conformed from the milled powders, were densified by uniaxial hot pressing method. The properties of the ceramics were comparatively analyzed as a function of the rare-earth doping ions. The structural characterization, at room temperature, was made using the Rietveld refinement of the XRD patterns. In this way, for each composition, the effective stoichiometry, the lattice parameter and the crystalline symmetry were identified.

The occupancy of the rare-earth ions were confirmed in the both, A and B, sites of the PLZT's perovskite structure (ABO₃). The ionic occupancy is ruled by its atomic radii, pre-determined by Pauling rules for the structural stability. The effects of the aliovalent ionic occupancy were investigated using a novel parameter, the "effective radius", defined as an average of the radius and the atomic concentration for each coordination number, i.e., a parameter which the geometric characteristic of the ion (ionic radius) and its molar content in each site are considered.

In this way, it was observed that dopants with effective radius > 1.2 Å, as the Nd⁺³, preferentially occupy the A sites of the PLZT's perovskite structure. In this specific case, at room temperature, a cubic crystalline symmetry (paraelectric) was stabilized; a typical quadratic electro-optic effect and a slim-loop polarization hysteresis were found. Up to 1.0 weight % of Nd₂O₃, ~1.9 mol % of Nd⁺³, were found no formation of segregated phase, that shows the ion stability in the crystalline lattice. The preferential occupancy of the A sites, as also in the case of the Ho⁺³, have the formation of lattice vacancies in the A

sites, as consequence. The effects of these vacancies are the decrease of the polarization values and an increase of the diffusiveness of the phase transition. By the way, for doping ions with effective radius $<1\text{\AA}$, as in the case of the Tm^{+3} and Yb^{+3} , the preferential occupancy in the PLZT's perovskite structure are in the B sites. In such way, oxygen sites vacancies (V_{O}) are originated. For these cases, an increase of the electrical polarization, the ferroelectric fatigue process and the linear electro-optic effect could be observed. In this case, for the doping content of 1.0 weight %, added in the PLZT's matrix, a formation of segregated phase and a consequent reduction the optical transmittance values can be observed. Dopants with intermediary effective radius, as the Er^{+3} , have the lattice occupation in the both (A and B) sites equally divided, and the effects of this class of occupancy are mixed from the two cases discussed.

Based on these results, it is proposed one limit for the trivalent ions occupancy in both A/B sites of the perovskite structure of the PLZT 9/65/35, where the effects of aliovalent ion substitution induce different changes in the properties of the ceramics.

1- Introdução

Por mais de 50 anos, desde a descoberta da piezoelectricidade em cerâmicas ferroelétricas polarizadas*, vêm sendo realizados estudos sobre as propriedades e características de materiais ferroelétricos em sua forma cerâmica. São mais de 7.500[†] publicações que relatam suas propriedades e discutem modelos associados às diversas características dessa classe de materiais (polarização; permissividade elétrica; transições de fase; propriedades óticas; eletro-óticas; e etc.)[‡]. Por sua vez, cerâmicas ferroelétricas transparentes (CFT) é uma subclasse desses sistemas ferroelétricos que podem apresentar, além de transparência na região do visível e infravermelho próximo, altos coeficientes eletro-óticos, representando uma alternativa aos monocristais em dispositivos opto-eletrônicos.

Em uma história mais recente, a partir do ano 2000, surgiu o interesse em conjugar propriedades fotônicas à versatilidade das CFT, por meio da dopagem das cerâmicas com íons laser-ativos (da família dos terras-raras). O Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas (GCFerr) foi o pioneiro na produção e caracterização de CFT dopadas com terras-raras para esse fim. Os resultados encontrados mostraram a potencialidade desses materiais na construção de lasers de estado-sólido de alta potência. Contudo, a influência da adição dos dopantes terras-raras nas propriedades estruturais, ferroelétricas, dielétricas, óticas e eletro-óticas desse sistema ainda precisavam ser analisadas. O desenvolvimento desse presente trabalho, portanto, foi objetivando a relação entre as propriedades estruturais (em termos da ocupação e alterações na simetria da rede cristalina) e as propriedades dielétricas, ferroelétricas, microestruturais, óticas e eletro-óticas de CFT do sistema perovskita titanato zirconato de chumbo modificado com lantânio (PLZT) em função do tipo de

* Ou seja, apresentam uma polarização macroscópica remanescente não-nula, originada após a aplicação de um campo elétrico estático suficientemente alto

[†] Consulta no web of science (www.isiknowledge.com/) com a palavra chave "ferroelectric ceramics" em 24 de agosto de 2009.

[‡] Isso se dá, principalmente, pelo grande apelo tecnológico dos inúmeros sistemas ferroelétricos.

terra-rara utilizado, dentro de um grupo de íons preferencialmente trivalente (Nd, Ho, Er, Tm e Yb).

Sendo assim, no segundo capítulo dessa tese, descrevem-se as características básicas dos materiais ferroelétricos, e as regras para sua estabilidade, com uma discussão dos modelos fenomenológicos sobre transição de fase e comportamento relaxor desses materiais. Ao final desse capítulo é apresentada uma revisão bibliográfica sobre o sistema PLZT e PLZT dopado.

No terceiro capítulo, descrevem-se os procedimentos experimentais adotados, tanto para a síntese e processamento das cerâmicas, quanto para a sua caracterização estrutural, microestrutural, dielétrica, ferroelétrica, ótica e eletro-ótica. Neste caso, foi dada uma ênfase especial à descrição do tratamento de dados para a análise estrutural, para o qual se testou diferentes protocolos de refinamento. Além disso, também se detalha as técnicas de caracterização eletro-ótica que foram implementadas na GCFerr durante este trabalho.

No quarto capítulo, “Resultados e Discussões”, discute-se, inicialmente, a estabilidade da estrutura cristalina do PLZT, segundo as regras de Pauling, analisando-se a influência dos diferentes terras-raras utilizados. A seguir, apresentam-se os resultados da análise estrutural do sistema, a partir do refinamento (método de Rietveld) dos perfis de difração de raios X. A partir dessa análise, um parâmetro geométrico (raio iônico) combinado com a ocupação de cada dopante terra-rara na rede cristalina do PLZT, foi utilizado para a representação funcional das propriedades microestruturais, dielétricas, ferroelétricas, óticas e eletro-óticas. Uma discussão dos resultados observados é apresentada quanto às regras de ocupação de íons trivalentes na matriz PLZT e sua influência geral nas propriedades.

No capítulo 5 são apresentadas as conclusões sobre os resultados obtidos, e no capítulo 6 se apresentam sugestões de outros trabalhos que podem ser realizados. A produção bibliográfica (artigos submetidos e publicados) do período de doutoramento é apresentada no capítulo 7. O anexo, Detalhamento dos programas utilizados para as técnicas de caracterização

eletro-ótica, mostra as linhas de comando (rotinas) dos programas desenvolvidos para a caracterização eletro-ótica, utilizando a plataforma HP-VEE.

2- Fundamentos Teóricos e Revisão Bibliográfica

2.1- Ferroeletricidade

De acordo com a simetria cristalina, os materiais podem ser classificados em 32 grupos pontuais, ou grupos de simetria, que se subdividem em: 21 grupos não-centrossimétricos (condição necessária para a existência da piezoeletricidade) e 11 centrossimétricos (ou não piezolétricos). Dos materiais não-centrossimétricos, 20 grupos são piezolétricos (polarizáveis sob ação de tensão mecânica). Desses 20, 10 grupos são classificados como materiais piroelétricos (possuem polarização espontânea) entre os quais, por sua vez, se encontra o subgrupo dos materiais ferroelétricos (como representado na Figura 1). Assim, ferroelétricos são materiais que se diferenciam dos demais dielétricos polares por apresentarem polarização espontânea em certo intervalo de temperatura (acima da qual a polarização se anula e o material passa ao estado paraelétrico), à pressão isotrópica e na ausência de um campo elétrico externo [1]. Os materiais ferroelétricos, cristalograficamente, podem ter estruturas do tipo perovskita, pirocloro, tungstênio bronze e de camadas de bismuto, com distintas simetrias [1-2].

Os materiais ferroelétricos possuem momentos de dipolo elétrico espontâneos, agrupados aleatoriamente em domínios ferroelétricos, que podem ser alinhados com a aplicação de um campo elétrico externo (inferior ao campo de ruptura dielétrica). Neste caso, devido à aleatoriedade de orientação dos domínios, a energia interna total do sistema é minimizada [3]. Assim, pode-se dizer que a característica essencial de um ferroelétrico não se deve ao fato de apresentar polarização espontânea, mas, preferencialmente, ao fato da polarização espontânea poder ser revertida pela aplicação de um campo elétrico externo, como representado pela curva de histerese da Figura 2. A aplicação de um campo elétrico, em um material ferroelétrico, tende a alinhar os dipolos elétricos em sua direção, tal que o valor da polarização, que era inicialmente nula, alcança (em um campo elétrico com magnitude suficientemente alta) o seu valor de saturação (P_s). Quando o campo é

removido, uma polarização remanescente (P_r) pode ser observada. Para inverter a direção da polarização, um campo elétrico deve ser aplicado no sentido contrário ao do vetor polarização, a partir de uma magnitude conhecida como campo coercitivo (E_c). Como uma consequência desta orientabilidade do eixo polar, os materiais ferroelétricos são utilizados em inúmeras aplicações tecnológicas [4-6].

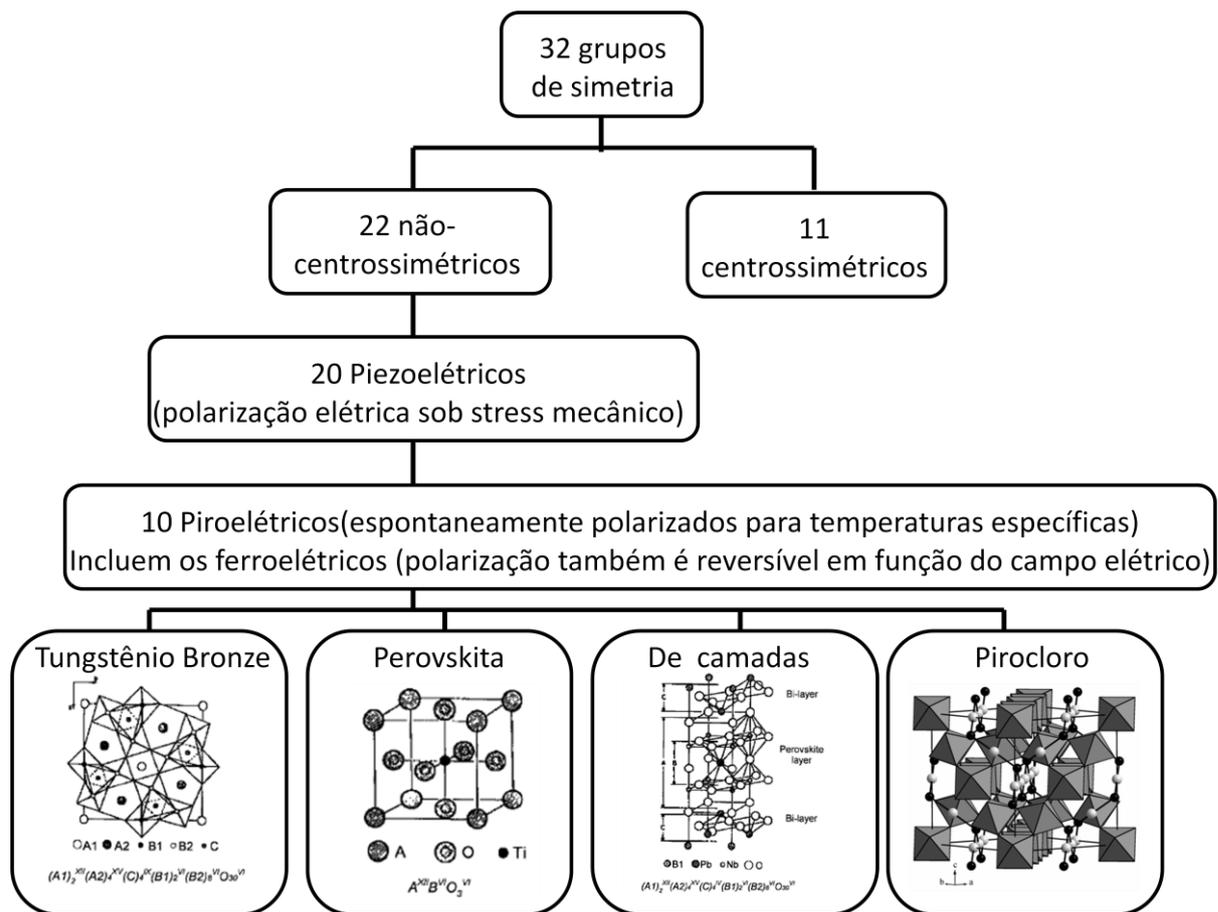


Figura 1- Relação entre centro de simetria e propriedades dos materiais, com destaque a subclasse dos ferroelétricos [1,7]

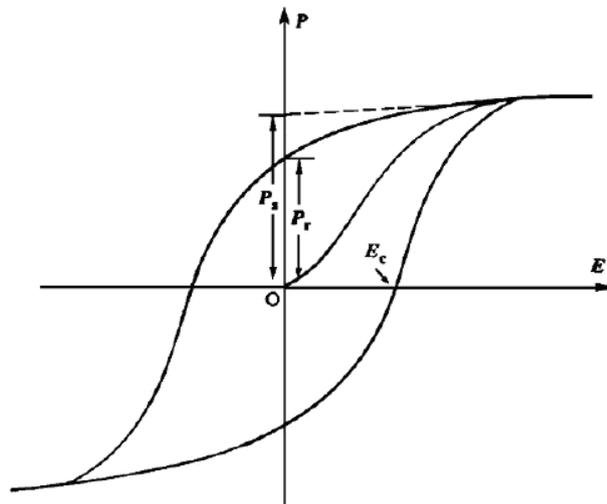


Figura 2- Ciclo representativo da polarização (P) em função do campo elétrico (E) para um material típico ferroelétrico. Os valores indicados são a polarização de saturação (P_s), a polarização remanescente (P_r) e o campo coercitivo (E_c), discutidos em mais detalhes no texto (adaptado da referência [2]).

Mais comumente conhecidos, os materiais ferroelétricos que possuem transições de fase (as quais podem ser entre fases ferroelétricas diferentes ou ferroelétrica-paraelétrica) acompanhadas por transformações estruturais são chamados de “displacivos” [8]. Nesses casos, as transições são, geralmente, caracterizadas por variações abruptas, ou máximos, em propriedades mensuráveis desses materiais, tais como: calor específico, constante dielétrica e coeficientes de expansão térmica, em temperaturas críticas [9]. Por exemplo, na Figura 3, mostra-se uma curva típica da variação da constante dielétrica em função da temperatura, em que se percebe as anomalias geradas nos intervalos em que ocorrem as transições de fase estrutural/ferroelétrica no sistema ferroelétrico monocristalino BaTiO_3 . Como se percebe para o caso representado, cuja seqüência de transições é romboédrica-ortorrômbica, ortorrômbica-tetragonal e tetragonal-cúbica, em geral, as estruturas cristalinas evoluem para um estado de maior simetria em função do aumento da temperatura [9].

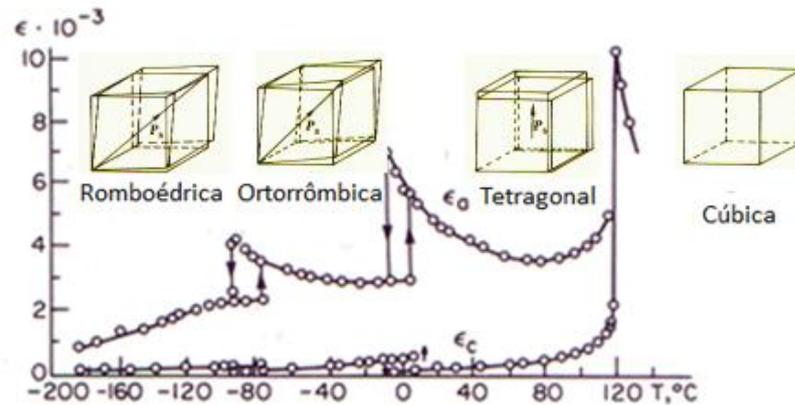


Figura 3- Permissividade elétrica relativa em função da temperatura, para o sistema ferroelétrico monocristalino BaTiO_3 e simetria cristalina para cada intervalo de temperatura (modificada da referência [9]). ϵ_a é a permissividade medida na direção paralela dos planos (1,0,0) e, ϵ_c , dos planos (0,0,1).

Uma descrição para o comportamento dos ferroelétricos, na região da transição de fase, foi proposta por Devonshire baseado na teoria de Landau-Ginzburg [11,12]. Especificamente, observa-se na curva da permissividade elétrica em função da temperatura, uma anomalia (um máximo) em T_C (temperatura de transição ou de Curie), enquanto que o valor da polarização espontânea cai a zero abruptamente, ou de maneira lenta, em transições de fase de primeira e segunda ordem, respectivamente, a partir desta temperatura.

Para temperaturas acima de T_C , esses materiais estão na fase paraelétrica (apolar), e o comportamento da parte real da susceptibilidade elétrica (χ) pode ser descrito, em função da temperatura, pela lei de Curie-Weiss [2]:

$$\chi = \frac{C}{(T - T_C)}$$

(1)

onde C é a constante de Curie, característica de cada material.

Contudo, a maioria dos materiais ferroelétricos apresenta transições de fase com picos de permissividade elétrica mais alargados do que os previstos

por Devonshire (o que caracteriza uma transição de fase difusa). Transições difusas podem ocorrer, principalmente, devido a anisotropias no crescimento dos grãos, flutuações composicionais, defeitos pontuais cristalinos e/ou devido ao comportamento conhecido como relaxor [13].

Materiais ferroelétricos relaxores (FR) são conhecidos, também, por apresentarem uma forte dispersão da resposta dielétrica com a frequência, de modo que as temperaturas de máximo das partes real e imaginária da constante dielétrica não coincidem e não é verificado o comportamento de Debye para a dispersão do máximo das curvas de permissividade elétrica. Por outro lado, a dispersão com a frequência ocorre de maneira distinta nas curvas da parte real e da parte imaginária da permissividade elétrica. Enquanto que os valores da parte real diminuem, os da parte imaginária aumentam em função da frequência [14], como visto na Figura 4, para um exemplo típico de um material ferroelétrico com caráter relaxor.

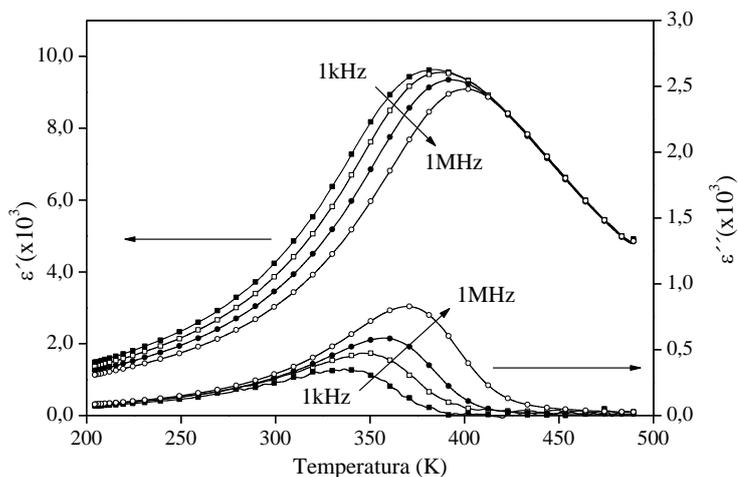


Figura 4- Partes real e imaginária da constante dielétrica em função da temperatura e frequência para a cerâmica ferroelétrica relaxora titanato zirconato de chumbo modificado com lantânio (PLZT), com uma relação molar La/Zr/Ti= 9/65/35 [15].

Para os FR, a anomalia da permissividade elétrica é observada nas regiões em torno de T_m , superiores a T_C definida pela lei de Curie-Weiss. Nesses casos, a curva da parte real da susceptibilidade elétrica pode ser descrita pela equação de Curie-Weiss modificada [16]:

$$\chi = \frac{C_1}{(T - T_m)^\gamma} \quad (2)$$

onde os valores de γ ($1 \leq \gamma \leq 2$) determinam o grau de difusividade na transição, e C_1 é a constante de Curie modificada.

Em geral, em sistemas FR, somente para temperaturas acima da temperatura de Burns, ou T_B , superiores à temperatura de máxima permissividade elétrica (T_m), é que o material passa a ter um comportamento típico para o estado paraelétrico, seguindo a lei de Curie-Weiss (eq. (1)). A temperatura de Burns foi observada pela primeira vez por Burns e Dacol [17], a partir dos resultados de medidas da dependência do índice de refração (n) com a temperatura. Foi encontrado, em materiais ferroelétricos relaxores, que apenas em $T=T_B$ há uma quebra do comportamento linear da variação do índice de refração n , fato esperado em $T=T_C$ para ferroelétricos ditos normais, no resfriamento. Neste contexto, Burns e Dacol associaram tal mudança com o surgimento de nanoregiões polares, que ocorrem justamente em T_B . Tais regiões nanométricas, conhecidas como nanodomínios ferroelétricos, ou simplesmente nanoclusters polares (NP) possuem direções aleatórias (na ausência de um campo elétrico externo), como proposto posteriormente por Kleemann [18]. Nesse contexto, alguns autores, como os da referência [19], definiram T_B como a temperatura em que o inverso da susceptibilidade elétrica não segue mais uma relação linear com a temperatura durante o processo de resfriamento, ou seja, o material não segue mais a lei de Curie Weiss (equação 1).

Em trabalhos mais recentes, que explicam e quantificam a difusividade da transição de fase em materiais FR, baseados na distribuição e interação dos NP, sugere-se que a parte real da permissividade elétrica, no entorno da transição de fase, pode ser escrita por:

$$\varepsilon' = \frac{\varepsilon_m'}{1 + \left(\frac{T - T_m}{\Delta}\right)^\xi} \quad (3)$$

nesse caso ξ indica o caráter da transição de fase ($\xi=1$ para uma transição de fase normal, e, $\xi= 2$, para uma transição de fase completamente difusa; os valores intermediários entre 1 e 2 indicam para qual dos dois tipos de transição o material mais se aproxima), Δ é o parâmetro de difusividade da transição (relacionado com a largura do pico da transição de fase), ε'_m é o valor máximo da parte real da permissividade dielétrica, e, T_m , é a respectiva temperatura [20].

No entanto, por ser tratado basicamente como um processo estrutural e se estender a todas as simetrias cristalinas, a dinâmica de formação dos NP, e, conseqüentemente, o comportamento relaxor e a transição de fase difusa de materiais ferroelétricos ainda não foram completamente esclarecidos [18]. Existem quatro modelos que descrevem os mecanismos de formação dos NP e tentam relacioná-los às propriedades dinâmicas dos FR:

1- o modelo de flutuação composicional, proposto por Smolesnki [13] e Isupov [16], considera que os NP possuem diferentes composições químicas e, portanto, possuem temperaturas de transição (T_C) distintas (distribuídas simetricamente em torno de um valor médio), de modo que no processo de resfriamento as transições de fase ferroelétricas locais ocorrem nas regiões onde T_C é maior, enquanto que as outras partes do cristal permanecem na fase paraelétrica. Para este modelo o número de NP que contribui para o processo de relaxação é fortemente dependente da temperatura;

2- o modelo da superparaelectricidade, proposto por Cross [21], é um modelo baseado nas idéias do modelo de flutuação composicional, porém com analogias ao superpamagnetismo, de modo que uma transição de fase difusa seria o reflexo também da distribuição volumétrica dos NP, e não somente de seus diferentes valores de T_C . Por este modelo, o vetor polarização dos NP possui mobilidade em função do volume, de modo que, há uma temperatura fixa, somente os NP de menor volume responderiam a campos de baixas intensidades. Além disso, em temperaturas suficientemente altas, a direção do vetor polarização dos NP varia livremente, fazendo com que o material se

comporte, macroscopicamente, como um material paraelétrico que deveria seguir a lei de Curie-Weiss, o que nem sempre é observado;

3- o modelo de vidros de spin, ou *spin-glass* [22], é uma extensão do modelo de superparaeletricidade, já que explica o comportamento de Curie-Weiss para altas temperaturas. Este modelo considera que os NP possuem interação de curto alcance, tal que, somente a uma temperatura muito abaixo de T_m , a dinâmica volumétrica dos NP se reduz bruscamente e eles se “congelam” em um estado não-ergódico, durante o processo de resfriamento. Por analogia ao fenômeno de materiais ferromagnéticos, essa temperatura é conhecida como temperatura de *freezing* do material (T_F). Abaixo de T_F , a simetria cristalina do material permanece centrossimétrica, no entanto, o material pode ser transformado, irreversivelmente, a partir da aplicação de um campo elétrico, em um ferroelétrico normal [23]. O valor de T_F pode ser determinado pela equação proposta por Vogel-Fulcher [24]:

$$\omega = f_0 \exp\left(\frac{-E_0}{K(T_m - T_F)}\right) \quad (4)$$

onde, K é a constante de Boltzmann, E_0 é a energia de ativação, f_0 é a frequência de Debye, e, T_m , a temperatura de máximo para cada frequência (ω).

4- o modelo de campos aleatórios, proposto por Kleemann, Westphal, e Glinchuk [25], considera que somente NP de baixa simetria podem ser formados, já que a presença de campos elétricos aleatórios, originados da heterogeneidade química dos sítios cristalinos dos FR, inibe a formação espontânea de macrodomínios. Desse modo, no material FR, as interações de curto-alcance entre os NP são sempre frustradas devido à presença desses campos aleatórios, mesmo abaixo de T_F .

A despeito das diferenças entre as propostas quanto ao que origina e aos mecanismos que regem a dinâmica dos NP, percebe-se que todas os

tratam como sendo, genericamente, uma distribuição de regiões polares em uma matriz apolar. A concentração e a distribuição dessas regiões dependeriam de outros parâmetros além da simetria cristalina, tais como grau de desordem químico e estrutural, tipos e distribuição de defeitos, efeito de tamanho de grão (no caso de materiais policristalinos), entre outros.

2.2- A estrutura perovskita

Como discutido na seção 2.1, os materiais ferroelétricos podem apresentar diferentes tipos de estruturas cristalográficas. Os com estrutura perovskita são os que mais vêm sendo explorados nas últimas décadas, principalmente pelo fato de apresentarem excelentes propriedades, e serem mais fáceis de obter tanto na forma monocristalina, policristalina e de filmes finos [7].

A fórmula química que representa os materiais com estrutura perovskita é a ABO_3 , onde A e B podem ser íons metálicos, e O são oxigênios, conectados na forma de um octaedro. Os sítios A possuem número de coordenação (NC) igual a 12, e são ocupados por íons de valência 1, 2 ou 3. Os sítios B, com NC= 6, são ocupados por íons de valência 3, 4 ou 5. Alguns exemplos de representações da estrutura perovskita ideal (simetria cúbica) são mostradas na Figura 5. Assumindo que os íons de uma estrutura perovskita, com simetria cúbica, são como esferas rígidas perfeitamente empacotadas, o parâmetro de rede a (tamanho da aresta), pode ser determinado por:

$$a = \frac{2(r_A + r_O)}{\sqrt{2}} \quad (5)$$

ou,

$$a = 2(r_B + r_O) \quad (6)$$

onde: r_A , r_B e r_O são os raios iônicos dos íons nos sítios A, B e do oxigênio, respectivamente, como representados na Figura 6.

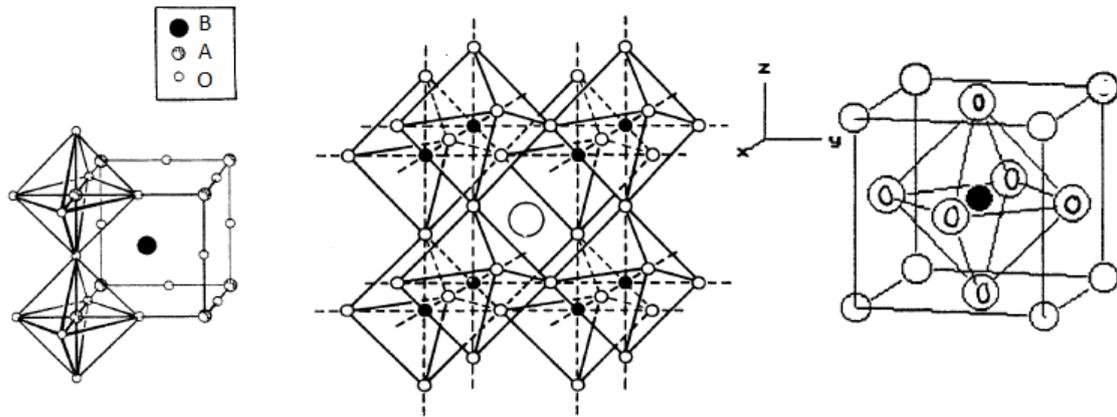


Figura 5- Representações de uma estrutura cristalina do tipo perovskita de um material ferroelétrico (adaptada da referência [7]).

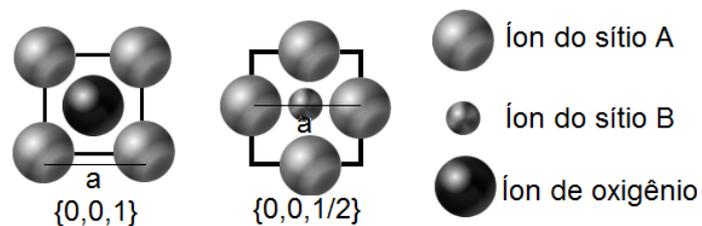


Figura 6- Cortes transversais nas famílias de planos $\{0,0,1\}$ e $\{0,0,1/2\}$ de uma estrutura perovskita, com simetria cúbica.

O nome perovskita é originário da classe de materiais do tipo CaTiO_3 , estudados, juntamente com o BaTiO_3 , por Goldschmidt na década de 20. Tais estudos foram os precursores das idéias do fator de empacotamento de átomos e da estabilidade estrutural de materiais [7]. Neste contexto Goldschmidt [26] introduziu o conceito de fator de tolerância t :

$$t = \frac{R_a + R_x}{\sqrt{2}(R_b + R_x)}$$

(7)

onde se considera que um átomo dopante é estável em uma estrutura perovskita, somente se a razão entre seu raio (R_x) e os raios dos átomos dos sítios A e B, R_a e R_b respectivamente, for a mais próxima de 1. De modo que a ocupação dos dopantes entre os sítios A e B da estrutura perovskita do tipo ABO_3 , portanto, é estabelecida como uma função de propriedades geométricas, como o tamanho de seus raios iônicos desses dopantes [27].

Por ser uma estrutura eletricamente neutra, a incorporação de dopantes aliovalentes gera defeitos estruturais, como vacâncias, a fim de se manter a o equilíbrio de cargas do sistema, no caso de dopagens com íons aliovalentes. Assim, no caso da incorporação em uma estrutura perovskita, pode-se dividir a classe dos dopantes (segundo a valência do sítio em que são incorporados) em dois grupos [28]:

1- dos aceitadores: elementos que são incorporados com valência menor do que do íon substituído. Para a compensação de cargas, ocorreria a formação de vacâncias de oxigênio, que se distribuiriam aleatoriamente na rede cristalina.

2- dos doadores: elementos que são incorporados com valência maior do que a do cátion substituído, induzindo a formação de vacâncias nos sítios A e/ou B (positivos) para a manutenção da eletroneutralidade. A formação de vacâncias nos sítios A provocaria a minimização das tensões da rede.

2.3- Cerâmicas ferroelétricas transparentes (CFT)

2.3.1- Efeito eletro-ótico em CFT

Materiais sólidos transparentes são utilizados em inúmeras aplicações tecnológicas, sejam elas na área de telecomunicação, bélica, dispositivos eletrônicos e até mesmo médico/hospitalar [1-5,29].

A compreensão dos processos de propagação da radiação eletromagnética em um cristal transparente pode ser descrita completamente em termos do tensor impermeabilidade dielétrica η_{ij} , onde η é definido como o inverso da permissividade elétrica do material, sendo ambos tensores assimétricos. A relação entre as componentes direcionais do tensor impermeabilidade dielétrica de um sistema cristalino pode ser escrita em termos da elipsóide de índices, que em sua forma simplificada no sistema cartesiano é dada por [30]:

$$\frac{x^2}{n_x^2} + \frac{y^2}{n_y^2} + \frac{z^2}{n_z^2} = 1 \quad (8)$$

com x , y e z sendo as direções dos eixos principais e n_x , n_y e n_z são os respectivos índices de refração.

De acordo com a teoria quântica dos sólidos, o tensor impermeabilidade dielétrica depende do arranjo e da distribuição de cargas. Desse modo, a aplicação de um campo elétrico externo gera a redistribuição dessas cargas espaciais, o que resulta em uma alteração do tensor que gera o que se conhece como efeito eletro-ótico [30].

No caso especial de materiais ferroelétricos transparentes a distribuição de cargas também está intimamente relacionada com seus estados de polarização, tal que se pode expandir (em função do campo elétrico, E , e da polarização, P , do material) as componentes do tensor impermeabilidade dielétrica:

$$\eta_{ij}(E) - \eta_{ij}(0) \equiv \Delta\eta_{ij} = r_{ijk} E_k + R_{ijkl} E_k E_l = f_{ijk} P_k + F_{ijkl} P_k P_l \quad (9)$$

Os termos dessa expansão são conhecidos como os coeficientes eletro-óticos do material. Assim, r_{ijk} e f_{ijk} são definidos como os coeficientes eletro-óticos lineares (apresentam o efeito Pockels), e, R_{ijkl} e F_{ijkl} os coeficientes eletro-óticos quadráticos (devido ao efeito Kerr). Os termos de ordens superiores, nessa expansão, geralmente são negligenciados por possuírem ordens de grandeza muito inferiores [30]. Nota-se que os coeficientes eletro-óticos lineares são grandezas tensoriais de terceira ordem, sendo assim, os

componentes do tensor impermeabilidade dielétrica simétricos ($\Delta\eta_{ij} = \Delta\eta_{ji}$), que representam os coeficientes eletro-óticos lineares, podem ser reescritos como uma matriz 6x3, com 18 componentes. Já, em se tratando dos efeitos eletro-óticos quadráticos, os coeficientes eletro-óticos são grandezas tensoriais de quarta ordem, podendo ser reescritos na forma de uma matriz 6x6, com 36 componentes. Em se tratando de sistemas cristalinos, os índices do tensor impermeabilidade elétrica podem ser simplificados por meio de operações de simetria, as quais envolvem as propriedades cristalinas referentes à cada grupo espacial [31].

No caso especial de cerâmicas ferroelétricas transparentes “polarizadas”[§], elas possuem simetria cilíndrica (∞mm), com um eixo polar (eixo ótico extraordinário) que pode ser alterado/re-orientado sob aplicação de um campo elétrico, respondendo predominantemente com o efeito eletro-ótico linear. Utilizando as operações de simetrias, nesse caso, apenas cinco coeficientes eletro-óticos não-nulos podem ser definidos, identicamente ao de um cristal com simetria 4mm [32]**:

$$r_{ij} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & r_{13} \\ 0 & 0 & r_{13} \\ 0 & 0 & r_{33} \\ 0 & r_{51} & 0 \\ r_{51} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

(10)

Já para cerâmicas ferroelétricas com polarização espontânea macroscópica média nula a indução de um eixo ótico ocorrerá apenas enquanto sujeitas a um campo elétrico externo. Nesse caso esses materiais apresentam efeito eletro-ótico predominantemente quadrático. Para esse caso,

[§] Ou seja, com uma polarização macroscópica remanescente após a aplicação de um campo elétrico estático suficientemente alto.

** Considerando que os índices foram contraídos como:

1=(11)

2=(22)

3=(33)

4=(23)=(32)

5=(13)=(31)

6=(12)=(21)

existem apenas 12 coeficientes eletro-óticos não nulos (3 diferentes entre si), escritos de acordo com a matriz [32]*:

$$R_{ij} = \begin{bmatrix} R_{11} & R_{12} & R_{12} & 0 & 0 & 0 \\ R_{12} & R_{11} & R_{12} & 0 & 0 & 0 \\ R_{12} & R_{12} & R_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & R_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & R_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & R_{44} \end{bmatrix}$$

(11)

2.3.2- Desenvolvimento de CFT

Materiais ferroelétricos transparentes^{††} na forma monocristalina, por terem relativamente custos de síntese superior e limitações quanto à forma geométrica e dimensões, se tornam em grande parte não adequados para determinados dispositivos [1], uma vez que sistemas policristalinos além da versatilidade de geometria, possuem qualidades semelhantes e até superiores [33-35]. No entanto, é na possibilidade de orientação e/ou criação de um eixo ótico (anisotrópico), a partir da aplicação de um campo elétrico em materiais policristalinos transparentes, que reside o grande interesse de uso desses sistemas para aplicações tecnológicas em sistemas óticos [36].

Foi no final da década de 60, que Land e colaboradores [37] mostraram que algumas cerâmicas ferroelétricas poderiam apresentar propriedades óticas e eletro-óticas interessantes. Mas somente no início da década de 70 é que as primeiras CFT foram desenvolvidas por Land e Harteling, a partir da modificação do sistema PZ-PT com lantânio, conhecidas como titanato zirconato de chumbo modificado com lantânio, ou PLZT [33,34].

Os altos valores de transmissão ótica no visível e infravermelho próximo, e os altos valores dos coeficientes eletro-óticos (quadrático ou linear, dependendo da razão La/Zr/Ti) de algumas composições de PLZT, quando comparados aos de diversos monocristais, como o LiNbO₃, estimularam o

^{††} - Para comprimentos de onda no espectro visível e infravermelho próximo

aparecimento de inúmeros dispositivos (janelas óticas, chaveadores, moduladores, mostradores, protetores, filtros de cor, etc.) nos anos seguintes à sua descoberta [29,35-38].

No geral, CFT são óxidos multicomponentes modificados por íons aliovalentes, de modo que são caracterizadas por terem composição não-estequiométrica, grandes concentrações de defeitos estruturais e uma desordem composicional nos sítios ocupados pelos íons aliovalentes (dopantes). Especificamente, CFT possuem transição de fase tipo difusa no entorno ou a temperaturas ligeiramente acima da ambiente; altos valores de constante dielétrica, à temperatura ambiente [19]; e elevados valores de coeficientes eletro-óticos [36].

Desde a obtenção de transparência no PLZT, outras soluções sólidas, inclusive de diferentes estruturas cristalinas têm sido estudadas [39]. Em muitos casos, algumas propriedades como o grau de transparência (avaliados a partir dos valores da transmissão ótica) e os valores dos coeficientes eletro-óticos são similares ou mesmo superiores aos do PLZT. Na Tabela 1 são apresentadas algumas composições e seus respectivos valores dos coeficientes eletro-óticos quadráticos.

Tabela 1- Composições de CFT e os respectivos valores dos coeficientes eletro-óticos quadráticos [39]

Composição	R ($\times 10^{-16}$) m^2/V^2
$(Pb_{0,912}La_{0,088})(Zr_{0,65}Ti_{0,35})O_3$ (PLZT 8,8/65/35)	8,0
$(Pb_{0,91}La_{0,09})(Zr_{0,65}Ti_{0,35})O_3$ (PLZT 9/65/35)	3,8
$(Pb_{0,9}La_{0,1})(Zr_{0,65}Ti_{0,35})O_3$ (PLZT 10/65/35)	0,8
$(Pb_{0,88}La_{0,12})(Zr_{0,65}Ti_{0,35})O_3$ (PLZT 12/65/35)	0,2
(0,2)Sr(La _{1/2} Nb _{1/2})O ₃ - (0,8)PZT	10,2
(0,15)Ba(La _{1/2} Nb _{1/2})O ₃ -(0,85)PZT	12,0
(PbBa)(LaNb) ou PBLN 8/65/35	5,0

2.3.3- Diagrama de fases de CFT do sistema PLZT

O sistema ferroelétrico transparente de titanato zirconato de chumbo modificado com lantânio, ou PLZT, possui célula unitária do tipo ABO_3 , consistindo-se de Zr^{+4} e Ti^{+4} ocupando os sítios B (centro da cela), um octaedro de oxigênio e Pb^{+2} e La^{+3} ocupando os sítios A (intersticiais, criados pelo octaedro de oxigênio) [7]. Em especial, a ocupação aliovalente nos sítios A (Pb^{+2} e La^{+3}) faz com que para cada íon La incorporado exista um excesso de carga positiva no sistema, que, de alguma maneira, é compensada pela geração de defeitos, ou vacâncias, nos sítios A e/ou B da estrutura perovskita. A distribuição das vacâncias nos sítios da estrutura do PLZT é influenciada tanto pela razão Zr/Ti, pelo conteúdo de lantânio e até pela pressão de gás de óxido de chumbo durante as etapas de processamento do material. Assim, com as duas possibilidades de sítios para a geração de vacâncias, as seguintes relações estequiométricas podem ser consideradas [33,34]:

- $Pb_{1-x}La_x(Zr_yTi_{1-y})_{1-0.25x}V^b_{0.25x}O_3$, considerando que a incorporação do cátion lantânio cria vacâncias somente nos sítios B (V^b)^{††};
- $Pb_{1-1.5x}La_x V^a_{0.5x}(Zr_yTi_{1-y})_1O_3$, se for considerado apenas vacâncias no sítio A (V^a).

Contudo, apenas partindo-se da primeira relação acima é que se podem alcançar cerâmicas transparentes de PLZT, se na razão La/Zr/Ti e para condições de processamento adequadas. Estudos sistemáticos do sistema PLZT levaram à construção de seu diagrama de fases [1], representado na Figura 7, a temperatura ambiente e pressão atmosférica. É possível notar que a proporção das fases (com simetrias cristalinas romboédrica, tetragonal, ortorrômbica e paralelepípeda cúbica), é uma função tanto da concentração de La,

^{††} - Essa fórmula é a mais utilizada por proporcionar cerâmicas mais transparentes devido ao excesso de óxido de chumbo, quando do caso da aplicação de processamento adequado.

quanto da razão PZ/PT. As áreas delimitadas pelas linhas pontilhadas, na figura, são referentes às respostas eletro-ópticas, linear (Pockels), de memória e quadrática (Kerr). Por sua vez, a área hachuriada representa composições com transições de fase difusa e comportamento relaxor.

Convém salientar alguns pontos relevantes sobre o diagrama de fases: (1) existe uma completa solução sólida entre os componentes PZ e PT, porém somente para baixas concentrações de La; (2) pequenas alterações nas concentrações de La causam mudanças significativas na estabilidade de fases cristalinas; (3) a solubilidade do La no PLZT é limitada em menos de 35%; e (4) o aumento da concentração de La reduz a estabilidade da fase ferroelétrica, juntamente com uma redução significativa nos valores da temperatura de Curie destes materiais [33].

Em concentrações de lantânio no limite entre 4% e 20% em mol, para qualquer proporção de Zr/Ti, observa-se a transformação de um estado ferroelétrico “normal” para um estado ferroelétrico relaxor. Assim, conclui-se que um aumento da concentração de lantânio favorece a fase relaxora e o aumento da difusividade na transição de fase, que são relacionadas com a redução do tamanho dos domínios ferroelétricos [40-42].

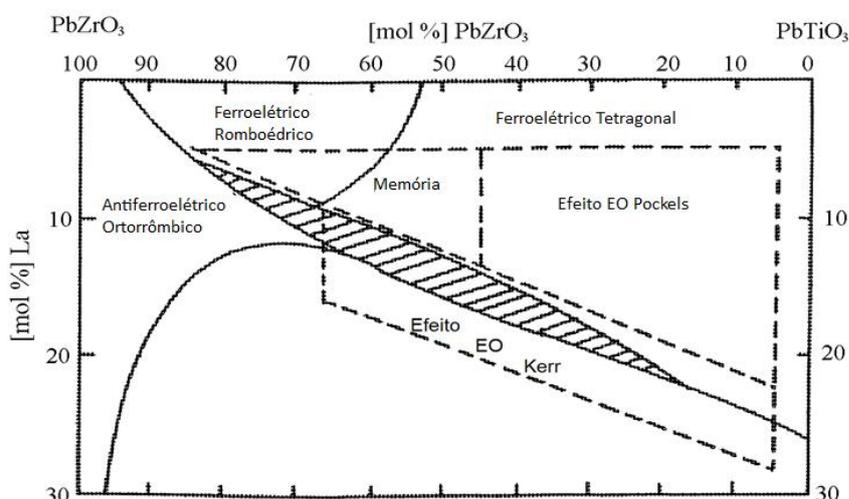


Figura 7- Diagrama de fases do sistema PLZT, a temperatura ambiente e pressão atmosférica (modificado da referência [6]).

No sistema PLZT, a concentração de lantânio ([mol%]La) e a razão Zr/Ti, representada pela concentração molar de PbZrO_3 ([mol%] PbZrO_3), também estão relacionadas com a transparência das composições. Em especial, para a razão 65/35 alta transmissão ótica pode ser encontrada em cerâmicas com concentrações de La a partir de 8% em mol (domínios ferroelétricos em concentrações inferiores representam centros espalhadores de luz). Acima de 16% em mol de La, a presença de fases segregadas nos contornos de grão reduz os valores da transmissão ótica [33,34]. Em uma região crítica (ponto de confluência de três simetrias cristalinas) no diagrama de fases, a composição PLZT com razão molar La/Zr/Ti = 9/65/35, tem sido uma das mais utilizadas em aplicações opto-eletrônicas, por serem transparentes na região do visível e infravermelho próximo. Usualmente, composições dessa estequiometria também possuem altos valores de máxima permissividade elétrica relativa, com T_m em torno de 90 °C, altos valores de coeficientes electrostricitivos [1] e altos valores de coeficientes eletro-óticos quadráticos, como pode ser visto na Tabela 1.

2.3.4- CFT do sistema PLZT dopado

Em busca da adequação tecnológica de propriedades específicas dos sistemas PLZT, como por exemplo, elétricas, dielétricas, ferroelétricas e piezoelétricas, tem se buscado o uso de dopantes e/ou modificadores de todas as classes. Neste contexto, tem se encontrado materiais cerâmicos a base de PLZT dopados com materiais pertencentes à classe dos metais de transição, como o Nb [43] e Fe [44]; dos semi-metais, como o Al [45] e o Sb [46]; dos metais alcalinos terrosos, como o Ba [47]; e dos metais alcalinos, como o Cs [48]. A Tabela 2 resume os principais estudos de dopagem em cerâmicas de PLZT com íons metálicos, indicando os resultados quanto às alterações das propriedades estruturais, microestruturais, dielétricas e ferroelétricas.

Tabela 2- Quadro geral de estudos de dopagem do sistema cerâmico PLZT (diferentes razões molares La/Zr/Ti) e os efeitos de destaque provocados pela adição de dopantes nas propriedades estruturais, microestruturais, ferroelétricas e dielétricas desse sistema.

Razão molar La/Zr/Ti	Dopante	Propriedades 1 (estruturais, microestruturais)	Propriedades 2 (dielétricas, ferroelétricas, espectroscópicas)	Ref.
12/55/45	Ba	Coexistência de fases romboédrica/tetragonal. Concentração de dopante inibe o crescimento do grão	Concentração de dopante reduz o valor de T_c e aumento dos valores de E_c	[47,49]
6/57/43	Cr	A valência majoritária do dopante é uma função de sua concentração. A concentração de 0,16 % em mol é limitador entre o estado de doador para o de aceitador.	Para 0,05% em mol de dopante, foram encontrados valores máximos das propriedades dielétricas e ferroelétricas.	[50]
10/65/35 e 8/65/35	Cr	Para uma concentração o dopante pode ocupar os dois sítios estruturais	As diferenças entre as duas valências podem ser observadas no espectro de emissão	[51]
8/65/35	Cu, Fe, Mn, Fe e Co	Os dopantes ocupam os sítios B, o que gera vacâncias nos sítios do oxigênio	As vacâncias geram centros de espalhamento fotoinduzidos	[52]
7/65/35	Fe	A ocupação aliovalente do dopante nos sítios cristalino geram defeitos estruturais, tanto nos sítios A, quando nos sítios do oxigênio	Defeitos gerados pelo Fe aumentam os valores da condutividade elétrica	[53]
8/65/35	Fe	Redução do crescimento de grãos, e ocupação nos sítios cristalinos em função da concentração de dopante.	Decréscimo nos valores do máxima constante dielétrica em função da ocupação dos dopantes	[44]
x/61/39 ($0 \leq x \leq 0,045$)	Mn	Redução do estado de valência do Mn em função da concentração de La	As propriedades dielétricas, e elétricas mostraram peculiaridades em função da concentração de Mn	[54]
5/65/35	Nb	Concentração de Nb inibe o crescimento do grão	Concentração de Nb reduz os valores da polarização remanescente	[43]

Continuação: Tabela 3- Quadro geral de estudos de dopagem do sistema cerâmico PLZT (diferentes razões molares La/Zr/Ti) e os efeitos de destaque provocados pela adição de dopantes nas propriedades estruturais, microestruturais, ferroelétricas e dielétricas desse sistema.

7/60/40	Nb	A concentração do dopante não influencia o crescimento do grão	Aumenta os efeitos de fadiga ferroelétrica	[55]
3/52/48	Nb e W	A concentração de dopante inibe o crescimento de grão	Melhoram as propriedades fotostrictivas do PLZT	[56]
10/65/35	W	A concentração de dopante inibe o crescimento de grão, e causa uma redução dos parâmetros de rede	A formação de fases secundárias reduz os valores da transmissão ótica	[57]
8/40/60	Al	Não há influência no crescimento do grão	Aumento dos valores de T_c e da condutividade elétrica	[45]
10/53/47	Cs	Aumento do fator de tetragonalidade em função da concentração de Cs	Aumento da temperatura de transição e redução da difusividade em função da concentração de Cs	[48,58]
10/65/35	Bi	Sistema com simetria monoclinica. O tamanho de cristalito aumenta em função da concentração de dopante.	Para todas as concentrações de dopantes, a transição de fase é do tipo difusa, que pode ser atribuída a uma desordem composicional nos sítios A.	[59]
7,5/20/80	Sm	Redução do fator de tetragonalidade em função da concentração de dopante	Redução da temperatura de máxima permissividade elétrica relativa em função da concentração de dopante	[60]
10/65/35	Sb	O tamanho de cristalito se mostra invariante em função da concentração de dopante	Há um aumento nos valores da temperatura de máximo em função da concentração de dopante	[45]

Mais recentemente, em 1996, a adição de dopantes da família dos terras-raras no sistema PLZT mostrou que bandas de luminescência, típicas de cada dopante, eram evidentes nesses materiais [61]. Verificou-se um número crescente de trabalhos publicados sobre as características fotoluminescentes de sistemas cerâmicos ferroelétricos à base de PLZT dopado com terras-raras,

em especial com os íons Eu [61-64], Er [64-68], Nd [61-69], Tm [70-71], Yb [62,65-68]. Em 2004, pela primeira vez, as propriedades espectroscópicas, especialmente na região do infravermelho próximo, de CFT de PLZT dopado com elementos terras-raras foram caracterizadas, mostrando sua alta potencialidade como elementos ativos na construção de lasers de estado sólido, com emissões em $\sim 1,06 \mu\text{m}$, no caso da dopagem com neodímio, e $1,8$ e $2,8 \mu\text{m}$, no caso da dopagem com érbio (ou túlio) [72]. Cerâmicas ferroelétricas de PLZT têm como vantagens, como material hospedeiro para elementos laser ativos, alto índice de refração ($n \sim 2,5$) [32], baixa energia de fônons ($\sim 750 \text{ cm}^{-1}$) [64], excelentes propriedades termo-ópticas e alta difusividade térmica, comparados à sistemas vítreos fluoretos ou calcogenetos, monocristalinos como o LiNbO_3 , ou até mesmo cerâmicas, como é o caso da granada de ítrio e alumínio dopado com neodímio (YAG:Nd^{+3}). Além disso, vantagens adicionais são esperadas se as propriedades ferroelétricas desses materiais puderem ser combinadas às fotônicas.

Contudo, são poucos os trabalhos referentes à influência dos dopantes terras-raras nas propriedades estruturais, microestruturais, dielétricas e ferroelétricas de cerâmicas de PLZT. Por exemplo, Park e colaboradores [73] realizaram um estudo sistemático sobre os sítios de ocupação de dopantes terras-raras (La, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er e Yb) em cerâmicas de PLZT 6/63/37 e as propriedades dielétricas, ferroelétricas, estruturais e microestruturais foram relacionadas com o tamanho (raio iônico) dos íons dopantes e os seus respectivos sítios de ocupação, determinados a partir do cálculo do fator de tolerância. Para o sistema PLZT dopado com íons terras-raras, os autores da referência [73], determinaram alguns fatores de tolerância para a ocupação dos dopantes trivalentes no PLZT. Os resultados encontrados mostraram que há o decréscimo da razão entre os fatores de tolerância t_A/t_B (onde t_A é o fator de tolerância caso o dopante ocupe os sítios A e t_B caso ocupem os sítios B), proporcionalmente ao raio do íon usado como dopante, o que indica que existe uma maior estabilidade para a ocupação dos íons menores nos sítios B, como esperado. Verificou-se que o tamanho médio dos grãos decai em função do número atômico do dopante terra-rara; e que o volume da cela unitária, da

densidade aparente e dos valores de T_m aumentam em função do número atômico. Tais características foram relacionadas com as deformações estruturais causadas pela incorporação de dopantes com valores diferentes de raios iônicos. Entretanto, não foi discutida a possibilidade de um mesmo dopante ocupar mais de um sítio cristalino, fato que já foi discutido pelos autores da referência [74], sobre os efeitos do Gd^{+3} nas propriedades estruturais e dielétricas de cerâmicas de PZT (Zr/Ti=52/48) e pelos autores da referência [75], sobre os efeitos do Dy^{+3} nas propriedades microestruturais de cerâmicas de PLZT.

Assim, nota-se que a influência da adição dos dopantes terras-raras nas propriedades estruturais, ferroelétricas, dielétricas, óticas e eletro-óticas de cerâmicas ferroelétricas transparentes ainda precisa ser analisada com maior clareza. Portanto, o objetivo desse trabalho é identificar a relação entre as propriedades estruturais (em termos da ocupação e alterações na simetria da rede cristalina) e as propriedades dielétricas, ferroelétricas, microestruturais, óticas, inclusive as eletro-óticas (que até então não foram exploradas para esses sistemas) de CFT do sistema perovskita titanato zirconato de chumbo modificado com lantânio (PLZT), na composição 9/65/35 em função do tipo de terra-rara utilizado, dentro de um grupo de íons preferencialmente trivalente (Nd, Ho, Er, Tm e Yb).

2.3.5- Regras de Pauling para a estabilidade estrutural

Como nesse trabalho se irá estudar a influência de dopantes terras-raras nas propriedades de cerâmicas de PLZT na composição (La/Zr/Ti=9/65/35), e se pretende fazer uma relação com os sítios de ocupação dos dopantes na matriz ferroelétrica, também foi realizado um estudo da estabilidade da estrutura do PLZT dopado. Nesse caso, optou-se por uma análise geométrica, considerando-se as regras de Pauling [76].

Em 1929, Linus Pauling formulou cinco princípios, ou cinco regras, que poderiam ser usados para determinar a estabilidade de estruturas complexas,

tornando-se extremamente úteis para se iniciar uma discussão sobre a estabilidade (ou não) de um determinado arranjo cristalino. Para isso deve-se considerar que [76]:

- a distância entre um cátion e um ânion é determinada pela soma dos respectivos raios,
- o número de coordenação (NC) é definido pelo número de ânions que circundam um cátion, considerando que os cátions e os ânions são como esferas rígidas,
- um cátion central somente consegue manter contato com os ânions vizinhos quando seu raio é maior que um dado valor crítico.

Assim, pode-se definir as cinco regras como:

- 1- um dado número de coordenação é estável somente quando a razão entre os raios catiônicos e iônicos é maior que um determinado valor crítico. Os valores críticos para cada NC são descritos na Tabela 4.
- 2- se a força de uma ligação iônica entre um cátion e um ânion é definida como a carga do cátion dividido pelo seu respectivo número de coordenação, uma estrutura cristalina é estável quando o total das forças que atingem um ânion ligado com vários cátions deve ser igual à carga do ânion.
- 3- a presença de bordas compartilhadas e, em particular, superfícies compartilhadas, diminui a estabilidade da estrutura.
- 4- em um cristal que contém cátions de baixo número de coordenação e altas cargas, suas ligações covalentes tendem acontecer nos cantos de um poliedro.
- 5- quinta regra: a estabilidade de uma estrutura é maior quando o número e o tipo de constituintes tende a ser pequeno. Isto provém da dificuldade encontrada para o empacotamento eficiente em uma estrutura simples com vários elementos de diferentes tamanhos.

Sendo assim, com exceção da segunda regra, todas as outras são baseadas somente em fatores geométricos para o empacotamento mais eficiente dos íons envolvidos, assim como discutido por Goldschmidt [26].

Tabela 4- Valores críticos para a estabilidade da estrutura para distintos valores de NC de acordo com a primeira regra de Pauling [76, 77].

NC	Disposição dos íons em relação ao íon central	Intervalo da razão para a estabilidade
12	Vértices de um cuboctaedro	$\geq 1,00$
8	Vértices de um cubo	$\geq 0,732$ e $< 1,00$
6	Vértices de um octaedro	$\geq 0,414$ e $< 0,732$
4	Vértices de um tetraedro	$\geq 0,225$ e $< 0,414$
3	Vértices de um triângulo	$\geq 0,155$ e $< 0,225$
2	Linear	≥ 0 e $< 0,155$

3- Materiais e Métodos

3.1- Síntese de pós e processamento de cerâmicas de PLZT dopado com terras-raras

A obtenção de CFT, com alta qualidade ótica, é decorrente de um processo otimizado de síntese de pós e densificação dos corpos cerâmicos, que garanta a homogeneidade química e composicional. Métodos de síntese de pós, como a co-precipitação química [78], e rotas de combustão [79] e os métodos de sinterização e densificação (tais como, sinterização em mais de um estágio [80], o uso de distintas atmosferas [81], e prensagem uniaxial ou isostática a quente [82]) têm sido empregados para a obtenção da transparência dos sistemas cerâmicos ferroelétricos em geral, mas principalmente para o PLZT, vêm sendo realizados constantemente.

Neste trabalho, a síntese dos pós-cerâmicos de PLZT dopado com terras-raras foi realizada pelo método convencional de mistura de óxidos [2]. A escolha desse tipo de processamento se baseou em estudos realizados anteriormente no GCFerr [82], que mostraram que esse processo, além de ser suficientemente eficiente quanto a homogeneidade química dos compostos, apresenta custo relativamente baixo, e é, tecnicamente, mais simples que outros processos de síntese, como métodos químicos, por exemplo.

Assim, a síntese de pós de PLZT dopado com terras-raras foi realizada em duas etapas. Na primeira etapa, os pós com fórmula estequiométrica $Pb_{0,91}La_{0,09}(Zr_{0,65}Ti_{0,35})_{0,9375}O_3$, que considera que a formação de vacâncias, devido a ocupação aliovalente do La^{+3} nos sítios do Pb^{+2} , se dá apenas nos sítios B (Zr,Ti)^{§§}, foram preparados a partir de óxidos precursores de alta pureza. Alguns desses óxidos possuem fases polimorfas (como é o caso do óxido de chumbo PbO [83], e do TiO_2 como citado pela referência [84]) e

^{§§} Essa fórmula parte da primeira relação apresentada na seção 2.2.3, a qual é a única relação de onde é possível se obter cerâmicas transparentes desse sistema, desde que as rotas de síntese empregadas sejam adequadas.

impurezas voláteis, e para partir de uma fase única específica e sem impurezas, foi realizado um tratamento térmico prévio específico para cada precursor. A procedência e a pureza dos precursores, utilizados para a síntese do PLZT, e os tratamentos térmicos a que foram sujeitos antes do processo de síntese estão descritos na Tabela 5. Depois de tratados, os óxidos precursores foram pesados em uma balança analítica (Microwa Swiss CH-9428, com 0,1 mg de precisão). A mistura foi realizada em um moinho de bolas, em meio aquoso, com bolas de zircônia, a 200 rpm/3 h. O material, PLZT 9/65/35, foi seco em estufa, a ~100 °C, peneirado, (60MESH), e, então, calcinado a 950 °C/3 h em um cadinho de alumina coberto, no ar^{***} [85].

Na segunda etapa, os óxidos lantanídeos, Nd₂O₃, Ho₂O₃, Er₂O₃, Tm₂O₃ e Yb₂O₃, (Aldrich 99,99%, tratados termicamente a 600 °C/3h, para a cristalização e/ou remoção de impurezas) foram adicionados em 1,0% peso^{†††}, ao pó de PLZT calcinado. Após a mistura com dos óxidos lantanídeos, também em moinho de bolas (200 rpm/3 h) em meio aquoso, os pós foram secos em estufa, re-calcinados, (também a 950 °C/3 h), e moídos (a 200 rpm/10 h) também em moinho de bolas em meio aquoso, nesse caso, para uma maior eficiência do processo de moagem, o volume de água adicionado foi o equivalente à 60% em peso do material a ser moído. A escolha dessas composições foi baseada no fato de que essa quantidade de dopante, no geral, é a máxima em que se mantém algum grau de transparência nas cerâmicas de PLZT. Testes sistemáticos mostraram que concentrações superiores de dopante geraram amostras opacas, devido principalmente à presença de fases secundárias [86], cuja ocorrência será melhor entendida pelos resultados apresentados neste trabalho.

Os pós calcinados foram conformados em pastilhas cilíndricas por prensagem uniaxial a frio (10 MPa). Para evitar defeitos no material, como a formação de trincas ou cisalhamento durante o processo de conformação, foi adicionado 3,0% em peso de material ligante, poly(vinyl butyrol-covinyl alcohol-

^{***} - As condições de calcinação do PLZT foram as mesmas utilizadas no GCFerr após estudos de otimização da preparação de pós desses materiais.

^{†††} As concentrações molares de cada óxido dopante equivalentes a 1,0% em peso adicionado ao PLZT 9/65/35, foram consideradas para algumas análises e serão apresentadas adiante.

covinyl) acetate, Aldrich. Para a redução de gradientes de densidade, causados no processo de conformação por prensagem uniaxial, e para a melhor compactação a frio, os corpos cerâmicos foram prensados isostaticamente, a 120 MPa e, em seguida, o material ligante foi retirado, a 500 °C/3 h.

Tabela 5- Procedência, pureza e condições de tratamento térmico dos precursores utilizados para a síntese de pós de PLZT 9/65/35.

Precursor	Distribuidor	Pureza (%)	Condições de tratamento térmico	Objetivos do tratamento térmico
PbO	Aldrich	99,9%	650 °C/3 h*	Remoção de água e impurezas voláteis e obtenção da fase Massicot [83]
ZrO ₂	TAM	Alta pureza	650 °C/3 h	Remoção de água e impurezas voláteis
TiO ₂	Aldrich	99,9%	1100 °C/3 h	Remoção de água e impurezas voláteis e obtenção da fase Rutilo [84]
La ₂ O ₃	Aldrich	99,9%	650 °C/3 h	Cristalização e remoção de água e impurezas voláteis

* após o tratamento térmico o óxido foi moído em moinho de bolas a 200rpm/5h, seco e peneirado (60 mesh).

Em geral, durante o processo de sinterização ocorre a mudança na geometria (e eliminação) dos poros presentes no material conformado como uma consequência dos processos de empescoçamento e coalescência, e respectivo aumento do tamanho dos grãos de modo que há, conseqüentemente, um aumento da densidade dos materiais [87]. No caso especial de materiais com estrutura perovskita de oxigênio a base de chumbo a eliminação dos poros residuais, por autodifusão, também pode ser favorecida pela utilização de uma atmosfera positiva de O₂ [81,88], que também reduz a perda de PbO por volatilização.

Pelos testes de dilatometria (dilatômetro NETZSCH TASC 414/2-DILATOMETER 402 EP), realizados nas amostras de PLZT dopados com 1,0%

em peso de terra-rara, apresentados na Figura 8, foram observadas temperaturas distintas para a máxima taxa de contração (entre 1125 °C a 1200 °C). Desse modo, optou-se por utilizar a temperatura de 1250 °C, como temperatura para a sinterização das amostras de todas as composições, já que se garante uma temperatura de sinterização suficientemente alta para todos os casos, mas ainda baixa o suficiente para não ocorrer a fusão de nenhum deles.

Neste trabalho, empregou-se o processo de densificação dos corpos cerâmicos por prensagem uniaxial a quente, onde a eliminação de macroporosidade é também auxiliada pela aplicação de uma pressão externa. A prensagem uniaxial a quente, neste trabalho, foi realizada em uma prensa Thermal Technology, INC, a 1250 °C/3 h/6 MPa, em atmosfera de oxigênio de 45 kPa^{###}.

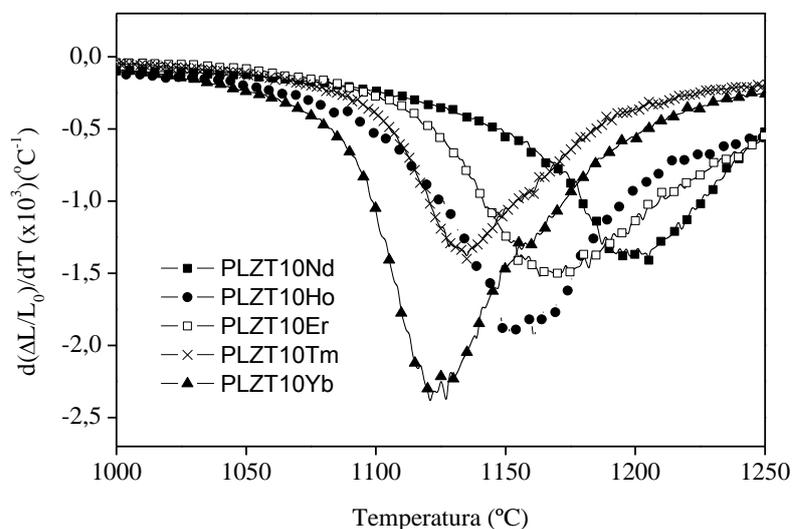


Figura 8- Taxa de contração relativa em função da temperatura para as cerâmicas de PLZT 9/65/35 dopado com terras-raras. Testes realizados com a taxa de 10 °C/min., em ar.

A síntese de pós e o processamento de cerâmicas de PLZT dopado, realizados neste trabalho, estão esquematicamente representados no fluxograma da Figura 9.

^{###} Condições de tempo e pressão pré-determinadas por outros trabalhos do GCFerr para a obtenção de cerâmicas ferroelétricas transparentes de PLZT [82].

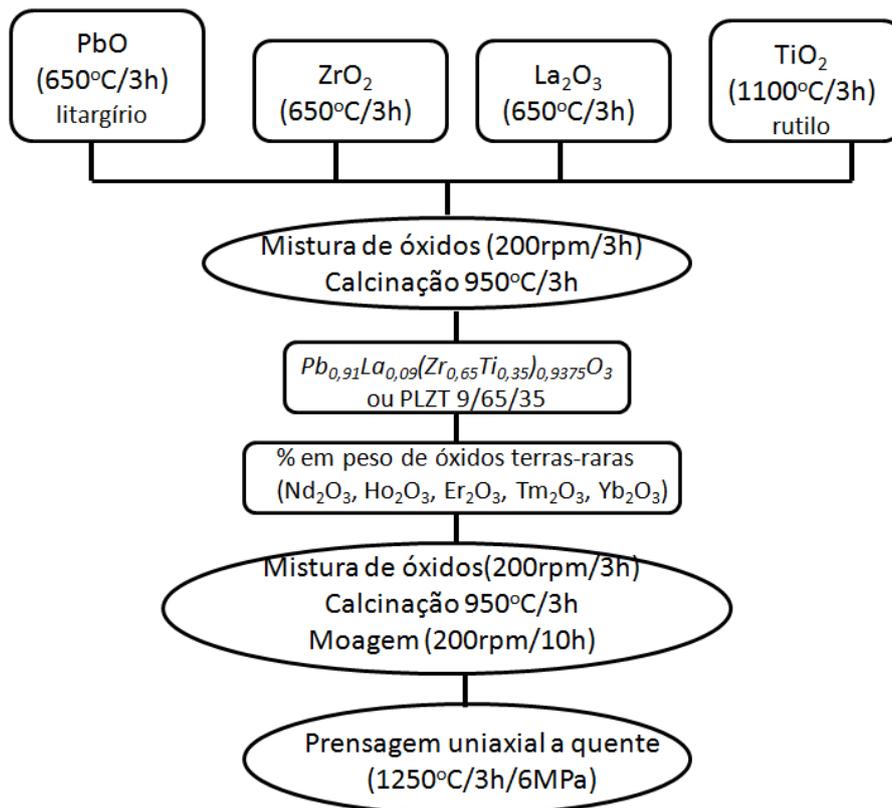


Figura 9- Fluxograma para a síntese de pós e processamento de cerâmicas de PLZT 9/65/35 dopado com óxidos terras-raras, realizado neste trabalho.

3.2- Técnicas de Caracterização

3.2.1- Caracterização Microestrutural

A caracterização microestrutural foi realizada a partir das micrografias das superfícies de fratura e das superfícies polidas (em pasta de diamante de granulometria de 3 μm e 1 μm), e atacadas termicamente, das amostras, obtidas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV), JEOL (modelo JSM 5800 LV), em ensaios no modo SEI (utilizando elétrons secundários).

Sabendo que o tipo de fratura, transgranular e intergranular, é uma resposta direta da resistência mecânica do material, principalmente quando se considera regiões entre grãos e/ou contornos de grão [89], a partir de uma análise qualitativa do tipo de fratura das cerâmicas é possível inferir a existência de possíveis fases segregadas nos contornos de grãos, como também visualizar a existência de poros, trincas ou outros defeitos microestruturais.

A contagem do número de grãos e a determinação dos respectivos valores do diâmetro médio, a partir a técnica de intersecção linear, utilizando o software Image Pro Plus (versão 4.5.0.29), foram realizadas a partir das micrografias das cerâmicas com superfície polidas com qualidade ótica e atacadas via tratamento térmico a 1150 °C/1 min.. Pela da curva distribuição estatística dos diâmetros médios, representada genericamente na Figura 10, foi determinado o valor médio do diâmetro dos grãos, com o respectivo valor de dispersão. Para isso considerou-se que a distribuição de tamanho dos grãos segue a distribuição estatística do tipo log-normal [90]:

$$y = y_0 + \frac{A}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{\omega_x} e^{-\frac{[\ln \frac{x}{x_c}]^2}{2\omega^2}} \quad (12)$$

com A sendo um fator de amplitude, ω a largura do pico (dispersão), x_c , o valor médio do diâmetro do grão, e y_0 sendo o valor de *background* da função, que em se tratando da distribuição de tamanho de grão se espera que tenha um valor mais próximo de zero.

Por se tratar de uma distribuição estatística, neste trabalho, o valor do diâmetro equivalente médio dos grãos foi considerado como sendo o valor esperado, x_E , calculado a partir dos valores da equação (12), representado por:

$$x_E = x_c e^{\left(\frac{\omega^2}{2}\right)} \quad (13)$$

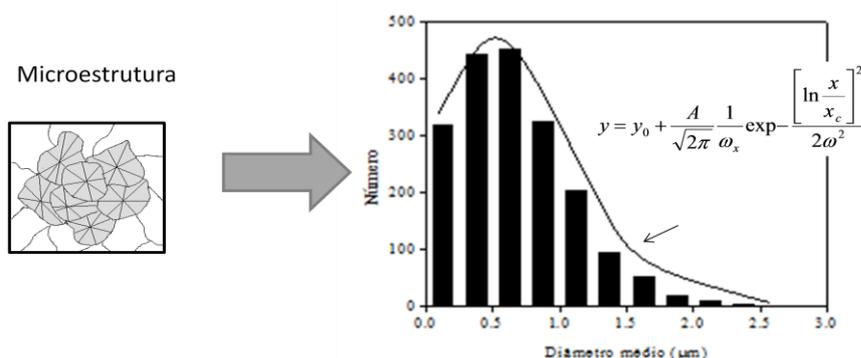


Figura 10- Representação esquemática de uma fotomicrografia de superfície polida e atacada termicamente de uma cerâmica e a respectiva curva de distribuição do diâmetro médio em função do número de grãos, obtidos a partir do método de intersecção de retas, e ajustados por uma função do tipo log-normal (equação (12)).

3.2.2- Caracterização Estrutural

3.2.2.a- Determinação de fases por difração de raios X

Inicialmente, realizou-se a determinação das fases e verificação qualitativa das respectivas simetrias cristalinas das cerâmicas, a partir da indexação dos perfis de difração de raios X, utilizando fichas padrões de bancos de dados, como o JCPDS-ICDD, CRYSTMET e o ICSD. Os perfis de difração de raios X das cerâmicas trituradas, após tratamento térmico à 500 °C/30 min, foram obtidos no Laboratório de Difração de Raios X do Grupo de Cristalografia do Instituto de Física da USP, sob coordenação da Profa. Dra. Yvonne P. Mascarenhas. O equipamento utilizado foi um difratômetro Rigaku, nas condições: radiação $\text{CuK}\alpha$, varredura do tipo contínua, filtro de Ni, com 2θ entre 15° e 60°, a 2°/min, à temperatura ambiente.

3.2.2.b- Caracterização estrutural a partir do refinamento dos perfis obtidos passo-a-passo

A caracterização estrutural quantitativa, das cerâmicas de PLZT dopado, foi realizada a partir do refinamento estrutural, pelo método de Rietveld, dos perfis de difração de raios X, obtidos passo a passo. Os perfis de difração de raios X das cerâmicas trituradas, após tratamento térmico à 500 °C/30 min, foram obtidos no Laboratório de Difração de raios X do Grupo de Cristalografia do Instituto de Física da USP, utilizando um difratômetro Rigaku, nas condições: radiação $\text{CuK}\alpha$, com monocromador de grafite, com 2θ entre 15° e 120°, com passos de 0,02°, tempo de medida de 5s por ponto, à temperatura ambiente. O programa de refinamento utilizado foi o General Structure Analysis System (GSAS-2004) [91].

A determinação dos sítios de ocupação e da concentração dos íons dopantes na matriz de PLZT foi realizada a partir de processos sistemáticos de escolha de valores de concentrações em cada sítio, A e/ou B, uma vez que suas posições eram pré-determinadas pela simetria cristalina escolhida. Como primeira aproximação foi adotado uma simetria cristalina cúbica (grupo espacial Pm-3m) para descrever todas as composições. No entanto, levando em conta o diagrama de fases, a temperatura ambiente, (Figura 7) e o fato da composição 9/65/35 encontrar-se no ponto de confluência de outras simetrias, após encontrar-se a convergência para a simetria cúbica outras simetrias cristalinas (tetragonal (P4mm), romboédrica (R3m) e ortorrômbica (Pmm)) também foram consideradas para a análise, como resumido no quadro resumo apresentado na Figura 11.

Fase do procedimento de refinamento	Descrição	Objetivos	Condições de refinamento
1	-Considerando uma única fase perovskita com simetria indistinta da cúbica.	-Pré-determinação da composição efetiva.	- Pb, La, Zr, Ti: possuem as posições dos sítios fixas com concentrações livres; - Nd, Ho, Er, Tm e Yb: possuem as ocupações e concentrações nos sítios livres.
2	-Considerando uma única fase perovskita com composição pré-determinada em 1.	- Determinar a simetria mais adequada em função do terra-rara utilizado; - Ajustes nas ocupações dos sítios a e/ou B.	- Pb, La, Zr, Ti: possuem as posições dos sítios fixas com concentrações livres; - Nd, Ho, Er, Tm e Yb: possuem as ocupações e concentrações nos sítios livres;

Figura 11- Quadro resumo para o procedimento de refinamento estrutural, considerando-se que as cerâmicas de PLZT dopado constituem-se de uma única fase perovskita com simetria a se determinar.

A determinação dos sítios de ocupação dos íons na rede do PLZT, foi realizada sob a condição de minimização dos valores dos parâmetros que indicam a qualidade do refinamento, como χ^2 e R_B e R_{wp} . Esses parâmetros são definidos a partir de funções que calculam a diferença entre o perfil ajustado e o perfil experimental, tal que:

$$\chi^2 = \frac{\sum w(I_o - I_c)^2}{(N_{obs} - N_{var})}$$

(14)

$$R_B = \frac{\sum |I_o - I_c|}{\sum I_o} \quad (15)$$

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum w(I_o - I_c)^2}{\sum wI_o^2}} \quad (16)$$

Nas equações 14, 15 e 16, w representa o peso de cada ponto, I_o e I_c são as intensidades observadas (experimentais) e calculadas, respectivamente, e N_{obs} e N_{var} são os números de pontos observados em todos os histogramas e o número de variáveis, respectivamente [91].

O padrão de alargamento de pico instrumental foi determinado a partir do refinamento do material padrão LaB₆, assumindo a forma de pico do tipo pseudo-Voigt. O background foi calculado utilizando uma função do tipo Chebyshev [91].

A partir do refinamento do alargamento não instrumental (alargamento físico) do perfil dos picos de cada composição, foram estimados os valores do tamanho de cristalito, utilizando a seguinte relação [91]:

$$p = \frac{18000k\lambda}{\pi(Lx)} \quad (17)$$

sendo que k é a constante de Scherrer (0,93) [92], λ é o comprimento de onda da radiação utilizada (15406 Å) e, Lx , o parâmetro ajustado pelo refinamento referente ao alargamento de pico.

3.2.3- Caracterização dielétrica

Materiais ferroelétricos são dielétricos caracterizados pelos altos valores de permissividade elétrica relativa ($\kappa > 100$). Quando sujeitos a campos elétricos

externos, os materiais ferroelétricos saem do equilíbrio de cargas e entram em um estado instável. Assim, logo após a retirada desse campo, o material volta novamente para um estado fundamental, não sendo, necessariamente, o estado inicial (sem aplicação do campo)^{§§§}, em um processo conhecido como relaxação dielétrica. Nos casos específicos dos materiais ferroelétricos a relaxação dielétrica é dependente tanto da frequência de excitação quanto da temperatura [12].

Para se compreender os processos de relaxação dielétrica em materiais ferroelétricos em função da temperatura e da frequência de excitação, é comum o uso da técnica de espectroscopia de impedância [93]. Por se tratar de um processo de relaxação, divide-se a permissividade elétrica em partes reais e imaginárias. Neste caso, a parte real fornece resultados referentes às respostas instantâneas da excitação (em fase), enquanto que a parte imaginária é relacionada com a energia dissipada e com a resposta defasada em relação à excitação.

No caso específico de amostras circulares (de área A) com eletrodos nas superfícies, o que se assemelha a um capacitor de placas paralelas (de espessura d), a partir das medidas das partes real e imaginária da admitância complexa ($Y=G+iB$) de um circuito RC em paralelo, os termos da permissividade elétrica relativa ($\kappa = \kappa' + i\kappa''$) do material podem ser escritos em função da frequência do campo de prova (ω) como:

$$\kappa' = \frac{Bd}{\omega A \varepsilon_0} \tag{18}$$

$$\kappa'' = \frac{Gd}{\omega A \varepsilon_0} \tag{19}$$

onde ε_0 é a permissividade elétrica do vácuo.

Para os cálculos dos valores da parte real e imaginária da permissividade elétrica em função da temperatura e frequência, neste trabalho os valores de G e B das amostras foram obtidos em um analisador de

^{§§§} Não se podem descartar os processos de polarização que ocorrem para campos suficientemente altos.

impedâncias HP 4194A. As medidas foram realizadas em amostras com superfícies paralelas e com eletrodos de ouro, depositados via *sputtering*, no intervalo de frequências de campo de excitação de 1 kHz e 100 MHz, entre 200 e 500 K, com a taxa de 2 K/min para o aquecimento e o resfriamento. Para isso foi utilizado um sistema criogênico construído no próprio GCFerr, no qual a temperatura da amostra é determinada por meio de uma amostra de referência para o controle de temperatura, levando em conta a inércia térmica análoga da amostra de medida. O sistema de temperatura e o analisador de impedâncias são interfaceados a um microcomputador para a aquisição dos dados, o cálculo de κ' e κ'' e o controle da temperatura do sistema. Um esquema representativo do equipamento é apresentado na Figura 12.

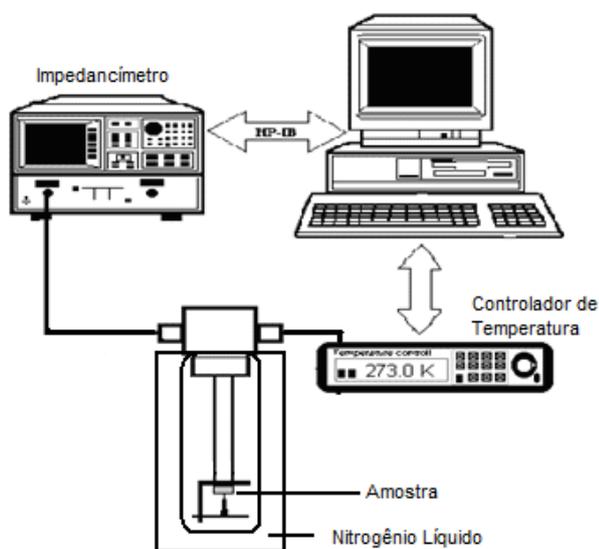


Figura 12- Esquema representativo da montagem experimental para a caracterização dielétrica.

3.2.4- Caracterização ferroelétrica

A influência do tipo de dopante em cerâmicas de PLZT também foi analisada pelas curvas de polarização em função do campo elétrico (curvas de

histerese ferroelétrica) das cerâmicas de PLZT dopado. As medidas foram realizadas em uma interface computadorizada, aplicando um campo elétrico bipolar de frequência de 1 Hz, a temperatura ambiente. Os dados foram coletados com base em um circuito de dois ramos do tipo *Sawyer-Tower* [94], representado na Figura 13. Neste circuito o resistor R serve como divisor de tensão, de modo que a tensão real aplicada na amostra pode ser determinada, conhecendo-se o valor de R. As medidas da tensão (V_c) no capacitor de capacitância C, em série com a amostra, são relacionadas com a carga na amostra (q_a) e, que por sua vez à polarização (P). Assim:

$$q_a = \frac{C}{V_c} = PS \quad (20)$$

onde S é a área dos eletrodos da amostra.

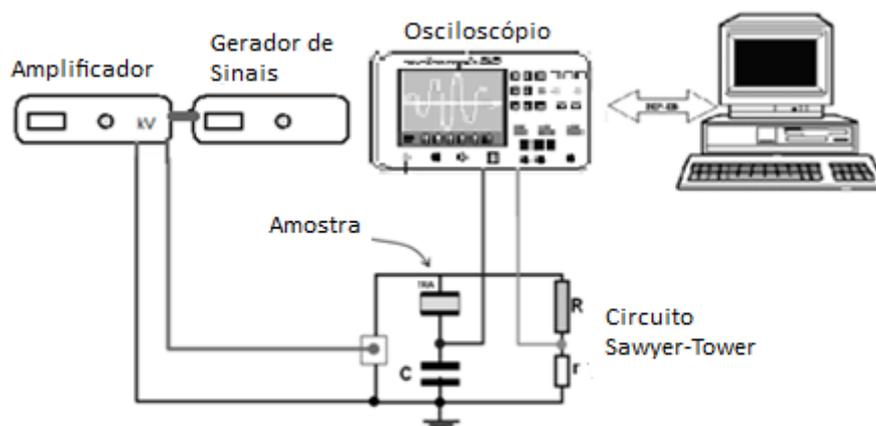


Figura 13 – Esquema representativo do circuito Sawyer-Tower e da montagem experimental para a caracterização ferroelétrica.

As medidas das curvas P versus E foram realizadas com campos elétricos suficientemente altos para se alcançar a saturação da polarização de todas as amostras. Os ciclos de P versus E também foram analisados em função da frequência do campo elétrico, entre 100 mHz e 60 Hz. Porém, os valores da frequência mínima para cada amostra foram determinados como sendo o valor onde os processos de condução não mascararam a resposta

ferroelétrica do sistema. Além disso, foram realizadas caracterizações dos processos de fadiga ferroelétrica: análise da variação dos valores de polarização e do campo coercitivo em função do número de ciclos do campo elétrico. Nesse caso, as medidas foram realizadas com campos elétricos de amplitude de 15 kV/cm, a 60Hz.

3.2.5- Caracterização da transmissão ótica

Para as medidas de transmissão ótica utilizou-se um espectrofotômetro (Micronal-B582), com intervalo de comprimentos de onda de 200 a 1100nm, a temperatura ambiente, em amostras com superfícies polidas com qualidade ótica e espessura de 0,6 mm.

3.2.6- Caracterização eletro-ótica

As propriedades eletro-óticas de materiais ferroelétricos transparentes são caracterizadas pela alteração do estados de birrefringência provocada por um campo elétrico externo, como visto na seção 2.3.1. A fenomenologia deste processo pode ser compreendida como uma mudança do estado tensor impermeabilidade dielétrica em função da polarização e do campo elétrico externo, como descrito pela equação (9). Os coeficientes eletro-óticos são um reflexo da estrutura e da simetria cristalina do material, e que para o caso de materiais ferroelétricos policristalinos, a matriz de coeficientes eletro-óticos é representada pela equação (10).

No caso especial, quando um feixe de luz linearmente polarizado, com direção de polarização de 45° em relação ao eixo ótico incide em um cristal birrefringente, é possível decompô-lo em duas componentes paralelas aos eixos de simetria do cristal. Essas componentes possuem velocidades de propagação associadas aos valores dos índices de refração do cristal

birrefringente, os quais podem ser representados pela elipsóide de índices (equação (8) da seção 2.3.1).

Após deixar o cristal, as duas componentes do feixe de luz se interferem e produzem uma onda resultante que pode ter sofrido uma rotação de seu eixo de polarização, em relação à onda incidente, devido à diferença de velocidade de propagação das componentes. A diferença de caminho ótico, designada por Γ , é uma função da birrefringência do material (diferença entre os índices de refração, Δn) e do caminho (t) percorrido pelas duas componentes da onda, e pode ser escrita como:

$$\Gamma = t\Delta n \quad (21)$$

Devido à essa diferença de caminho ótico, a diferença de fase entre a onda incidente e a onda transmitida pode ser expressa como:

$$\Delta\phi = \frac{2\pi\Gamma}{\lambda} = \frac{2\pi t\Delta n}{\lambda} \quad (22)$$

com λ sendo o comprimento de onda da luz.

Para a montagem específica que considera que um material birrefringente está localizado entre dois polarizadores cruzados, a intensidade do feixe de saída pode ser modulada por meio da modulação da fase entre as duas componentes do feixe incidente. A equação que representa esta intensidade, obtida a partir da relação da lei de Malus [95], pode ser expressa como:

$$\frac{I_t}{I_i} = \text{sen}^2 \frac{\Delta\phi}{2} = \text{sen}^2 \frac{\pi\Delta n t}{\lambda} \quad (23)$$

sendo I_t a intensidade do feixe transmitido e I_i a intensidade do feixe incidente.

No caso da birrefringência do material variar com o campo elétrico (material eletro-ótico) a modulação da intensidade de luz, equação (23), é descrita em função do campo elétrico. Assim, uma alteração dos estados de polarização da luz incidente e, conseqüentemente, diferentes valores de

intensidades de luz no segundo polarizador pode ser gerada a partir da aplicação de um campo elétrico externo [96].

Para se encontrar a relação entre o coeficiente eletro-ótico e a modulação da intensidade (com o campo elétrico dada pela equação 23) convém escrever a variação do estado de birrefringência δn , em função da variação do tensor permeabilidade elétrica $\delta \eta$ de um material, que é dada por [97]:

$$\delta n = -\frac{1}{2} n^3 \delta \eta \quad (24)$$

Para os casos de meios isotrópicos ou anisotrópicos a birrefringência pode ser escrita como a diferença entre os valores dos índices de refração do eixo ótico (propagação da luz) e dos eixos perpendiculares. Adotando-se o eixo 3 como referência (paralelo à direção do campo aplicado) tem-se [97]:

$$\Delta n = n_3 - n_1 \quad (25)$$

Relacionando a equação (25) com a matriz de coeficientes eletro-óticos da equação (10), tem-se que a variação da birrefringência para o efeito eletro-ótico linear é:

$$\delta \Delta n = \delta n_2 - \delta n_1 = \frac{1}{2} (n_1^3 r_{13} E_3 - n_3^3 r_{33} E_3) \quad (26)$$

E, a partir da equação (25) e da relação (11) para o efeito eletro-ótico quadrático, tem-se:

$$\delta \Delta n = \delta n_3 - \delta n_1 = \frac{1}{2} n^3 (R_{12} - R_{11}) E_3^2 \quad (27)$$

Por questão de conveniência e facilidade, no caso de materiais policristalinos, define-se os coeficientes eletro-óticos efetivos como r_c (para o efeito linear) e R_c (para o efeito quadrático), respectivamente, como:

$$r_c = \left[\left(\frac{n_3^3}{n_1^3} \right) r_{33} - r_{13} \right] \quad (28)$$

$$R_c = [R_{12} - R_{11}] \quad (29)$$

De modo que a variação total da birrefringência (levando em conta a equação (9)), em termos dos dois coeficientes eletro-óticos efetivos pode ser escrita como:

$$\Delta n(\omega) = -\frac{n_1^3}{2} (r_c E + R_c E^2) \quad (30)$$

Os coeficientes eletro-óticos efetivos das cerâmicas ferroelétricas transparentes, na configuração transversal****, podem ser escritos em função da diferença de caminho ótico como:

$$r_c = \left[\left(\frac{n_3^3}{n_1^3} \right) r_{33} - r_{13} \right] = -\frac{2\Gamma}{n_1^3 t E_3} \quad (31)$$

e

$$R_c = [R_{12} - R_{11}] = -\frac{2\Gamma}{n_1^3 t E_3} \quad (32)$$

Se a diferença de fase originada, equação (22), para um valor de campo elétrico suficientemente grande de modo que a diferença de fase seja equivalente a um atraso de meia onda, tal que:

$$\Delta\phi_1(E) = \pi \quad (33)$$

pode-se dizer que $E=E_\pi$. Neste caso, uma relação entre o valor de E_π e os coeficientes eletro-óticos efetivos pode ser obtida, tal que:

**** - Direção do campo elétrico é perpendicular à direção de propagação da luz, $E=E_3$.

$$E_{\pi} = \frac{\lambda}{\text{tn}^3 r_c} \quad (34)$$

para o efeito eletro-ótico linear e,

$$E_{\pi}^2 = \frac{\lambda}{\text{tn}^3 R_c} \quad (35)$$

para o efeito eletro-ótico quadrático.

A determinação dos coeficientes eletro-óticos pode ser realizada diretamente a partir da determinação dos valores de E_{π} ou a partir da análise da curva de birrefringência em função do campo elétrico, como descrito na equação (30).

Experimentalmente, existem diversos métodos para se obter a variação da birrefringência em função do campo elétrico, onde se destacam, em um esquema de modulação de luz, os métodos:

- estático: A variação da birrefringência em função do campo elétrico é obtida a partir da aplicação de campos estáticos de alta magnitude; e
- dinâmico: A variação da birrefringência em função do campo elétrico é obtida a partir da aplicação de campos alternados de baixa intensidade, na condição de máxima variação da intensidade da luz modulada.

Trabalhar com campos de baixa intensidade apresenta vantagens como a possibilidade de se analisar a influência da frequência na birrefringência do material, além de possibilitar uma maior acurácia em sua obtenção. No entanto, neste caso os sinais de resposta também possuem baixa intensidade, de modo que estão sujeitos a uma maior relação sinal-ruído, além de serem mais sensíveis a flutuações térmicas, o que pode afetar sua precisão [98].

Além da forma de aplicação do campo, estático ou alternado, a direção de aplicação do campo em relação ao caminho ótico do material é outro fator que pode ser alterado na determinação da birrefringência. O controle da

direção de aplicação do campo elétrico em relação aos eixos de simetria do material se torna necessário para o estudo dos coeficientes específicos (direcionais) dos materiais anisotrópicos.

Para a montagem esquematizada na Figura 14, a aplicação de um campo elétrico estático (bipolar) de qualquer intensidade na amostra gera uma diferença de fase entre as componentes da luz que atravessa o material birrefringente, que por sua vez causa uma alteração de seus estados de polarização, de modo que o sinal no fotodetector pode ser descrito em função do campo elétrico e birrefringência como:

$$\frac{I}{I_0} = \text{sen}^2 \left(-\frac{\pi t n^3 R_c E^2}{2\lambda} - \frac{\pi t n^3 r_c E}{2\lambda} \right)$$

(36)

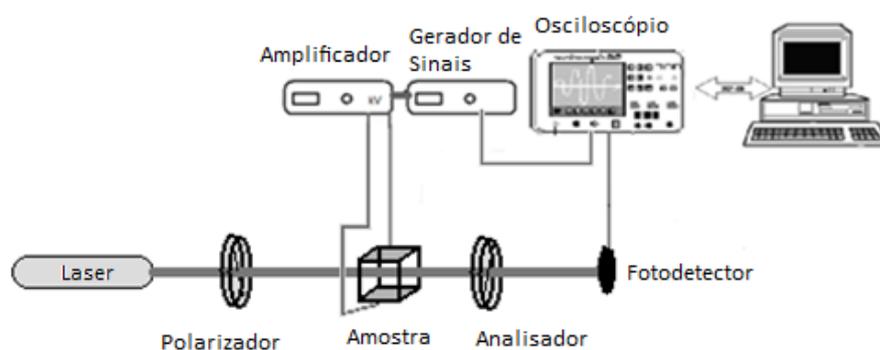


Figura 14- Representação esquemática do experimento para a caracterização do efeito eletro-ótico transversal, no caso de aplicação de campo elétrico estático.

O método dinâmico (também conhecido como compensador de Senarmont, ou simplesmente método Senarmont), como comentado anteriormente, é utilizado para se determinar a variação da birrefringência de materiais sob a condição de valores baixos de campos de prova alternado [98]. Adotando-se também a configuração transversal, para a caracterização eletro-

ótica dinâmica, o material transparente a ser caracterizado é colocado entre um polarizador e uma lâmina de $\lambda/4$, seguido de um analisador. O primeiro polarizador é orientado a 45° do eixo principal do sistema e a lâmina de $\lambda/4$ deve ser orientada paralelamente ao primeiro polarizador, de modo que o estado de polarização da luz se torne novamente circularmente polarizado. O analisador possui ângulo azimutal β e deve ser livre para “calibrar” a intensidade de resposta a qualquer ponto da curva de transmissão, apresentada na Figura 15. O esquema de montagem^{†††} do método dinâmico para a caracterização eletro-ótica no GCFerr está apresentado na Figura 16.

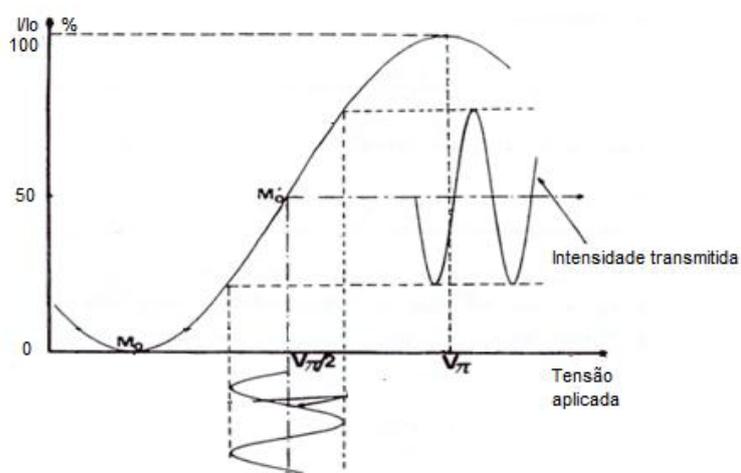


Figura 15- Intensidade relativa da luz transmitida (I/I_0) em função da voltagem estática aplicada, e as respostas correspondentes da intensidade transmitida para a voltagem alternada de prova (modificada da referência [99]).

^{†††} A implementação da técnica foi realizada como parte do desenvolvimento deste trabalho

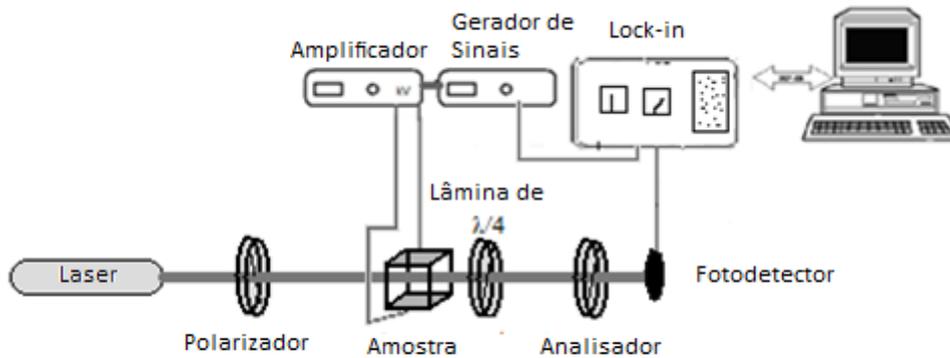


Figura 16- Representação esquemática do experimento para a caracterização eletro-ótica transversal dinâmica (ou método Senarmont).

É possível escrever a transmissão óptica total do sistema representado na Figura 16, como:

$$\frac{I}{I_0} \approx \frac{1}{2} [1 + \text{sen}(\Delta\phi - 2\beta)] \quad (37)$$

onde $\Delta\phi$ representa a diferença de fase total, composta pela diferença de fase natural $\Delta\phi(0)$ e pela diferença de fase induzida pelo campo $\Delta\phi(E)$ (equação (22)) e β é o ângulo de ajuste do polarizador. Neste caso, a diferença de caminho óptico (Γ), do sistema, é representada por:

$$\Gamma = \Delta\phi - 2\beta \quad (38)$$

tal que a equação (37) pode ser escrita somente em termos da diferença de caminho óptico (Γ).

Ao se posicionar o analisador de modo que se obtém um valor de intensidade em torno do ponto M_0 (50% de intensidade), Figura 15, se obtém uma relação linear entre a tensão aplicada, se suficientemente baixa, e o valor da intensidade de resposta. Neste caso, pode-se escrever a relação entre as intensidades em função da diferença de caminho óptico do sistema, tal que:

$$\frac{I}{I_{op}} \approx \Gamma$$

(39)

onde I_{op} é um ponto qualquer na curva de intensidade nas proximidades de M_0 .

Se a diferença entre os valores de intensidade em função da diferença de caminho ótico assumir a forma diferencial :

$$\Delta I = \frac{dI}{d\Gamma} \Delta \Gamma$$

(40)

tal que, utilizando a relação (39), tem-se:

$$\frac{dI}{d\Gamma} = I_{op}$$

(41)

Pode escrever:

$$\Delta I = I_{op} \Delta \Gamma$$

(42)

Sabendo que a diferença de caminho ótico, em sistemas birrefringentes, pode ser escrita em função da variação da birrefringência (Δn), da espessura do material (t) e do comprimento de onda da luz (λ) (equações (21) e (22), tem-se:

$$\Delta n(\omega) = \frac{\lambda \Delta I}{2I_{op} \pi t}$$

(43)

que é uma relação entre a variação da birrefringência e a variação da intensidade da luz transmitida.

Se a variação da birrefringência é uma função do campo elétrico, a equação (43) pode ser reescrita como:

$$\Delta n(\omega) = \frac{\lambda \Delta I}{2I_{op} \pi t} = -\frac{n_1^3}{2} (r_c E + R_c E^2)$$

(44)

Dependendo do tipo de efeito eletro-ótico dominante, quadrático ou linear, ao se utilizar o método dinâmico, especificamente quando se adota uma relação linear entre a intensidade de saída e do campo aplicado (ponto M_0 da Figura 15), a intensidade do sinal de resposta em relação a frequência do sinal AC de prova:

(a)- possui a mesma frequência (ω) do campo elétrico aplicado, para o caso do efeito eletro-ótico linear (Pockels), e;

(b)- possui o dobro da frequência (2ω) do campo elétrico aplicado, para o caso do efeito eletro-ótico quadrático (Kerr).

O que torna possível “separar” os sinais referentes aos coeficientes eletro-óticos da material a ser estudado [100].

Para as caracterizações eletro-óticas (tanto no modo estático quanto dinâmico), foi realizada a automatização para coleta e análise de dados, utilizando um computador interfaceado. As rotinas dos programas e os comandos para os cálculos foram desenvolvidas utilizando o software HPVEE^{###} e são apresentadas no Anexo A.

Para o caso estático, foram calculados os valores da birrefringência induzida pelo campo elétrico bipolar, a partir das curvas de intensidade de luz medida no fotodetector (como apresentado na Figura 14). O cálculo dos coeficientes eletro-óticos, nesse caso, foi realizado considerando a equação (36). A frequência de medida foi de 1 Hz. As medidas foram realizadas em intervalos de subida e descida do campo elétrico estático.

Para o caso dinâmico, também foram realizadas medidas de intensidade de luz no fotodetector (como representado na Figura 16) e os valores da birrefringência foram, então, calculados utilizando a equação (43). Já a determinação dos coeficientes eletro-óticos, nesse caso, foi realizada considerando a equação (44). Para que as aproximações usadas nos cálculos

^{###} http://www.home.agilent.com/upload/cmc_upload/All/EP5G086072.pdf (acesso dia 17/09/2009)

dos coeficientes eletro-óticos fossem válidas, o campo de prova aplicado foi no máximo 10% dos valores de E_{π} , encontrados pelas caracterizações eletro-óticas estáticas. A seleção da frequência do sinal de saída foi realizada a partir de um amplificador “*lock-in*” (SR 830 DSP). A amplificação do campo aplicado no material foi feita por meio de uma fonte amplificadora de tensão TREK (610D), o que limitou o uso do sistema para medidas com campos de altas frequências (a frequência máxima para a qual não existia deformação do sinal aplicado estava em torno de 10 Hz). As medidas foram realizadas em amostras com superfícies paralelas e polidas com qualidade ótica.

4-Resultados e Discussões

Neste capítulo serão apresentados os resultados das caracterizações estruturais, microestruturais, dielétricas, ferroelétricas, piroelétricas, óticas e eletro-óticas das cerâmicas de PLZT dopado com terras-raras. A análise da incorporação de cada dopante, nos diferentes sítios do PLZT, será realizada quanto às alterações na simetria e nos parâmetros estruturais da fase perovskita, e de suas influências nas propriedades microestruturais, dielétricas, ferroelétricas, óticas e eletro-óticas, levando-se em conta também os possíveis defeitos pontuais gerados.

4.1- Estabilidade estrutural para a ocupação dos dopantes terras-raras no sistema perovskita PLZT 9/65/35

As regras de Pauling, descritas na seção 2.3.5, serão usadas para uma descrição qualitativa da ocupação dos dopantes, levando-se em conta a estabilidade da estrutura perovskita do sistema PLZT dopado.

Na Tabela 6, estão descritos os valores dos raios dos dopantes para cada número de coordenação, NC, (6 e 12), bem como os valores dos raios dos átomos constituintes do PLZT. No caso de íons terras-raras cujos valores do raio iônico para o NC =12 não foram indicados na referência [101], ou seja, o caso dos íons Tm e Yb, a razão entre os raios iônicos para os dois NC (6 e 12) do íon Er foi usada como um fator de conversão para o cálculo do raio com NC=12. Por serem de outra família, os valores dessa razão não foram usados para os cálculos de um possível raio iônico para NC=12 do Zr^{+4} , Ti^{+4} e O^{-2} .

Assim, a partir da primeira regra de Pauling (seção 2.3.5) e supondo-se que todos os cátions, tanto os constituintes do PLZT quanto os íons terras-raras, incorporados somente nos sítios B (NC=6) da estrutura do tipo perovskita usou-se os valores das razões entre os raios dos cátions (NC=6) e os dos íons

de oxigênio (também para $NC=6$), r_B/r_O , em função do raio iônico do cátion para verificar-se a estabilidade dessa estrutura nesta condição. Os resultados estão apresentados na Figura 17. Para esse caso extremo de ocupação total nos sítios B, nota-se, como esperado, que para os íons Pb e La não haveria a estabilidade da estrutura perovskita. Contudo, todos os outros elementos, inclusive toda a classe dos dopantes, poderiam ocupar os sítios B em uma condição estável da estrutura.

Por outro lado, considerando-se a ocupação dos cátions apenas no sítio A da estrutura perovskita, com $NC = 12$, realizou-se o procedimento similar descrito para o caso anterior, de ocupação nos sítio B, para se determinar a estabilidade da estrutura. A Figura 18 mostra os valores das razões entre os raios dos elementos envolvidos, $r_{\text{cátion}}/r_{\text{oxigênio}}$ (no caso r_A/r_O) em função do raio iônico do cátion (no caso, com $NC=12$).

Tabela 6- Valores dos raios dos íons constituintes do PLZT e dos íons terras-raras usados como dopantes no PLZT, para $NC = 6$ e 12 [101].

Íon	Raio (Å) NC=6	Raio (Å) NC=12
Pb ⁺²	1,18	1,49
Zr ⁺⁴	0,72	-
Ti ⁺⁴	0,61	-
O ⁻²	1,40	-
La ⁺³	1,06	1,36
Nd ⁺³	1,00	1,27
Ho ⁺³	0,89	1,12
Er ⁺³	0,88	1,06
Tm ⁺³	0,87	~ 1,04
Yb ⁺³	0,86	~ 1,03*

*-O Yb também pode ser encontrado no estado de oxidação +2. Contudo a medida de difração de raios X na o distinguiria do +3, daí, optou-se por analisar as propriedades das cerâmicas dopadas com Yb considerando-se somente a valência +3.

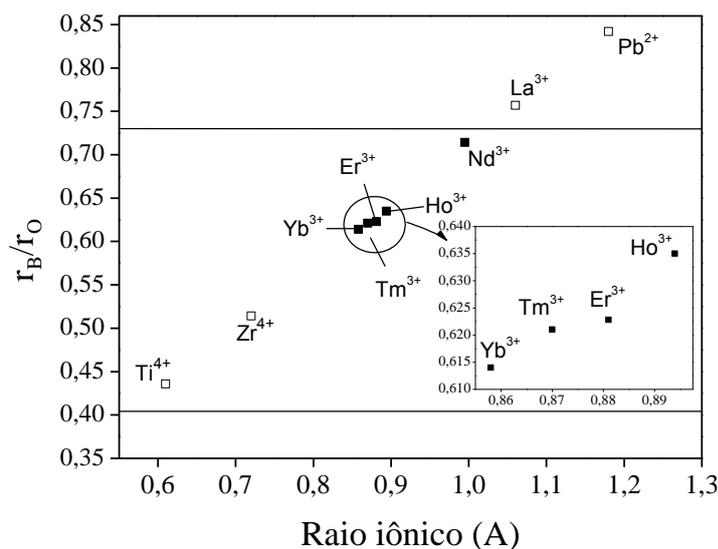


Figura 17- Razão entre os raios dos cátions (constituintes do PLZT e dos terras-raras usados como dopantes) e do ânion oxigênio, para a ocupação nos sítios B da estrutura perovskita em função do raio iônico do cátion (com CN=6), de acordo com a primeira regra de Pauling (seção 2.3.5). O gráfico inserido é apenas uma ampliação da região circutada, e as linhas contínuas delimitam a região de estabilidade para esse número de coordenação (NC=6), como indicado na tabela.

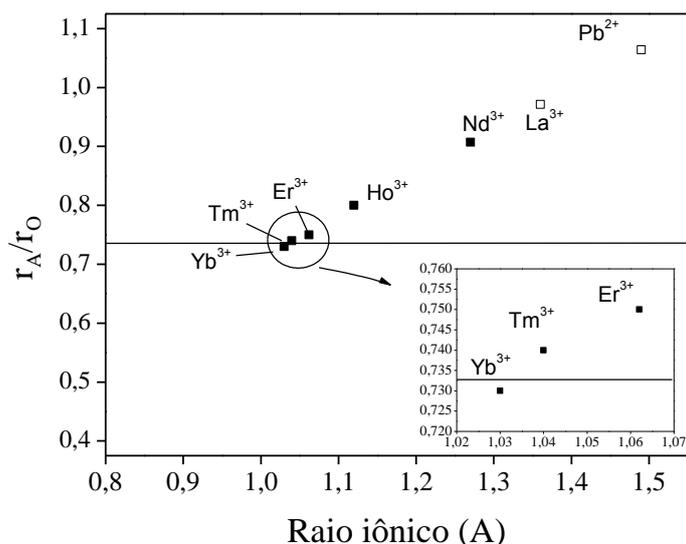


Figura 18 - Razão entre os raios dos cátions (constituintes do PLZT e dos terras-raras usados como dopantes) e do ânion oxigênio para a ocupação nos sítios A da estrutura perovskita em função do raio iônico do cátion (com NC=12), de acordo com a primeira regra de Pauling (seção 2.3.5). O gráfico inserido é apenas uma ampliação da região circutada, e as linhas contínuas delimitam a região de estabilidade para esse número de coordenação (NC=12), como indicado na tabela.

Analisando a Figura 17 observa-se que para a ocupação no sítio B da estrutura perovskita a maior estabilidade da estrutura se dá na seguinte ordem dos terras-raras: Nd, Ho, Er, Tm e Yb. Sob o ponto de vista da estabilidade para a ocupação dos sítios A, Figura 18, percebe-se que Er e Tm estão muito próximos a linha limite e, no caso do Yb, abaixo dela. A partir dos resultados da Figura 17 e Figura 18, vê-se que no caso da incorporação desses cátions numa estrutura estável perovskita ela se dará preferencialmente nos sítios B. O neodímio, por sua vez, se encontra muito próximo a linha superior para a estabilidade da estrutura, para a ocupação do sítio B (Figura 17), de modo que apresenta-se, portanto, como um cátion que provavelmente poderá ocupar os sítios B, mas terá ocupação preferencial nos sítios A (Figura 18).

Sob o ponto de vista das outras regras de Pauling (seção 2.3.5), que se referem, por exemplo, ao tipo de ligações formadas nas estruturas, não se espera diferenças em função do tipo de dopante terra-rara, já que todos são considerados igualmente trivalentes.

O fato é que pela primeira regra de Pauling, frente à estabilidade da rede cristalina, nota-se a existência de um ordenamento na ocupação preferencial dos dopantes na cela unitária do PLZT. Por ter características puramente geométricas, nota-se que a ocupação dos dopantes segue uma função de seu raio iônico. Desse modo, íons com raios maiores apresentam, mesmo que de maneira puramente quantitativa, uma maior estabilidade de ocupação dos sítios A da estrutura cristalina, e à medida que o raio do íon diminui, se aumenta a estabilidade estrutural para uma ocupação preferencial dos sítios B. Mas a questão que ainda não está respondida é: mas qual é a concentração máxima de dopante que cada sítio permite? Uma análise quantitativa da ocupação dos íons dopantes na estrutura do PLZT será realizada através do refinamento estrutural dos perfis de difração de raios X, cujos resultados são mostrados na próxima seção.

4.2- Propriedades estruturais

A Figura 19 ilustra os perfis de difração de raios X, obtidos no modo varredura contínua para as amostras maceradas de PLZT 9/65/35, densificadas por prensagem uniaxial a quente. A indexação dos picos da fase perovskita do PLZT (única fase identificada), com simetria cúbica (ou indistinta da cúbica), foi realizada com base na ficha padrão do PLZT dos arquivos JCPDS^{§§§§} (# 46-036).

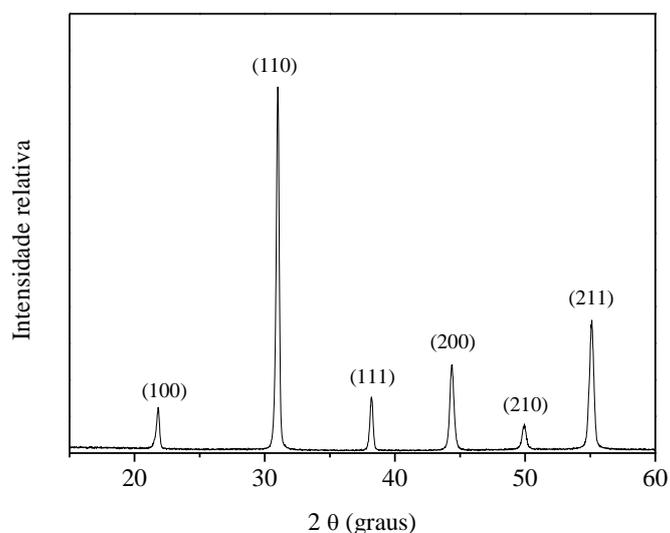


Figura 19- Perfis de difração de raios X de varredura contínua, a temperatura ambiente, das cerâmicas maceradas de PLZT 9/65/35 dopante, densificadas por prensagem uniaxial a quente. Os picos de difração foram indexados de acordo com a ficha padrão do PLZT com simetria cúbica (JCPDS # 46-036).

A Figura 20 ilustra os perfis de difração de raios X das amostras maceradas de PLZT 9/65/35 dopado com 1,0% em peso dos óxidos terras-raras, obtidas por prensagem uniaxial a quente. Nota-se traços de fases secundárias para a dopagem de Tm e Yb. Em especial, são os elementos terras-raras cuja ocupação é mais favorável nos sítios B da estrutura perovskita

§§§§ - Joint Committee on Powder Diffraction Standards

segunda as regras de estabilidade estrutural de Pauling, discutidas na seção 4.1. As composições das fases secundárias, encontradas a partir da análise da posição dos picos de difração em fichas catalográficas, como os arquivos JCPDS, ou em bases de dados virtuais, como o CRYSTMET^{****} e o ICSD⁺⁺⁺⁺, são apresentadas na Tabela 7. Por serem quimicamente formadas pelos íons terras-raras e terem caráter tendencioso em função do tipo de dopante, a formação de fases secundárias sugere que o limite de solubilidade dos dopantes trivalentes no PLZT é também uma função de seu raio. Por serem similares do ponto de vista químico, de modo que apresentam valores dos fatores de espalhamento atômico semelhantes [102], as intensidades relativas dos picos das fases secundárias podem ser, de certa maneira, relacionadas com quantidade da fase formada. Assim, pode-se mais uma vez se ordenar as composições, em escala decrescente de limite de solubilidade do dopante, como: PLZT:Tm e PLZT:Yb. Observa-se que nesses dois casos a fórmula química das fases espúrias também contém íons Ti ou Zr, ou seja, está ocorrendo um deslocamento de íons dos sítios B o que indica um preferencial de ocupação desses dopantes nesses sítios, mesmo sendo com solubilidade mais reduzida, que no caso dos dopantes que ocupam preferencialmente os sítios A, como é o caso dos íons de Nd. Sendo assim, a ausência de fases secundárias nas outras composições sugere que a ocupação dos dopantes, nesses casos, ocorre de modo estável do ponto de vista estrutural, estando ainda dentro do limite de solubilidade desses íons na rede cristalina do PLZT.

Outra observação em relação aos perfis de difração de raios X é que os picos referentes aos planos (200) e (210) da estrutura perovskita são mais assimétricos e/ou alargados, no caso dos materiais dopados, com exceção da composição PLZT:Ho, quando comparados aos da cerâmica sem dopante, como mostrado na Figura 21. Tais diferenças podem estar associadas com: a formação de simetrias cristalinas, diferentes às da cúbica apresentada pela matriz PLZT. Tal distorção estrutural em relação à simetria cúbica pode ser associada à efeitos de diferenças na cristalização; ou efeitos de tensões estruturais devido à ocupação de íons com diferentes tamanhos [103]. É

**** - Metal Structure Database

++++ - Inorganic Crystal Structure Database

observado também um deslocamento angular na posição de alguns picos, em função do tipo de dopante empregado. Tal fato pode ser essencialmente uma consequência de alteração dos parâmetros de rede das amostras dopadas, devido à incorporação dos dopantes. Análises quantitativas, sobre esses pontos abordados, serão apresentadas com base nos cálculos realizados a partir do refinamento estrutural dos perfis de difração das amostras, apresentados a seguir.

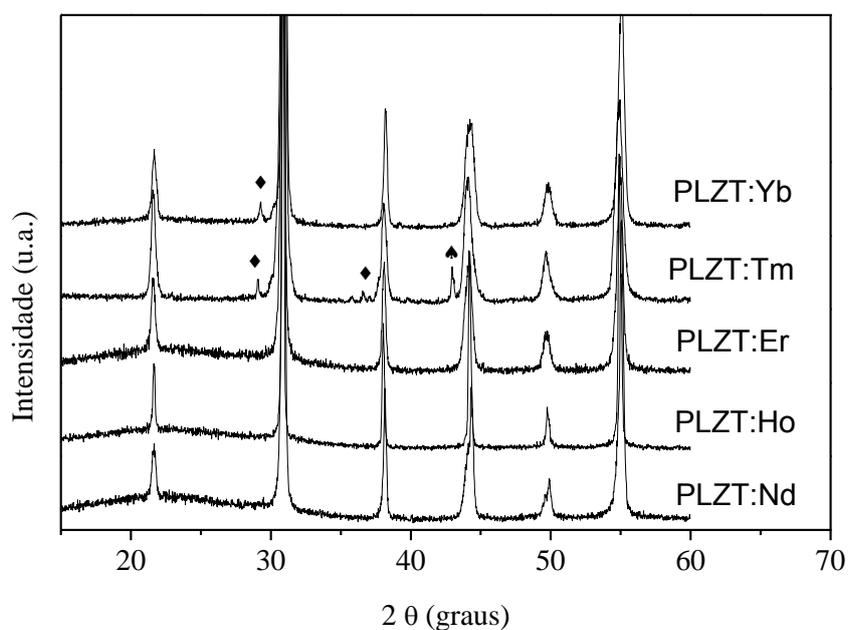


Figura 20- Perfis de difração de raios X de varredura contínua, a temperatura ambiente, de cerâmicas de PLZT dopado, densificadas por prensagem uniaxial a quente e maceradas. O símbolo \blacklozenge marca os picos de difração referentes a fases secundárias formadas a partir de combinação dos óxidos dopantes com os típicos do PLZT, identificadas na Tabela 7, e o símbolo \blacktriangle marca o pico referente a um material não identificado.

Tabela 7- Composições químicas das possíveis fases secundárias encontradas nos perfis de difração de raios X de cerâmicas de PLZT dopado, obtidas por prensagem uniaxial a quente e maceradas.

Composição	Fase espúria
PLZT:Yb	$\text{Yb}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ ou $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ **
PLZT:Tm	$\text{Tm}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ *** ou $\text{Tm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ †

*- Base de dados de estruturas cristalográficas –ICSD # 39980

**- Base de dados de estruturas cristalográficas –ICSD # 154077

***- Base de dados de estruturas cristalográficas –ICSD # 39481/ CRYSMET# 505335

†- Base de dados JCPDS# 23-0590

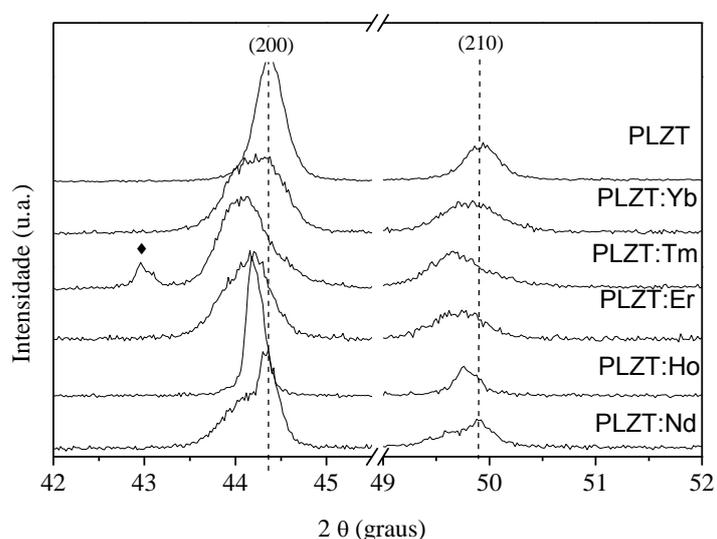


Figura 21- Detalhes dos perfis de difração de raios X de varredura contínua, a temperatura ambiente, para os planos (200) e (210), de cerâmicas de PLZT dopado, obtidas por prensagem uniaxial a quente e maceradas. O símbolo ◆ marca o pico de difração referente à fase secundária formada a partir de combinação dos óxido Tm_2O_3 com os óxidos TiO_2 ou ZrO_2 , como identificados na Tabela 7.

As Tabelas 8-13 apresentam os valores dos índices de concordância e os valores dos parâmetros de rede, considerando-se distintas simetrias

cristalinas monofásicas^{††††} (Pm-3m, P4mm, Pmm e R3m, cúbica, tetragona, ortorrômbica e romboédrica, respectivamente), para os refinamentos estruturais realizados em cada composição das cerâmicas, dopadas e não dopadas. Os processos de refinamento estrutural que possuem os melhores valores dos índices de concordância para uma determinada simetria cristalina são destacados, em negrito, em cada tabela^{§§§§§}. Os respectivos perfis de difração, obtidos passo a passo, para as amostras maceradas, juntamente com os perfis calculados, e a diferença entre o perfil obtido e o calculado, são apresentados nas Figuras 22-27, somente para os casos que apresentaram os melhores fatores de concordância.

Na Tabela 14 lista-se os valores das concentrações molares dos íons de Pb, La, Zr e Ti do PLZT, obtidos pelo refinamento estrutural. Sob esta mesma consideração, na Tabela 15 mostra-se os valores das concentrações molares dos íons terras-raras dopantes nos sítios A e nos sítios B da estrutura perovskita (ABO_3) do PLZT. Os valores das concentrações estequiométricas respectivas aos processos de refinamento estrutural que possuem os melhores valores dos índices de concordância, para uma determinada simetria cristalina, também são destacados em negrito nessas duas tabelas. O fato dos picos de difração das fases secundárias das composições PLZT:Tm e PLZT:Yb, terem intensidades reduzidas, é um reflexo de sua baixa concentração, sendo assim essa fases não foram incluídas nos procedimentos de refinamento. Contudo, não se pode descartar que a diferença entre o valor da concentração estequiométrica dos íons e os respectivos valores calculados, apresentados na Tabela 14 e na Tabela 15, pode ser devido à existência de outras fases,

†††† Escolhidas de acordo com o diagrama de fases do PLZT, à temperatura ambiente, Figura 7.

§§§§§ Em muitos casos os fatores de concordância, apresentados nas Tabelas são relativamente altos. No entanto, ao se analisar as equações (14), (15) e (16), nota-se relação direta entre os valores dos fatores de concordância com número de contagens dos perfis de difração, de modo que para os casos onde o número de contagem do perfil de difração é muito alto, como os apresentados, uma pequena diferença entre o perfil calculado e o observado pode gerar um valor grande valor para o fator de concordância do respectivo refinamento. Ou seja, um valor alto para o fator de concordância nem sempre indica uma má qualidade do processo de refinamento empregado, o que parece ser este caso.

secundárias, que não estão sendo consideradas no refinamento. Vale ressaltar que os valores estequiométricos das concentrações molares do Zr^{+4} , Ti^{+4} , La^{+3} e Pb^{+2} , mostrados na Tabela 14, apresentam valores mais próximos da estequiometria empregada, justamente nos casos em que a simetria cristalina também apresenta os melhores fatores de concordância para o refinamento, mostrando a validade dos resultados.

Tabela 8- Fatores de qualidade do processo de refinamento estrutural, parâmetros de rede obtidos pelo refinamento de estrutura a partir do programa GSAS, para cerâmicas de PLZT (sem dopante), considerando um sistema com estrutura perovskita para diferentes simetrias.

Grupo Espacial	R_{wp} (%)	R_B (%)	χ^2	Arestas (Å)	Ângulos (graus)
P m -3 m	7,7	5,8	13,0	a=b=c 4,0797±0,0002	$\alpha= \beta=\gamma=90$
P 4 m m	8,3	6,6	14,9	a=b=4,07972±0,00002 c=4,07818±0,00003	$\alpha= \beta=\gamma=90$
P m m*	-	-	-	-	-
R 3 m	6,9	5,4	10,4	a=b=c 4,08165±0,00008	$\alpha= 89,732\pm0,006$ $\beta=\gamma=90$

*Programa de refinamento não convergiu para esta simetria

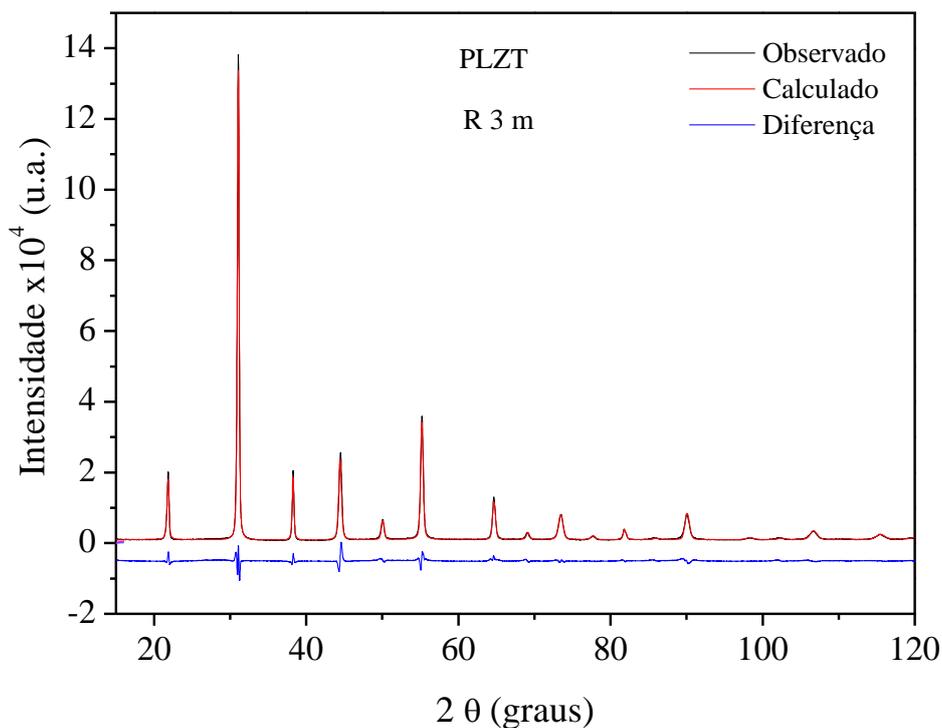


Figura 22- Perfis de difração de raios X, experimental, calculado, e diferenças entre o perfis calculado e experimental obtidos pelo refinamento de estrutura a partir do programa GSAS para cerâmicas de PLZT (sem dopante) maceradas, considerando um sistema com estrutura perovskita com simetria romboédrica de grupo espacial R3m.

Tabela 9- Fatores de qualidade do processo de refinamento estrutural, parâmetros de rede obtidos pelo refinamento de estrutura, a partir do programa GSAS, para cerâmicas de PLZT:Nd maceradas, considerando um sistema com estrutura perovskita para diferentes simetrias.

Simetria	R _{wp} (%)	R _B (%)	χ^2	Arestas (Å)	Ângulos (graus)
<i>P m -3 m</i>	11,4	8,1	23,7	<i>a=b=c</i> 4,08065±0,00005	<i>α=β=γ=90</i>
P 4 m m*	-	-	-	-	-
P m m	14,1	10,3	36,2	a=4,0815±0,0003 b=4,0796±0,0002 c=4,0798±0,0003	α=β=γ=90
R 3 m*	-	-	-	-	-

* O programa de refinamento não convergiu para esta simetria

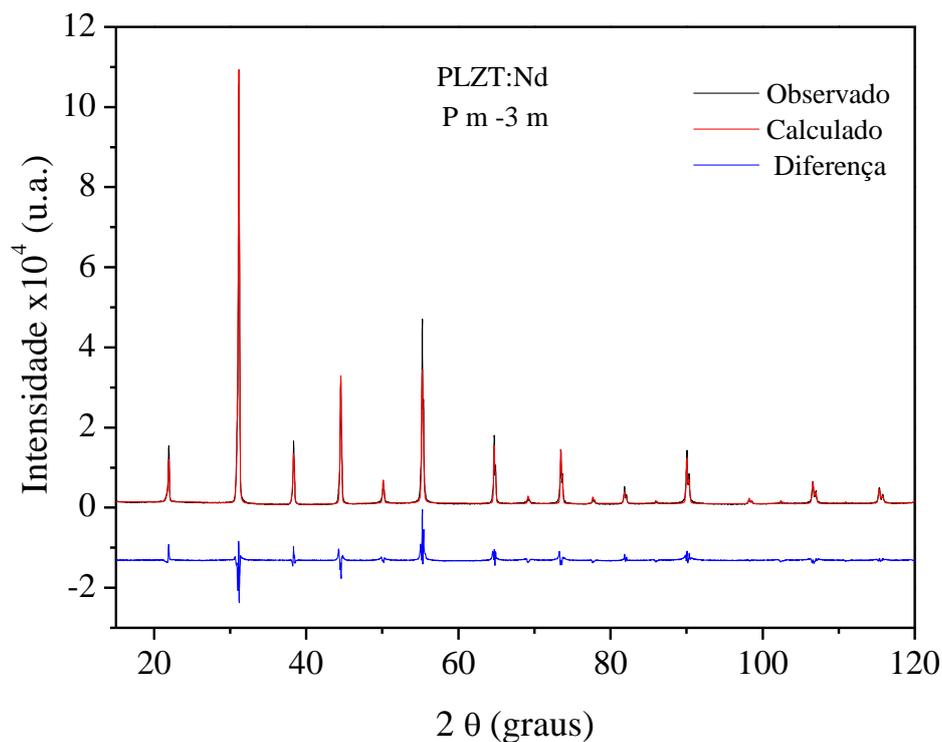


Figura 23- Perfis de difração de raios X, experimental, calculado e diferenças entre o perfis calculado e experimental obtidos pelo refinamento de estrutura, a partir do programa GSAS, para cerâmicas de PLZT:Nd maceradas, considerando um sistema com estrutura perovskita com simetria cúbica de grupo espacial Pm-3m.

Tabela 10- Fatores de qualidade do processo de refinamento estrutural, parâmetros de rede obtidos pelo refinamento de estrutura a partir do programa GSAS para cerâmicas de PLZT:Ho maceradas, considerando um sistema com estrutura perovskita para diferentes simetrias.

Simetria	R_{wp} (%)	R_B (%)	χ^2	Arestas (Å)	Ângulos (graus)
P m -3 m	12,0	9,12	33,9	a=b=c 4,0865±0,0001	$\alpha = \beta = \gamma = 90$
P 4 m m	12,8	9,1	38,2	a=b=4,08795±0,00003 c=4,0863±0,0001	$\alpha = \beta = \gamma = 90$
P m m	11,1	8,2	29,1	a=4,0859±0,0002 b=4,0879±0,0003 c=4,0861±0,0002	$\alpha = \beta = \gamma = 90$
R 3 m*	-	-	-	-	-

* O programa de refinamento não convergiu para esta simetria

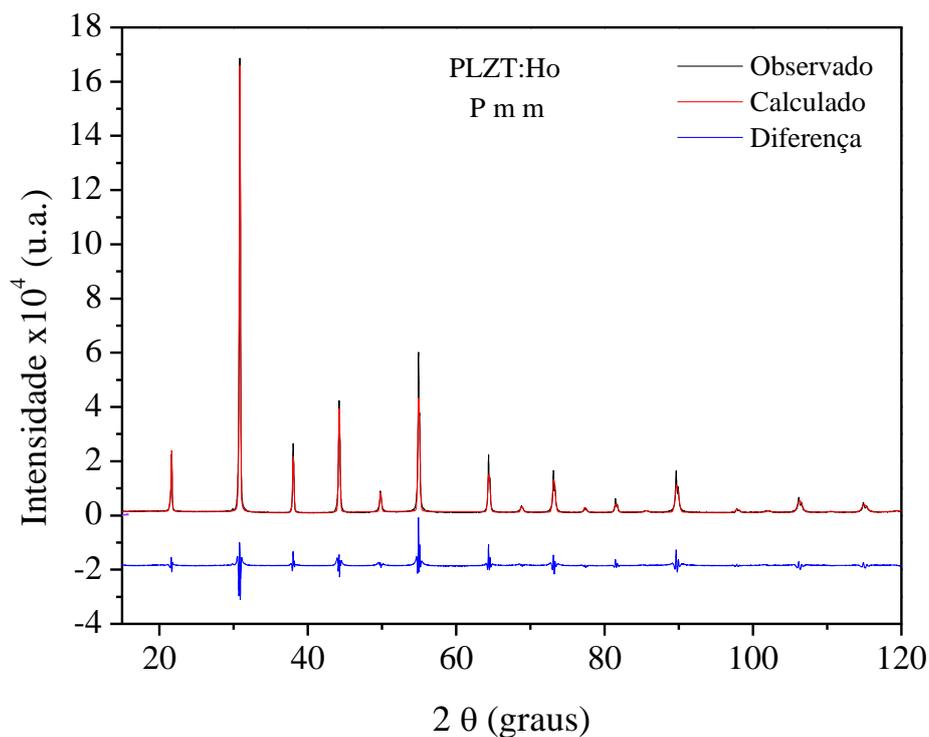


Figura 24- Perfis de difração de raios X, experimental, calculado e diferenças entre o perfis calculado e experimental obtidos pelo refinamento de estrutura, a partir do programa GSAS, para cerâmicas de PLZT:Ho maceradas, considerando um sistema com estrutura perovskita com simetria ortorrômbica de grupo espacial Pmm.

Tabela 11- Fatores de qualidade do processo de refinamento estrutural, parâmetros de rede obtidos pelo refinamento de estrutura, a partir do programa GSAS, para cerâmicas de PLZT:Er maceradas, considerando um sistema com estrutura perovskita para diferentes simetrias.

Simetria	R_{wp} (%)	R_B (%)	χ^2	Arestas (Å)	Ângulos (graus)
<i>P m -3 m</i>	9,7	7,2	27,2	<i>a=b=c</i> <i>4,0868±0,0001</i>	<i>α=β=γ=90</i>
P 4 m m	16,0	11,3	73,6	a=b=4,0903±0,00001 c=4,0845±0,0003	α=β=γ=90
P m m	13,5	9,8	52,3	a=4,0871±0,0002 b=4,0906±0,0002 c=4,0875±0,0002	α=β=γ=90
R 3 m*	-	-	-	-	-

* O programa de refinamento não convergiu para esta simetria

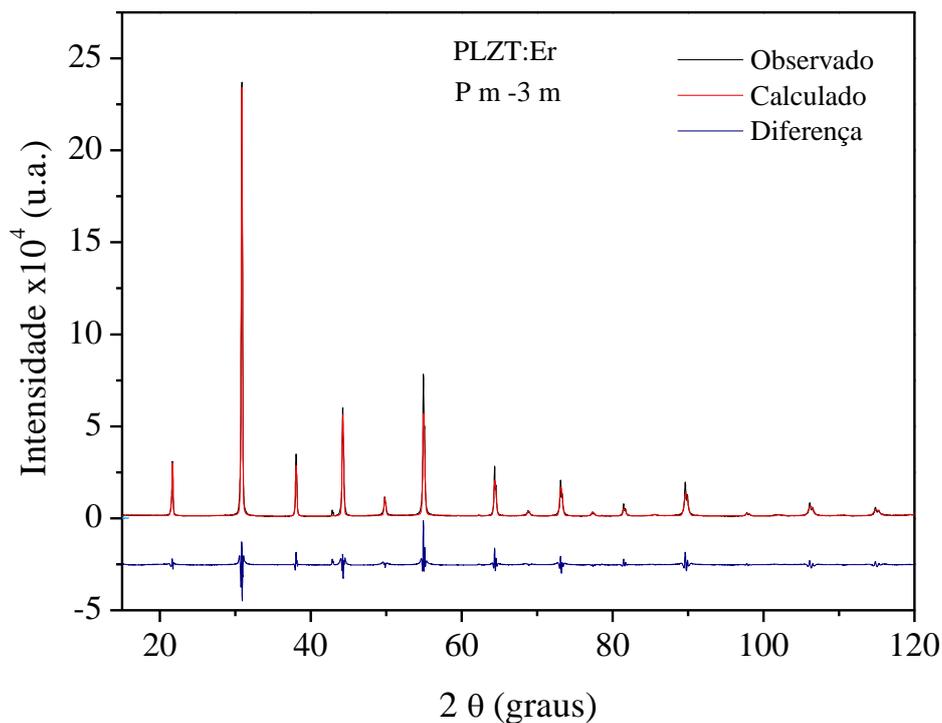


Figura 25- Perfis de difração de raios X, experimental, calculado e diferenças entre o perfil calculado e experimental obtidos pelo refinamento de estrutura, a partir do programa GSAS, para cerâmicas de PLZT:Er maceradas, considerando um sistema com estrutura perovskita com simetria ortorrômbica de grupo espacial Pm-3m.

Tabela 12- Fatores de qualidade do processo de refinamento estrutural, parâmetros de rede obtidos pelo refinamento de estrutura, a partir do programa GSAS, para cerâmicas de PLZT:Tm maceradas, considerando um sistema com estrutura perovskita para diferentes simetrias.

Simetria	R_{wp} (%)	R_B (%)	χ^2	Arestas (Å)	Ângulos (graus)
P m -3 m	11,8	8,8	35,9	a=b=c 4,0873±0,0002	$\alpha = \beta = \gamma = 90$
P 4 m m	14,2	10,4	52,2	a=b=4,0916±0,0002 c=4,0773±0,0003	$\alpha = \beta = \gamma = 90$
P m m	10,3	7,8	27,1	a=4,0949±0,0002 b=4,0781±0,0002 c=4,0880±0,0003	$\alpha = \beta = \gamma = 90$
R 3 m*	-	-	-	-	-

* O programa de refinamento não convergiu para esta simetria

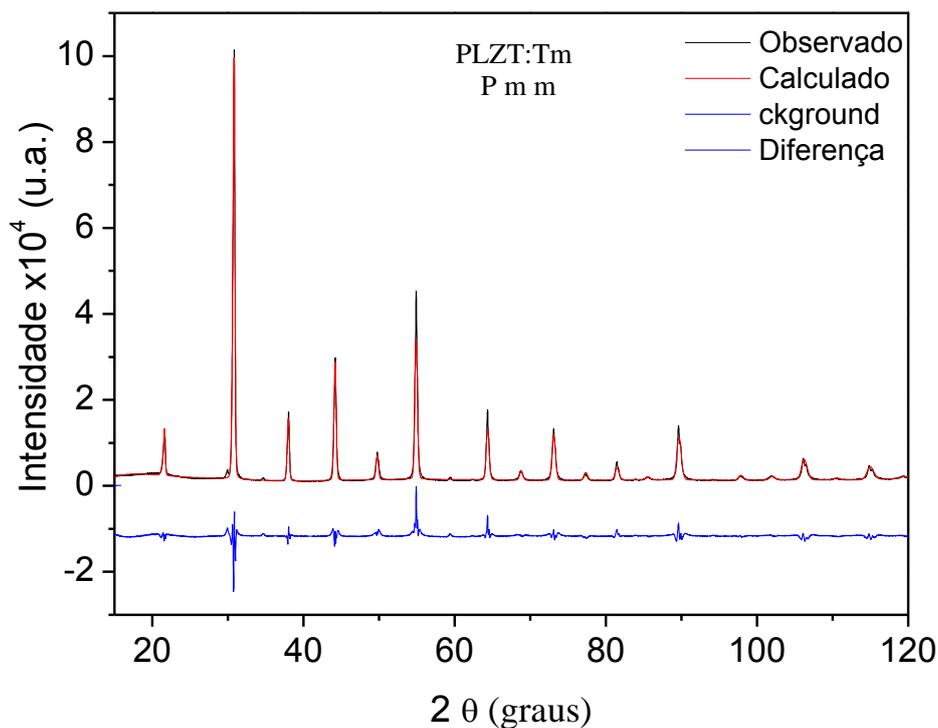


Figura 26- Perfis de difração de raios X, experimental, calculado e diferenças entre o perfis calculado e experimental obtidos pelo refinamento de estrutura, a partir do programa GSAS, para cerâmicas de PLZT:Tm maceradas, considerando um sistema com estrutura perovskita com simetria romboédrica de grupo espacial Pmm.

Tabela 13- Fatores de qualidade do processo de refinamento estrutural, parâmetros de rede obtidos pelo refinamento de estrutura, a partir do programa GSAS, para cerâmicas de PLZT:Yb maceradas, considerando um sistema com estrutura perovskita para diferentes simetrias.

Simetria	R_{wp} (%)	R_B (%)	χ^2	Arestas (Å)	Ângulos (graus)
P m -3 m	15,2	11,1	64,9	a=b=c 4,0882±0,0002	$\alpha = \beta = \gamma = 90$
P 4 m m	16,2	11,9	73,2	a=b=4,0875±0,0004 c=4,00869±0,0002	$\alpha = \beta = \gamma = 90$
P m m	14,9	10,2	62,1	a=4,0962±0,0003 b=4,0802±0,0003 c=4,0878±0,0003	$\alpha = \beta = \gamma = 90$
R 3 m*	-	-	-	-	-

* O programa de refinamento não convergiu para esta simetria

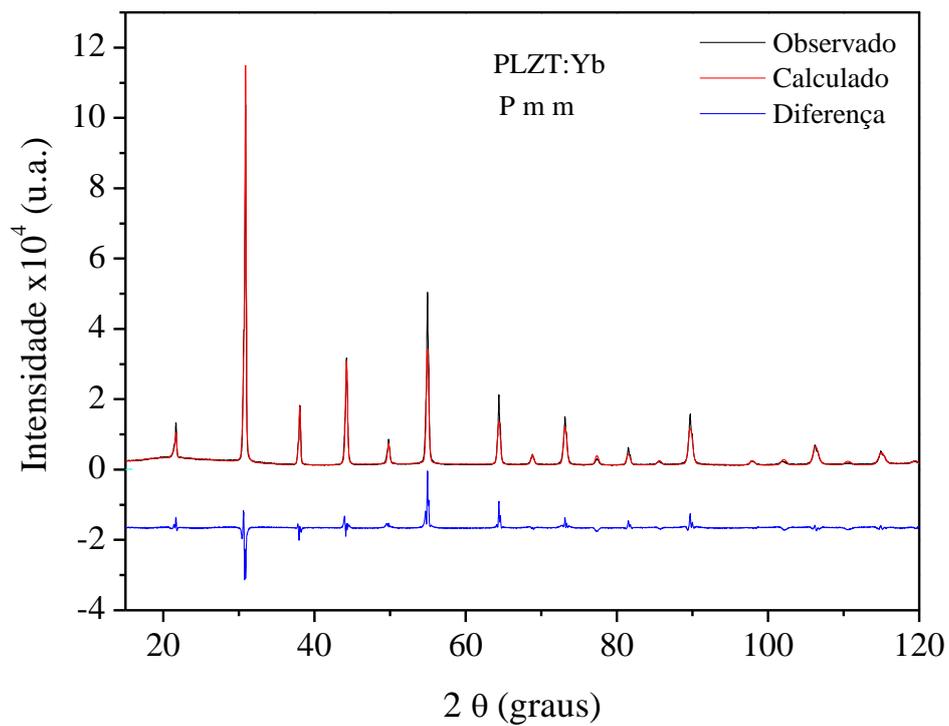


Figura 27- Perfis de difração de raios X, experimental, calculado e diferenças entre o perfis calculado e experimental obtidos pelo refinamento de estrutura, a partir do programa GSAS, para cerâmicas de PLZT:Yb maceradas, considerando um sistema com estrutura perovskita com simetria ortorrômbica de grupo espacial Pmm.

Tabela 14- Valores das concentrações molares dos íons de Pb, La, Zr e Ti, obtidos pelo refinamento de estrutura, a partir do programa GSAS, para cerâmicas de PLZT 9/65/35 dopado e sem dopante, considerando-se diferentes simetrias para a estrutura perovskita para diferentes simetrias. Os resultados em negrito são aqueles cujo refinamento tem os melhores índices de concordância (ver Tabelas 8-13)

Composição	Grupo espacial	Concentração molar Pb (%)	Concentração molar La (%)	Concentração molar Zr (%)	Concentração molar Ti (%)
PLZT	Pm-3m	81,2±0,7	9,1±0,4	62,4±0,4	34,3±0,6
	P4mm	70,4±0,8	5,6±0,6	61,7±0,5	34,6±0,5
	Pmm*	-	-	-	-
	R3m	87,7±0,3	9,2±0,3	65,2±0,3	35,4±0,7
PLZT:Nd	Pm-3m	77,2±0,4	8,3±0,5	64,3±0,6	34,3±0,5
	P4mm*	-	-	-	-
	Pmm	64,5±0,9	6,6±0,8	62,7±0,7	33,8±0,8
	R3m*	-	-	-	-
PLZT:Ho	Pm-3m	78,9±0,6	8,2±0,5	64,8±0,4	29,7±0,7
	P4mm	68,5±0,5	8,5±0,5	58,4±0,8	34,6±0,3
	Pmm	79,3±0,4	9,6±0,8	65,3±0,7	33,4±0,6
	R3m*	-	-	-	-
PLZT:Er	P m -3 m	80,7±0,3	8,4±0,5	64,7±0,6	34,3±0,5
	P4mm	69,3±0,5	8,6±0,5	58,6±0,8	34,2±0,8
	Pmm	70,9±0,7	9,0±0,6	61,8±0,7	34,5±0,4
	R3m*	-	-	-	-
PLZT:Tm	P m -3 m	79,2±0,7	8,5±0,6	64,0±0,3	29,9±0,4
	P4mm	65,2±0,6	8,6±0,5	56,2±0,7	34,4±0,6
	Pmm	79,2±0,2	8,5±0,5	66,0±0,8	34±0,5
	R3m*	-	-	-	-
PLZT:Yb	P m -3 m	66,4±0,6	7,6±0,5	47,2±0,7	35,4±0,7
	P4mm	63,0±0,4	9,0±0,3	64,3±0,4	33,7±0,3
	Pmm	71,6±0,2	7,0±0,7	65,9±0,7	37,5±0,4
	R3m*	-	-	-	-

* O programa de refinamento não convergiu para esta simetria

Tabela 15- Valores da concentração molar equivalente a 1,0% em peso do óxido de cada dopante adicionado ao PLZT 9/65/35, e valores da concentração molar dos íons terras-raras dopantes nos sítios A e nos sítios B, obtidos pelo refinamento de estrutura a partir do programa GSAS para cerâmicas de PLZT dopado, considerando-se diferentes simetrias para a estrutura perovskita para diferentes simetrias. Os resultados em negrito são aqueles cujo refinamento tem os melhores índices de concordância (ver Tabelas 8-13)

Composição/ Equivalente molar a 1,0% em peso de óxido dopante no PLZT 9/65/35 (%)	Simetria	Concentração molar sítios A (%)	Concentração molar sítios B (%)
PLZT:Nd/ 1,92	Pm-3m	1,54±0,05	0,31±0,06
	P4mm*	-	-
	Pmm	1,60±0,04	0,2±0,04
	R3m*	-	-
PLZT:Ho/ 1,70	Pm-3m	1,40±0,03	0,30±0,06
	P4mm	1,41±0,04	0,28±0,03
	Pmm	1,43±0,04	0,34±0,03
	R3m*	-	-
PLZT:Er/ 1,68	P m -3 m	0,82±0,04	0,72±0,04
	P4mm	0,78±0,05	0,76±0,04
	Pmm	0,82±0,03	0,72±0,03
	R3m*	-	-
PLZT:Tm/ 1,65	P m -3 m	0,63±0,06	1,00±0,02
	P4mm	0,65±0,05	0,92±0,03
	Pmm	0,65±0,03	1,05±0,03
	R3m*	-	-
PLZT:Yb/ 1,62	P m -3 m	0,20±0,03	1,48±0,04
	P4mm	0,17±0,02	1,51±0,05
	Pmm	0,22±0,02	1,42±0,04
	R3m*	-	-

* O programa de refinamento não convergiu para esta simetria

De acordo com o digrama de fases do PLZT, à temperatura ambiente, Figura 7, a composição PLZT 9/65/35 está localizada no contorno de fase morfotrópico, o qual é um ponto de confluência entre as simetrias cristalinas cúbica, romboédrica e tetragonal. Pelo protocolo de refinamento adotado, foi possível identificar que a simetria ortorrômbica é a mais adequada para descrever a estrutura das composições PLZT:Ho, PLZT:Tm e PLZT:Yb. Essa

simetria cristalina é observada para composições de PLZT com altas concentrações de Zr^{+4} (razões $Zr/Ti > 65/35$) e apresentam propriedades antoferroelétricas. Considerando o mesmo protocolo de refinamento, a composição de PLZT 9/65/35, sem adição de dopante, apresentou um melhor fator de concordância quando se considerou uma simetria do tipo romboédrica, com grupo espacial $R3m$. Por fim, as composições PLZT:Nd e PLZT:Er apresentaram os melhores fatores de concordância do refinamento, quando consideradas como uma estrutura cristalina de simetria cúbica, do grupo espacial $Pm-3m$. Em geral, os valores estequiométricos das concentrações de Zr^{+4} , Ti^{+4} , La^{+3} e Pb^{+2} , mostrados na Tabela 14, apresentaram valores mais próximos da estequiometria empregada, justamente nos casos em que a simetria cristalina, considerada no refinamento, também apresenta os melhores fatores de concordância, indicando-as (as simetrias) como possivelmente as mais adequadas nas condições em que o refinamento foi realizado. Desse modo, não se nota uma tendência clara entre a simetria cristalina e o raio do dopante utilizado. Assim, adequações do ponto de vista da descrição da simetria cristalina geral do sistema dopado podem ser realizadas. Tais sugestões estão indicadas como propostas para a realização de trabalhos futuros.

A Figura 28 apresenta as concentrações molares relativas em função do número atômico dos íons terras-raras dopantes, juntamente com os respectivos valores da ocupação molar de cada íon, obtidos através dos cálculos realizados por refinamento de estruturas. Nota-se que os íons Nd, de maior tamanho, ocupam majoritariamente os sítios A da estrutura perovskita do PLZT (com concentração de 1,54% em mol) e, à medida que o raio do íon dopante diminui (aumento do número atômico), cresce a porcentagem de ocupação molar nos sítios B, até o limite de 1,42% para o Yb, como previsto, de maneira qualitativa, a partir das regras de Pauling, apresentados na seção 4.1. Resultados similares também foram encontrados na referência [73], a qual realizou um estudo semi-quantitativo baseado nos valores do fator de tolerância de composições semelhantes.

Contudo, foi encontrado que o mesmo dopante pode ocupar mais de um sítio da estrutura perovskita do PLZT. Resultados sobre alteração do número de coordenação de dopantes adicionados ao PLZT somente foram reportados em trabalhos que discutem os efeitos da concentração de um mesmo dopante [49-53,75]. Alguns casos, como para dopantes da família dos metais, a mudança do número de coordenação dos dopantes é acompanhada por uma alteração em seus estados de valência. Em geral, esses trabalhos mostram que a ocupação de um dopante em dois sítios cristalinos é o resultado da saturação de ocupação do dopante em um determinado sítio, que ocorre, obviamente, abaixo do limite de solubilidade de cada íon.

O fato da ocupação dos íons dopantes ocorrerem simultaneamente nos dois possíveis sítios da estrutura perovskita passa a exigir, para uma análise das propriedades, um parâmetro que considere tanto características geométricas do íon (a qual o identifica), assim como a concentração molar relativa no sítio ocupado. Desse modo, foi definido o parâmetro “raio efetivo” (r_{ef}) para cada íon terra-rara, o qual representa a média ponderada entre os raios iônicos para os números de coordenação 6 (sítios B) e 12 (sítios A) e a concentração do dopante no sítio ocupado. Os valores dos raios efetivos calculados para essas concentrações são mostrados na Tabela 16. Por se tratarem de dois parâmetros interessantes, tanto a ocupação molar (a partir de agora analisada em termos de porcentagem relativa nos sítios B) como o raio iônico efetivo, serão utilizados para a análise da influência da adição do íon terra-rara nas propriedades do sistema cerâmico PLZT 9/65/35, discutidas a seguir.

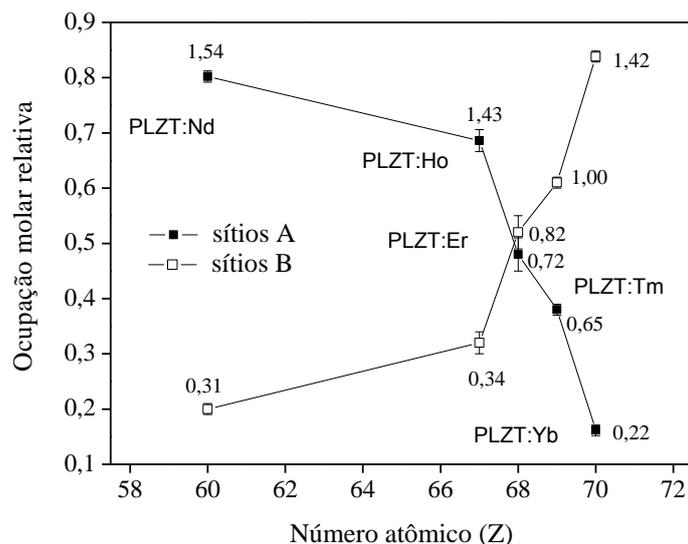


Figura 28- Ocupação molar relativa dos íons terras-raras (para 1,0% em peso de dopagem), nos sítios A e/ou B da estrutura perovskita do PLZT, obtida a partir do refinamento estrutural em função do número atômico. A linha contínua, ligando os pontos, é apenas um guia para os olhos. Os números acima de cada ponto são referentes à quantidade molar de dopante calculada.

Tabela 16-Valores do raio efetivo (r_{ef}) dos íons usados como dopantes no sistema PLZT, calculado a partir da média ponderada dos raios iônicos para o número de coordenação 6 (sítio B) e 12 (sítio A) e da ocupação relativa dos íons em cada sítio, obtido por refinamento estrutural (Tabela 15), para a simetria de melhor concordância.

Íon	Simetria	Ocupação Preferencial	r_{ef} (Å)
			$p_A(r_{6CN}) + p_B(r_{12CN})^*$
Nd ⁺³	Pm-3m	A (80%)	1,21±0,01
Ho ⁺³	Pmm	A (68%)	1,05±0,02
Er ⁺³	Pm-3m	A-B (48%-52%)	0,96±0,03
Tm ⁺³	Pmm	B (61%)	0,92±0,01
Yb ⁺³	Pmm	B (83%)	0,89±0,01

*- Os valores: p_A , p_B , r_{6CN} e r_{12CN} são, respectivamente: o fator de ocupação dos sítios A, o fator de ocupação dos sítios B, o valor do raio iônico para o número de coordenação 6 e o valor do raio iônico para o número de coordenação 12.

Dando continuidade na análise estrutural das composições, a Figura 29 apresenta o volume da cela unitária, calculado a partir do refinamento

estrutural^{*****}, em função do raio efetivo (Figura 29a) e da ocupação molar relativa dos dopantes nos sítios B (Figura 29b). Pela Figura 29a, percebe-se claramente a existência dessa variação. Contudo, nota-se que a variação do volume da cela unitária é mais abrupta a partir de um raio efetivo de 1,05 Å, o qual está relacionado a uma ocupação relativa de dopante nos sítios B superior a 30% (Figura 29b). Em relação ao PLZT puro, a substituição nos sítios A, do Pb (1,49 Å) e do La (1,36 Å), por íons Nd ($r_{ef}=1,21$ Å), causa uma redução de ~2% no volume da cela unitária. Já para o caso da composição PLZT:Ho (r_{ef} do Ho = 1,05 Å), mesmo com a incorporação preferencial do dopante nos sítios A, se observa um aumento da mesma ordem no volume da cela unitária em relação ao PLZT sem dopante. O que deixa claro que a alteração do volume da cela unitária devido à incorporação de dopantes nos sítios A, não é apenas um reflexo da distorção estrutural associada às diferenças entre o raio do íon substitucional ao da matriz, mas também é, um reflexo da formação geral de vacâncias nesse sistema como pode ser visto na Figura 29b. Assim, considerando essa análise pode-se se dizer que há um limite crítico, entre 1,5% e 1,4% em mol de dopante (Tabela 14 e Figura 28), de ocupação molar dos sítios A, na qual há uma redução do volume da cela unitária em relação ao PLZT 9/65/35 sem dopante.

Já no caso das outras composições, para as quais ocorre a ocupação preferencial dos dopantes nos sítios B, a substituição de íons Zr (0,72 Å) e Ti (0,61 Å) por íons de raio efetivo médio de 0,92 Å, causa um aumento de ~0,5 Å na dimensão da aresta da cela unitária. Nota-se, nesse caso, que os efeitos de geração de vacâncias, nos sítios O da estrutura perovskita (grupo de dopantes aceitadores), não representam grande influência no volume da cela unitária, como no caso da incorporação preferencial dos dopantes nos sítios A, e que neste caso, deve-se considerar os efeitos de distorções de simetria cristalina como maiores influências na variação do volume.

Resultados similares de variação do volume da cela unitária em função do tipo/efeito de ocupação de íons terras-raras em cerâmicas de PLZT, porém

^{*****} Essas e outras características estruturais do sistema cerâmico PLZT dopado, daqui por diante, sempre serão para simetrias em que o protocolo de refinamento resultou nos melhores fatores de concordância.

do ponto de vista qualitativo, foram encontrados pelos autores da referência [73]. Em outros trabalhos [47,56-60] que relacionam o efeito da concentração de dopantes metálicos em cerâmicas de PLZT, as alterações volumétricas devido a incorporação de dopantes sempre foram somente relacionadas com a distorção estrutural devido à formação de vacâncias, e nunca foram tratadas sob o ponto de vista da variação volumétrica devido à diferença de tamanho dos íons substituídos pelos dopantes.

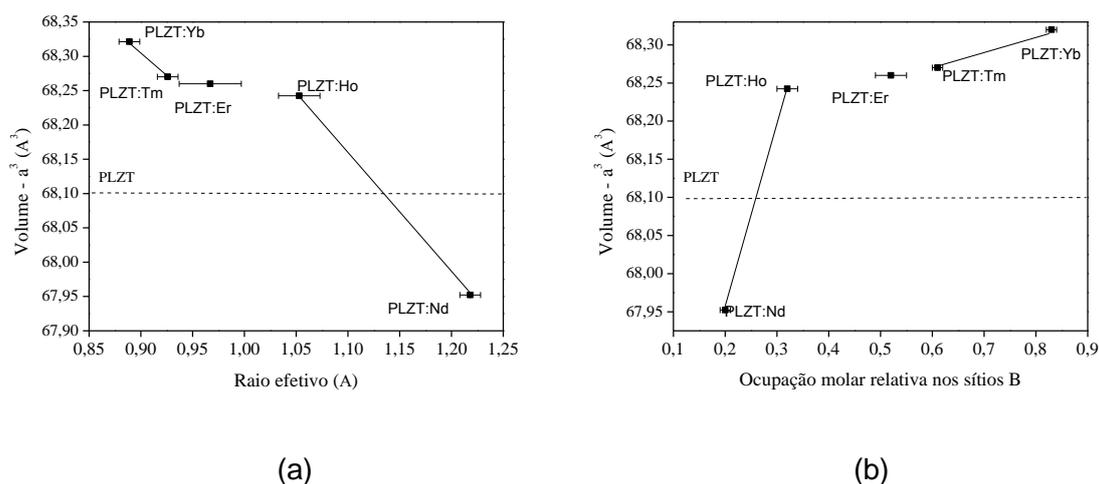


Figura 29- Volume da cela unitária, calculado a partir do refinamento estrutural dos perfis de difração de raios X, do PLZT puro e do PLZT dopado em função: (a) do raio efetivo e (b) da ocupação molar relativa dos íons dopantes nos sítios B. A linha pontilhada refere-se ao valor da matriz PLZT, sem dopante. A linha contínua, ligando os pontos, é apenas um guia para os olhos, mostrando os dois grupos de acordo com a preferência de ocupação.

Ao se tratar das diferenças entre as larguras dos picos de difração, observadas na Figura 21, pode-se relacioná-las com distintas taxas de cristalização de cada material, ou seja, com a formação de tamanho de cristalito diferente. Isto seria um reflexo direto da influência dos dopantes nas propriedades das cerâmicas, já que todas foram processadas nas mesmas condições de temperatura, tempo e atmosfera. Efeitos de *strain*, gerados pela incorporação de dopantes na rede, devido as diferenças entre os raios iônicos, também podem ocasionar assimetria dos picos de difração [91], contudo não

foram analisados neste caso. Desse modo, a Figura 30 apresenta os valores do tamanho de cristalito, calculado a partir da equação (17), em função do tamanho do raio efetivo dos íons terras-raras e dos valores da ocupação molar relativa dos dopantes nos sítios B. Nota-se que o tamanho de cristalito tem um pequeno aumento com o raio efetivo (Figura 30a) acompanhando pela diminuição da porcentagem de ocupação nos sítios B (Figura 30b), seguindo por uma redução (mais drástica a partir de $r_{ef} > \sim 1,05 \text{ \AA}$ ou da ocupação relativa nos sítios B $< 30\%$). Dessa forma, em geral, o tamanho de cristalito acompanha a variação do volume da cela unitária (Figura 29). Para os autores da referência [103] no caso de matrizes ferroelétricas de PLZT, porém dopadas com Gd^{+3} em várias concentrações, a redução do tamanho de cristalito está relacionada com a redução da distorção estrutural devido ao aumento da concentração do íon Gd nos sítios A. Pela Figura 30b, observa-se que a maior variação do tamanho de cristalito (em queda) é encontrada para o caso da maior concentração de dopantes nos sítios A.

No geral, observa-se que as propriedades estruturais e suas alterações em função do tipo de dopante terra-rara adicionado são uma consequência de sua ocupação e concentração na matriz do PLZT. Pelos resultados apresentados aqui fica claro que existe uma concentração de dopantes nos sítios B ($\sim 0,3\%$ em mol) ou mínimo de raio efetivo (de $\sim 1 \text{ \AA}$) para que exista uma mudança acentuada nas propriedades estruturais, tal como é o caso da redução do volume e do tamanho de cristalito.

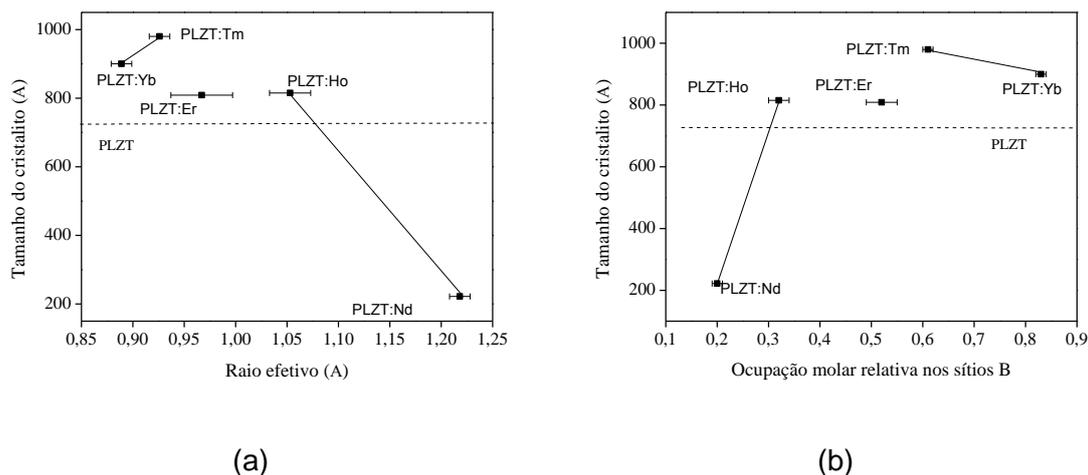


Figura 30-Tamanho de cristalito, obtido a partir do refinamento estrutural dos perfis de difração de raios X do PLZT puro e do PLZT dopado, em função: (a) do raio efetivo e (b) da ocupação molar relativa dos íons dopantes nos sítios B. A linha pontilhada refere-se ao valor da matriz PLZT. A linha contínua, ligando os pontos, é apenas um guia para os olhos, mostrando os dois grupos de acordo com a preferência de ocupação.

4.3- Propriedades microestruturais

A Figura 31 apresenta as micrografias de superfície de fratura das cerâmicas de PLZT não dopado e dopado com terras-raras, obtidas por prensagem uniaxial a quente. É possível observar que todas as microestruturas são praticamente livres de poros, o que reflete em sua alta densidade (superior a 98% da densidade teórica de cada composição).

Observa-se que há a existência de dois tipos distintos de fraturas: intergranular e transgranular. A fratura transgranular está mais evidente nas microestruturas do PLZT sem dopante (Figura 31a), do PLZT:Nd (Figura 31b) e do PLZT:Ho (Figura 32c). Pelo tipo de fratura é possível compreender diretamente os mecanismos de sinterização do material, e, visualizar o possível efeito de fases cristalinas espúrias. Fases secundárias de caráter não eutético, localizadas nos contornos de grãos, durante a sinterização, são responsáveis pela maior fragilidade mecânica desses contornos, gerando fraturas do tipo intergranular [77]. Neste caso, observando os perfis de difração de raios X,

Figura 20, nota-se que a presença da fase secundária no perfil de difração da composição PLZT:Tm justificaria seu tipo de fratura predominantemente intergranular (Figura 31c). A composição PLZT:Yb, que também apresenta traços de fases secundárias pelo perfil de difração de raios X (Figura 20), também apresenta fratura intergranular, embora mista com fratura transgranular. Por sua vez, a cerâmica PLZT:Er, desse ponto de vista, embora sem a identificação de fases segregadas em seu perfil de difração de raios X (Figura 20), também possui fases secundárias, pois sua fotomicrografia de fratura é um misto de transgranular e intergranular. Ou seja, a formação de fases segregadas está sendo privilegiada nas composições em que o dopante ocupa preferencialmente o sítio B do sistema PLZT. Sendo assim é possível concluir que a medida que a ocupação preferencial do dopante ocorre nos sítios B da estrutura perovskita do PLZT é maior é atingido/ultrapassado, para o caso da concentração adotada, o limite de solubilidade deste íon nestes sítios, sendo o caso do Er, Tm e Yb.

Em se tratando da evolução do tamanho médio de grão para cada tipo de dopantes, na Figura 34 são mostradas as curvas da distribuição de tamanho de grão, feitas a partir das análises das micrografias das superfícies polidas e atacadas termicamente, para as composições estudadas, apresentadas nas Figuras 32 e 33. Neste caso, o cálculo do diâmetro médio de grão e de da dispersão foi realizado através de um ajuste, segundo uma função do tipo log-normal (equações (12) e (13)), descrita nos procedimentos experimentais. Neste caso, nota-se que à medida que o íon lantanídeo dopante ocupa com maior preferência os sítios B da estrutura do PLZT (Figura 34b), há uma redução do diâmetro médio do grão. A formação de fases secundárias durante o processo de sinterização, observada pelos perfis de difração de raios X (Figura 20), detalhadas na Tabela 7, e discutidas anteriormente, pode ser o motivo da inibição do crescimento do grão nesses casos, com já visto em outros trabalhos para o PLZT [2,3]. Para o caso da incorporação preferencial dos dopantes nos sítios A (como na composição PLZT:Nd e PLZT:Er) e observa-se um aumento do tamanho médio de grão em relação ao PLZT sem

dopante. Neste caso, a conseqüente geração de vacâncias nos sítios Pb (V_{Pb}), são favorecedoras da difusão atômica e crescimento de grão [73,104].

A influência de fases secundárias e do tipo de formação de vacâncias no crescimento de grão de cerâmicas de PLZT dopado pode ser mais claramente observada na Figura 34, a qual mostra os valores do diâmetro médio do grão em função do parâmetro raio efetivo (Figura 34a) e em função da ocupação relativa dos dopantes nos sítios B (Figura 34b). Para dopantes com tamanho de grão com valores abaixo do encontrado para o material puro e com valores de $r_{ef} < 1 \text{ \AA}$, a variação do tamanho é mais acentuada em função da concentração de dopante nos sítios B e sempre menor que o PLZT puro. Para os com $r_{ef} > 1 \text{ \AA}$ (e concentrações molares relativa nos sítios B < 30) a variação do tamanho médio de grão é menos acentuada com o aumento do raio efetivo, mas os grãos estão entre os maiores observados. O primeiro grupo caracteriza os dopantes aceitadores com formação de vacâncias nos sítios do oxigênio (V_O) e que geram fases segregadas na concentração adotada, por terem alcançado o limite de solubilidade na rede do PLZT. O segundo grupo constitui-se em dopantes doadores, que favorecem a formação de vacâncias nos sítios A (V_A), aumentando a difusão atômica a partir da difusão dos elementos dos sítios A (Pb, La e o próprio dopante).

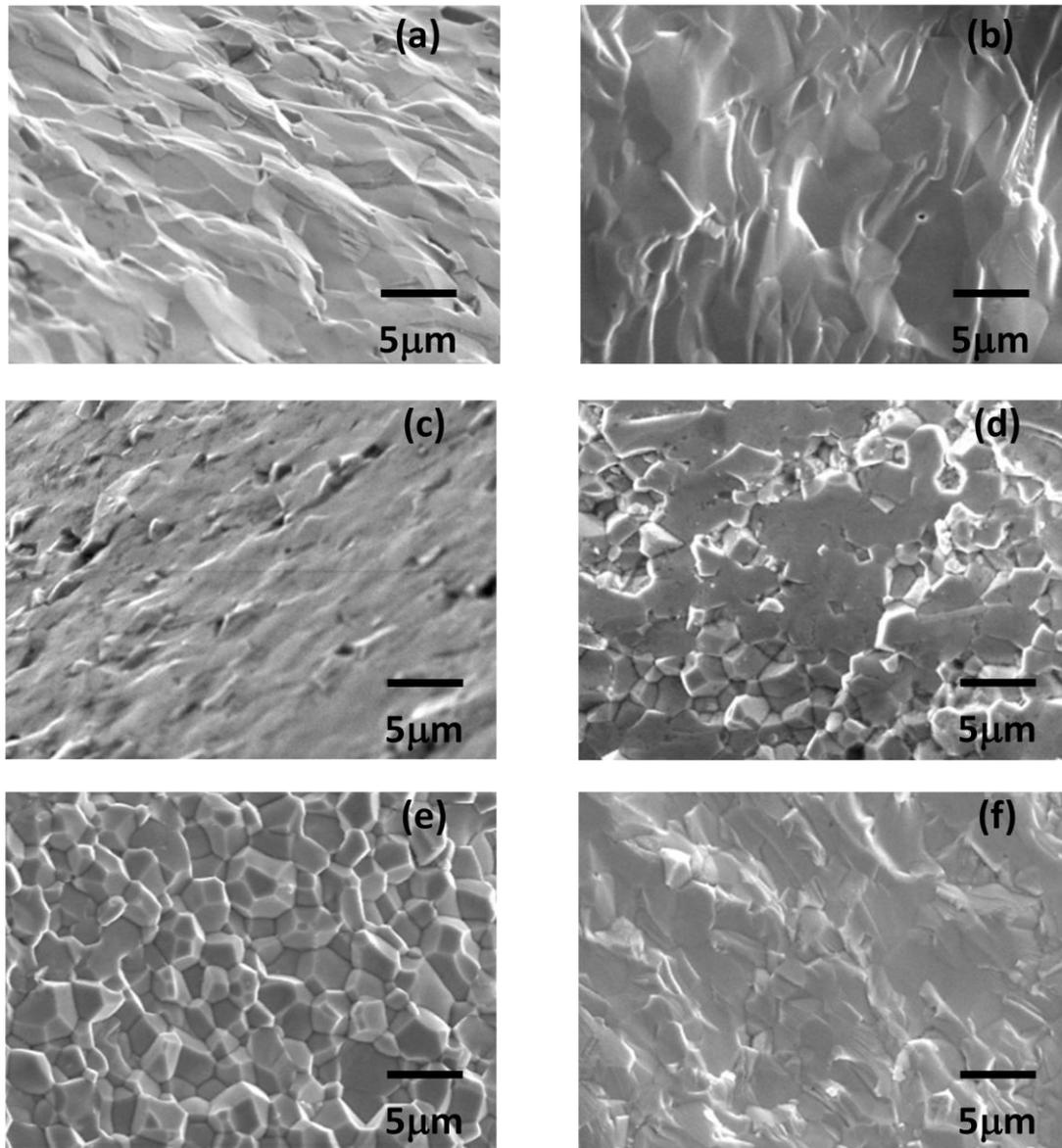


Figura 31- Micrografias da superfície de fratura do (a) PLZT sem dopante e dopado com: (b) Nd, (c) Ho, (d) Er, (e) Tm e; (f) Yb.

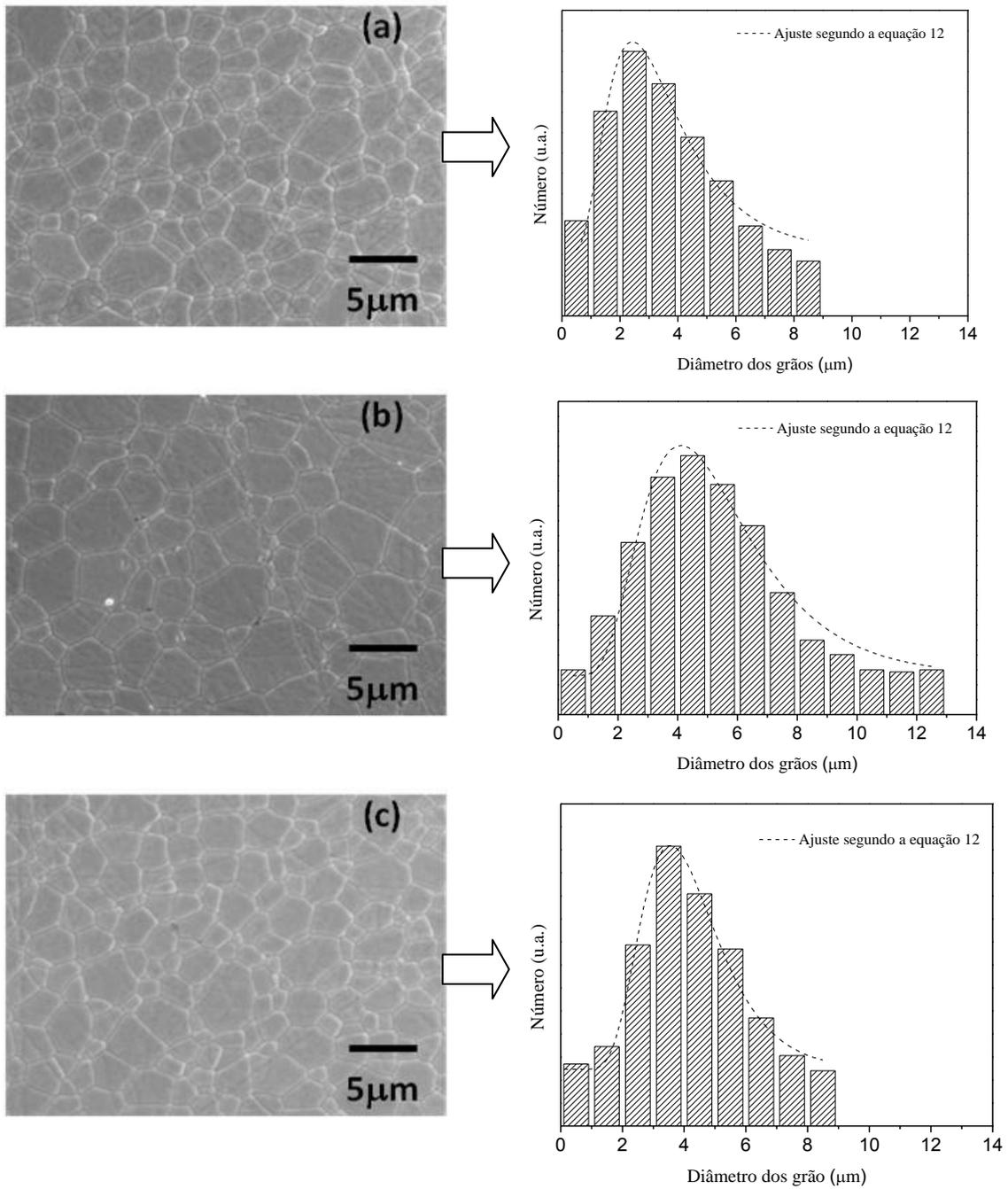


Figura 32- Micrografias das superfícies polidas e atacadas termicamente do PLZT puro e do PLZT dopado e as respectivas curvas de distribuição do tamanho de grão ajustadas segundo a equação 12: (a) PLZT, (b) PLZT:Nd; e (c) PLZT:Ho.

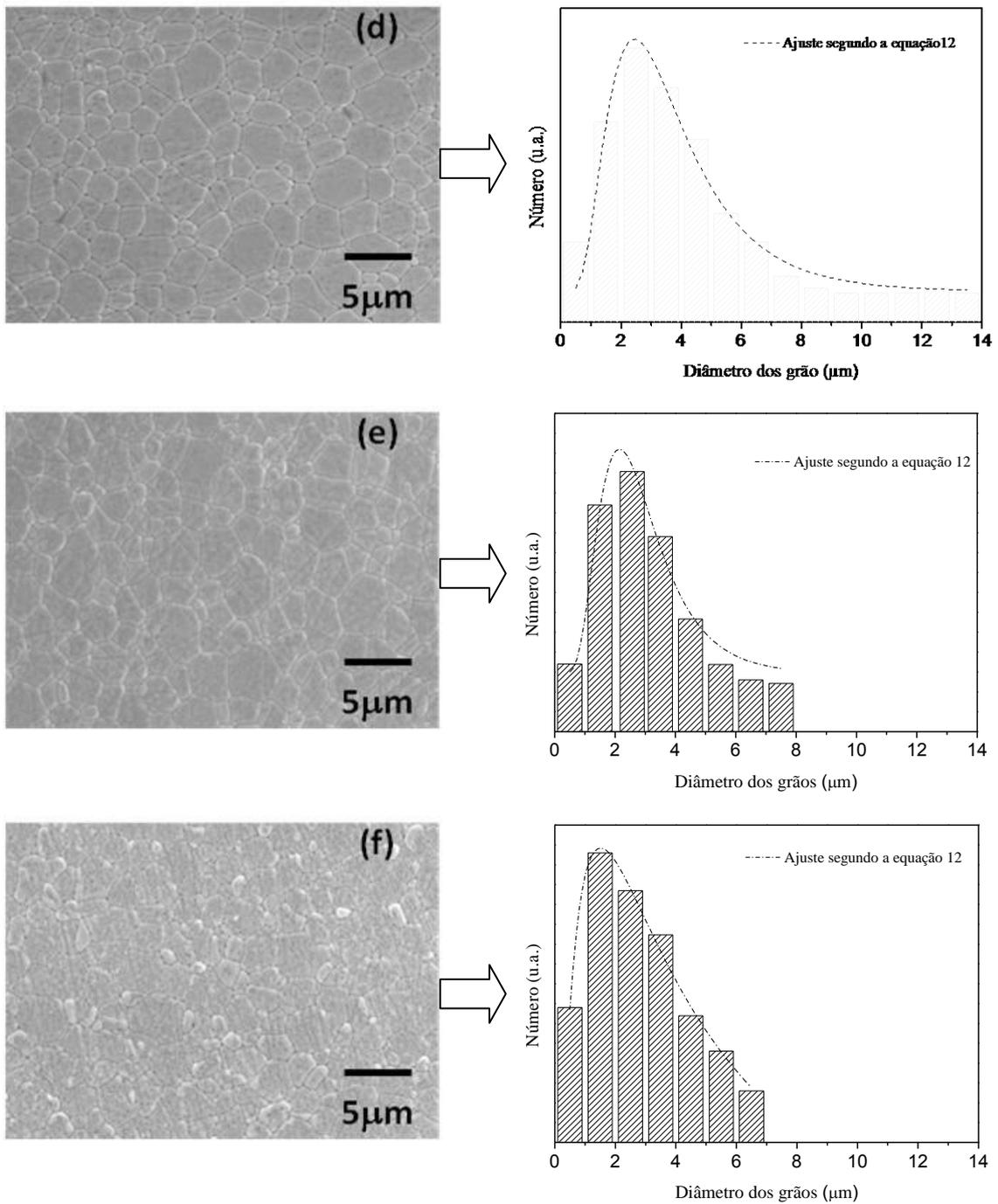


Figura 33- Micrografias das superfícies polidas e atacadas termicamente do PLZT puro e do PLZT dopado e as respectivas curvas de distribuição do tamanho de grão ajustadas segundo a equação 12: (d) PLZT:Er, (e) PLZT:Tm; e (f) PLZT:Yb

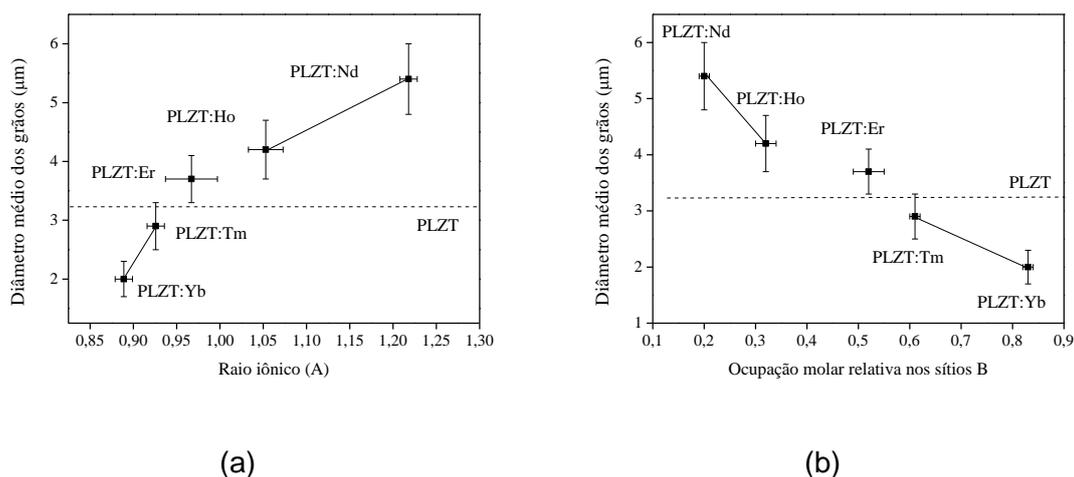


Figura 34- Diâmetro médio de grão do PLZT puro e do PLZT dopado, em função: (a) do raio efetivo e (b) da ocupação molar relativa dos íons dopantes nos sítios B. A linha pontilhada refere-se ao valor da matriz PLZT. A linha contínua, ligando os pontos, é apenas um guia para os olhos, mostrando os dois grupos de acordo com a preferência de ocupação.

4.4- Propriedades dielétricas

Na Figura 35 são apresentadas as curvas da parte real e imaginária da permissividade elétrica relativa, ϵ' e ϵ'' , respectivamente, em função da temperatura (para o processo de resfriamento) e para diferentes valores de frequência. Os valores da temperatura de Burns (T_B) (linha vertical contínua), calculados empiricamente a partir dos valores da permissividade elétrica [19] para este intervalo de frequências, e os valores da temperatura de *freezing* (T_F) (linha vertical pontilhada), calculados a partir da equação (4) para as composições estudadas são mostrados em cada curva. Todos os valores de T_B e T_F , da temperatura de máximo, T_m , e os respectivos valores da parte real da máxima permissividade elétrica, ϵ'_m , calculados a partir dos ajustes experimentais para a frequência de 1kHz, utilizando a equação (3), são mostrados na Tabela 17.

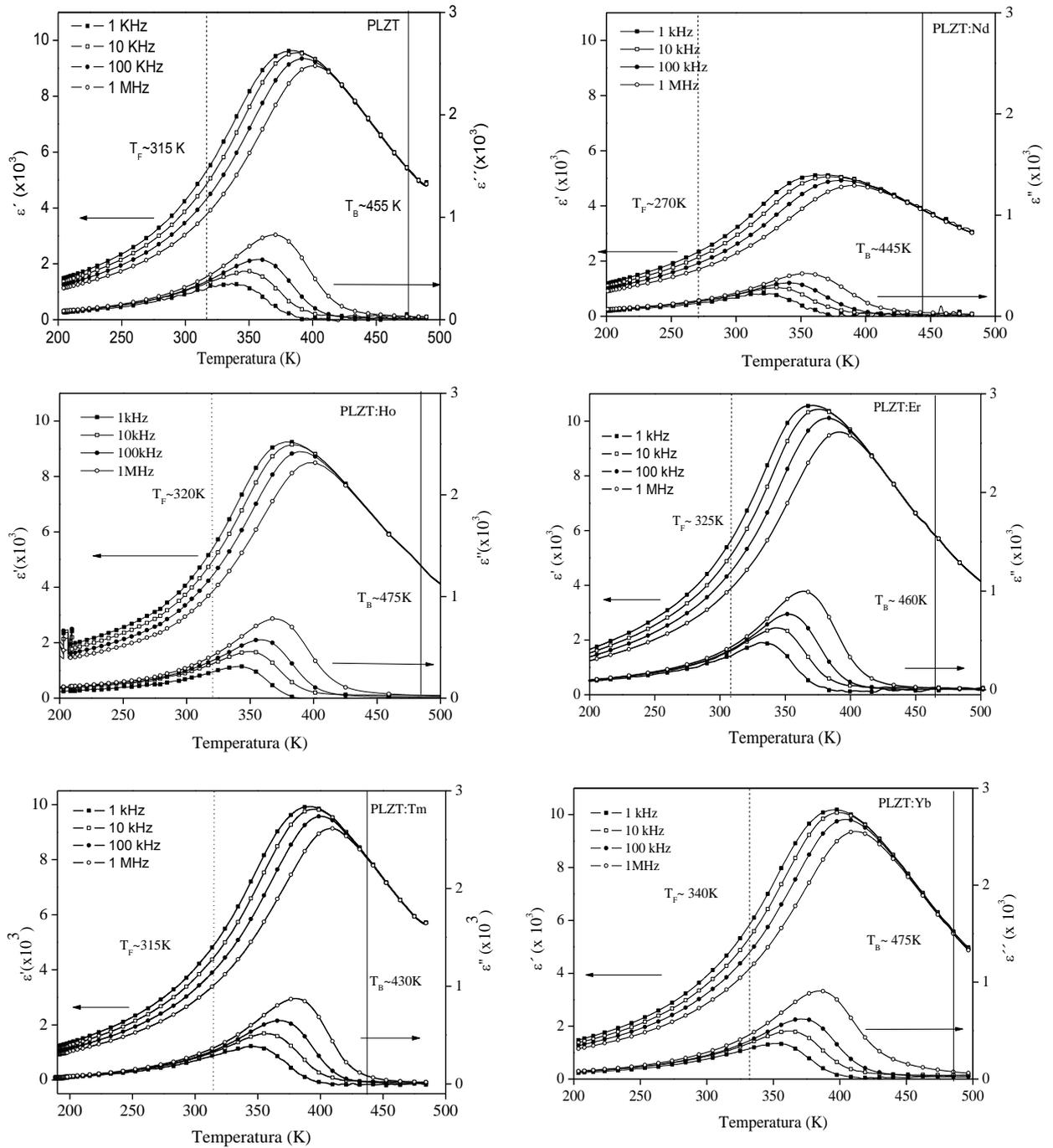


Figura 35- Permissividade elétrica relativa (partes real ϵ' e imaginária ϵ'') do PLZT puro e do PLZT dopado, em função da temperatura para diferentes frequências. As linhas verticais tracejadas representam a temperatura de *freezing*, T_F , e as linhas contínuas a temperatura de Burns, T_B , definidas na seção 2.1 do capítulo 2.

Tabela 17- Propriedades dielétricas do PLZT puro e do PLZT dopado, obtidos a partir da análise das curvas de permissividade elétrica em função da temperatura (Figura 35): permissividade elétrica relativa máxima (ϵ'_m), da temperatura de máxima permissividade T_m e da difusividade da transição (Δ) utilizando o modelo Eiras-Santos (equação (3)); da temperatura de *freezing* (T_F), utilizando o modelo Vogel-Fulcher (equação (4)); e da temperatura de Burns (T_B), estimada segundo o procedimento discutido na referência [19].

Composição	ϵ'_m ($\times 10^3$) (para 1kHz)	Δ (K)	T_m (K) (para 1kHz)	T_F (K)	T_B (K)
PLZT	9,50 \pm 0,03	88,4 \pm 0,3	390 \pm 2	315 \pm 3	455
PLZT:Nd	4,35 \pm 0,04	142,5 \pm 0,2	350 \pm 3	270 \pm 5	445
PLZT:Ho	9,15 \pm 0,02	91,3 \pm 0,1	380 \pm 2	320 \pm 2	475
PLZT:Er	10,40 \pm 0,02	102,3 \pm 0,2	380 \pm 2	325 \pm 2	460
PLZT:Tm	9,50 \pm 0,02	89,5 \pm 0,4	390 \pm 2	315 \pm 4	445
PLZT:Yb	10,10 \pm 0,02	85,3 \pm 0,3	400 \pm 2	340 \pm 2	475

A partir das curvas da Figura 35 é possível observar, que em todas as composições, a transição de fase entre o estado ferroelétrico para o estado paraelétrico é de segunda ordem com caráter difuso e com comportamento relaxor, já que são caracterizados, respectivamente, por um pico largo da permissividade elétrica relativa em função da temperatura e por uma dependência do valor de máxima permissividade com a frequência de medida [20,105]. Desse modo, de posse dos modelos que descrevem o comportamento difuso da transição da fase para a permissividade elétrica em materiais, equações (2) e (3) da seção 2.1, foi possível identificar que, independentemente do tipo de dopante, todas as composições apresentaram a difusividade da transição de fase (valores de γ e ξ em cada modelo respectivamente), da ordem de 2 (grau máximo de difusividade previsto pelos modelos aplicados). Contudo, o parâmetro de difusividade (Δ), calculado através do modelo Eiras-Santos, equação (3), mostrou-se dependente do tipo de dopante. Sabendo-se, por esse modelo, que altos valores de Δ sugerem altos valores de difusividade da transição, conclui-se que a ocupação preferencial dos dopantes nos sítios A (maior que 70%) (para $r_{ef} > 1 \text{ \AA}$) aumenta o fator de difusividade das transições das composições, em relação do PLZT sem dopante. Nos outros casos, (para $r_{ef} < 1 \text{ \AA}$) e a ocupação preferencial dos

dopantes nos sítios B (maior que 70%), os valores da difusividade da transição de fase das composições estabilizam-se em torno do valor calculado para o PLZT puro, como se fossem invariantes para este tipo de ocupação dos dopantes. Desse modo se conclui que a ocupação de dopantes trivalentes nos sítios A, que causam uma desordem estrutural juntamente com a formação de vacâncias (aumento do número de defeitos), possui maiores influências no aumento da difusividade da transição de fase de cerâmicas ferroelétricas do sistema PLZT. Resultados similares foram encontrados para o PLZT em função da concentração de lantânio [1,6].

Em relação aos valores de T_m , também apresentados na Tabela 17, nota-se que o valor da temperatura de máximo do PLZT sem dopante é ligeiramente superior (~10%) aos valores de T_m de cerâmicas, de mesma composição, encontrados na literatura ($T_m = 360$ K) [1,3]. A diferença entre o valor observado e o valor apresentado na referência pode ser devido ao processo de síntese empregado (mistura de óxidos), que pode estar gerando pequenas alterações na estequiometria das composições (uma vez que já se observou que a redução de 1,0% em mol de La no PLZT 9/65/35 resulta em um aumento de 30 K no valor de T_m) [6]. Ainda também não se descartam diferenças que podem estar surgindo devido ao modelo utilizado para o cálculo, uma vez que na referência [6] o modelo não é citado. Contudo, em relação aos materiais dopados, os valores de T_m são claramente dependentes do raio do íon lantanídeo usado como dopante e/ou ao seu sítio de ocupação, como pode ser observado na Figura 36. No caso das composições PLZT:Nd e PLZT:Ho, cuja incorporação do dopante se dá preferencialmente nos sítios A da estrutura do PLZT, ocorre uma redução da temperatura de máximo, em função da concentração de dopante neste sítio. O contrário se observa com as composições PLZT:Tm e PLZT:Yb, cuja incorporação do dopante ocorre preferencialmente nos sítios B, em que uma maior concentração de dopante trivalente nos sítios B causa um aumento nos valores de T_m . Comportamentos similares também são observados nos valores de T_F e T_B para essas composições. Como já analisado na literatura [43-48], existe uma relação direta entre o sítio de incorporação do dopante terra-rara e o efeito gerado pela

criação de defeitos pontuais como vacâncias (gerados para controle da eletroneutralidade na substituição aliovalente), bem como os efeitos estruturais, devido a distorções de estruturas cristalinas em função do raio do dopante incorporado. Os resultados apresentados por Park e colaboradores [73], mostram que há um aumento de 100% (~100 K) nos valores de T_m em cerâmicas de PLZT 6/63/37 em função do tipo e da incorporação de dopantes terras-raras. Para as composições de PLZT 9/65/35 desse trabalho, é observado um aumento de 20% nos valores de T_m (Tabela 17 e Figura 36). É claro que a mudança na taxa de variação dos valores de T_m é mais evidente quando se analisa os efeitos da concentração molar dos dopantes nos sítios B (Figura 36b), o que é diretamente relacionável com a geração de defeitos estruturais tais como, vacâncias por exemplo. Nesse caso, a maior concentração molar de íons trivalentes nos sítios B gera um número maior de vacâncias nos sítios O (V_o) e, o aumento dos valores de T_m , pode ser compreendido como uma consequência dos efeitos de ancoramento de domínios ferroelétricos [106], os quais serão discutidos com mais detalhes na seção 4.5. Contudo, sob o ponto de vista estrutural, o aumento dos valores no volume da cela unitária (Figura 29) e o aumento do tamanho de cristalito (Figura 30) estão superando os efeitos da diferença entre as eletronegatividades dos íons substituídos ($Zr=1,4$ eV e $Ti=1,5$ eV [101]) pelos íons dopantes (cuja eletronegatividade não ultrapassa 1,2 eV [101]), tal que a maior mobilidade dos dipolos elétricos (formado entre os íons dos sítios B e os ânions de oxigênio) causaria um aumento dos valores de T_m e ϵ'_m .

Não se podem descartar os efeitos de fases secundárias sob os valores das temperaturas características e os valores da permissividade elétrica dessas composições. A presença de outras fases em materiais dielétricos policristalinos, localizadas principalmente nos contornos de grão, pode favorecer o aumento condutividade elétrica por percolação, e se possuem resistividade menor que a matriz. Nesses casos, observar-se-ia um alargamento de pico, diferente da difusividade na transição de fase, e um aumento nos valores da parte imaginária da permissividade elétrica em função da temperatura e da frequência, fugindo dos modelos utilizados para explicar o

comportamento da permissividade elétrica durante a transição de fase desses materiais [93]. Contudo, no caso dessas composições, observa-se que o comportamento das curvas da parte real e imaginária da permissividade elétrica relativa em função da temperatura e frequência, nos intervalos analisados, não apresenta características de condutividade elétrica para os materiais aqui apresentados, de modo que os efeitos de fases secundárias não são considerados.

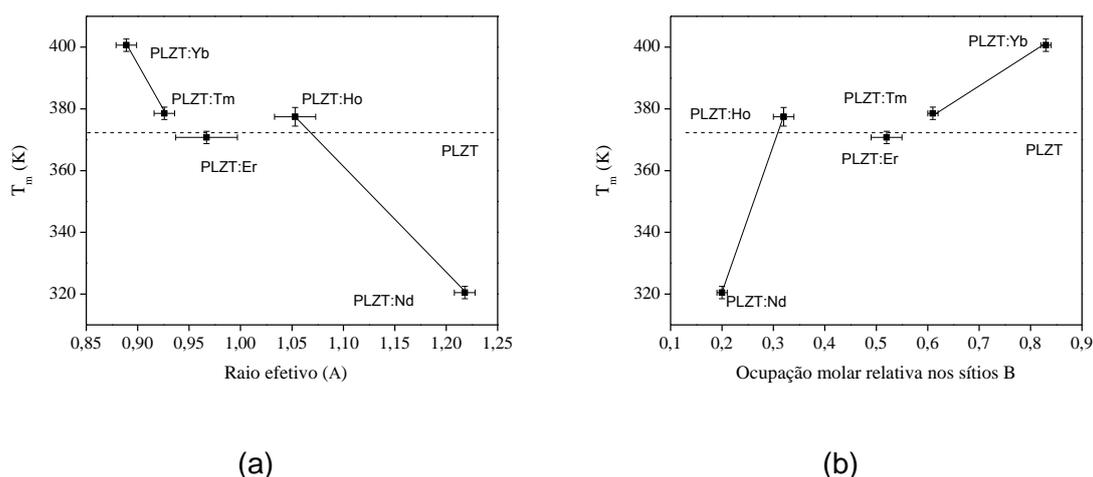


Figura 36- Temperatura de máxima permissividade elétrica relativa do PLZT puro e do PLZT dopado, em função: (a) do raio efetivo e (b) da ocupação molar relativa dos íons dopantes nos sítios B. A linha pontilhada refere-se ao valor da matriz PLZT. A linha contínua, ligando os pontos, é apenas um guia para os olhos, mostrando os dois grupos de acordo com a preferência de ocupação.

Supondo-se que a fase com caráter relaxor pode ser definida entre as temperaturas de *freezing* (T_F) e a temperatura de Burns (T_B) [18,23], na Figura 37 estão representadas as diferenças entre os valores de T_F e T_B em função do raio iônico efetivo e da ocupação molar do dopante nos sítios B, respectivamente. Observa-se pela Figura 37 que a incorporação dos dopantes terras-raras no PLZT afeta a estabilidade, sob o ponto de vista do intervalo de existência, dessa fase. No caso em que os íons lantanídeos ocupam preferencialmente os sítios A da estrutura perovskita, com concentração molar relativa de dopante superior a 70%, a existência da fase relaxora ocorre em intervalos de

temperaturas superiores ao PLZT sem dopante. A variação dessa propriedade em função da concentração relativa de dopante nos sítios B, para essa classe de dopantes, pode ser vista na Figura 37b. À medida que aumenta a concentração de dopante nos sítios B, (com concentração molar relativa superior a 40%), a existência da fase relaxora ocorre em intervalos de temperatura mais reduzidos, porém em limites superiores de temperatura (Tabela 17). Não foram encontrados resultados na literatura especificamente sobre essas características. No entanto, em trabalhos que analisaram a influência da concentração de La nas propriedades relaxoras de cerâmicas de PLZT, o aumento da concentração de La e a geração de vacâncias nos sítios A, que resulta em um movimento anarmônico dos íons Pb, aumenta o caráter relaxor das cerâmicas [22,107] em um maior intervalo de temperatura. Além disso, como observado pelos autores da referência [39,108], há uma concentração mínima de La para que exista a formação de nanodomínios ferroelétricos, e se observe o comportamento relaxor.

Um estudo, proposto como trabalho futuro, que relacione as propriedades dielétricas, com ênfase nas características relaxoras desse sistema, em função dos defeitos estruturais gerados (desordem estrutural e formação de vacâncias) poderá ser realizado para composições de PLZT dopados com um mesmo dopante em função de sua concentração.

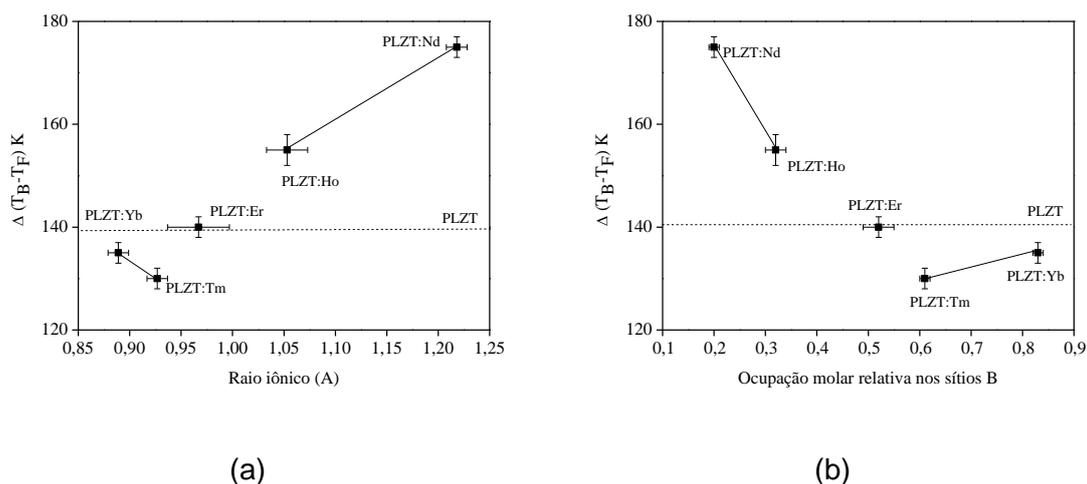


Figura 37- Diferença dos valores de T_B e T_F ($\Delta(T_B - T_F)$) que representa o intervalo de temperatura de existência da fase relaxora do PLZT puro e do PLZT dopado, em função: (a) do raio efetivo e (b) da ocupação molar relativa dos íons dopantes nos sítios B. A linha pontilhada refere-se ao valor da matriz PLZT. A linha contínua, ligando os pontos, é apenas um guia para os olhos, mostrando os dois grupos de acordo com a preferência de ocupação.

4.5- Propriedades ferroelétricas

As curvas de polarização em função do campo elétrico (histerese ferroelétrica), a 1 Hz e a temperatura ambiente, das composições estudadas são apresentadas na Figura 38. Observa-se que o comportamento ferroelétrico das cerâmicas é diferente para cada tipo de dopante utilizado, variando desde materiais com baixos valores de polarização remanescente (P_r) e campo coercitivo (E_c), com um comportamento típico de um material ferroelétrico no estado relaxor [18], como no caso do PLZT:Nd, até o comportamento de um ferroelétrico “normal” (histerese mais quadrada), com altos valores de polarização remanescente e campo coercitivo [2], como no caso do PLZT:Ho, PLZT:Tm e PLZT:Yb.

Os valores do campo coercitivo (E_c), da polarização remanescente (P_r) e de saturação (P_s) dos materiais estudados são mostrados na Tabela 18, e são apresentados em maiores detalhes em função do raio iônico efetivo e do valor da ocupação iônica relativa nos sítios B, nas Figura 39 e Figura 40. É bem

conhecido que as propriedades ferroelétricas de cristais ferroelétricos são afetadas pela composição do material e a simetria cristalina [109]. No caso especial de composições que possuem íons Pb, a polarizabilidade destes íons também tem grande influência na polarização total do sistema [110]. Desse modo, no caso das cerâmicas de PLZT dopado com íons trivalentes, quando a incorporação dos dopantes ocorre preferencialmente nos sítios A da estrutura, é esperado um decréscimo no valor da polarização devido a maior quantidade de vacâncias formadas nos sítios do Pb (V_{Pb}), fato que realmente é verificado para a composição PLZT:Nd. Sendo assim, considerando o efeito da formação de V_{Pb} , uma concentração de dopante inferior à ~1,5% em mol de dopante nos sítios A já é suficiente para o aumento drástico dos valores de P_R (Figura 39b) e E_C (Figura 40b). No caso da incorporação preferencial dos dopantes nos sítios B, pode-se dizer que o efeito dos dopantes foi o de aumentar os valores de polarização das cerâmicas, em relação ao PLZT sem dopante, na medida em que sua concentração nesse sítio aumenta. Nesse caso, o aumento nos valores de E_C , P_R , como visto na Figura 39b e na Figura 40b, é esperado devido à formação de vacâncias nos sítios O (V_O), responsáveis pelo ancoramento de domínios ferroelétricos [106].

Sob o ponto de vista de deformação estrutural, provocada pela incorporação de dopantes de distintos valores de raio efetivo (r_{ef}), nota-se que para a incorporação de dopantes com valores de $r_{ef} > 1 \text{ \AA}$, há uma redução dos valores de P_R , E_C e P_S em relação ao PLZT sem dopante. No outro caso, para dopantes com $r_{ef} < 1 \text{ \AA}$, além do próprio aumento do volume da cela unitária (Figura 29), a distorção da célula unitária para simetrias distintas da cúbica, pode ser associada com o aumento dos valores da polarização encontrados para o sistema. O que se observa novamente é a existência de dois grupos de dopantes, separados por $r_{ef} \sim 1 \text{ \AA}$ (ou concentração molar relativa de dopantes nos sítios B, entre 40% e 50%), que apresentam características distintas, não somente em relação aos valores relativos aos da composição sem dopante, mas também de suas taxas de variação em função da concentração em cada sítio. Observa-se que, para limites de r_{ef} superiores a 1 \AA , há um aumento de mais de 90% nos valores de P_R , P_S e E_C para uma redução de ~15% do valor

de r_{ef} , enquanto que para $r_{ef} < 1 \text{ \AA}$, a mesma variação de 15% do valor de r_{ef} causa apenas uma variação de 12% nesses valores.

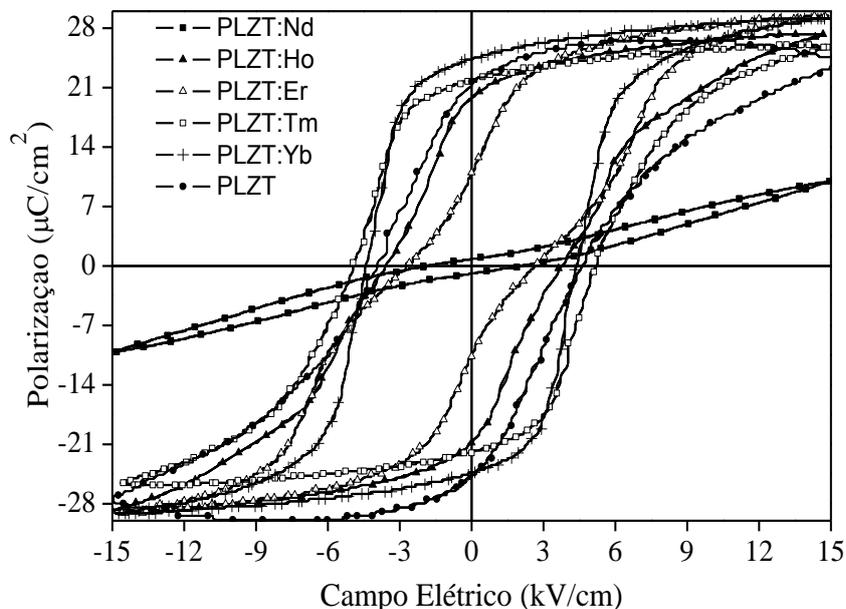


Figura 38- Curvas de polarização em função do campo elétrico (histerese ferroelétrica) à temperatura ambiente, em 1Hz, do PLZT puro e do PLZT dopado. A linha contínua, ligando os pontos, é apenas um guia para os olhos.

Tabela 18- Valores característicos obtidos a partir da análise das curvas de histerese ferroelétrica (curvas da Figura 39), a temperatura ambiente e 1Hz, do PLZT puro e do PLZT dopado.

Composição	E_c (kV/cm)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	P_s ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)
PLZT	$4,63 \pm 0,05$	$21,2 \pm 0,5$	$27,2 \pm 0,5$
PLZT:Nd	$1,22 \pm 0,05$	$0,9 \pm 0,5$	$10,3 \pm 0,5$
PLZT:Ho	$3,75 \pm 0,05$	$20,6 \pm 0,5$	$27,5 \pm 0,5$
PLZT:Er	$2,65 \pm 0,05$	$11,5 \pm 0,5$	$19,4 \pm 0,5$
PLZT:Tm	$5,24 \pm 0,05$	$22,7 \pm 0,5$	$26,8 \pm 0,5$
PLZT:Yb	$4,37 \pm 0,05$	$24,5 \pm 0,5$	$29,0 \pm 0,5$

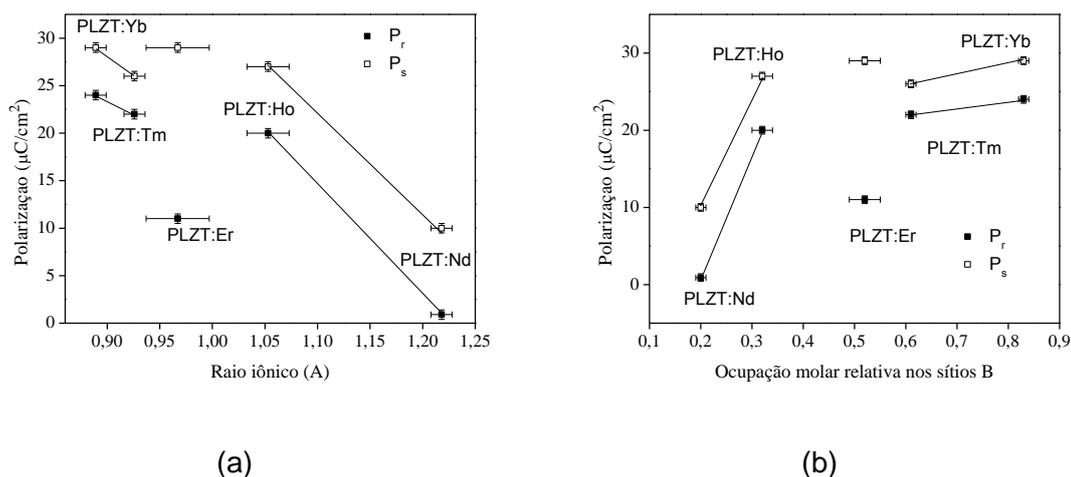


Figura 39- Valores da polarização remanescente (P_r) e de saturação (P_s) do PLZT puro e do PLZT dopado, em função: (a) do raio efetivo e (b) da ocupação molar relativa dos íons dopantes nos sítios B. A linha contínua, ligando os pontos, é apenas um guia para os olhos, mostrando os dois grupos de acordo com a preferência de ocupação.

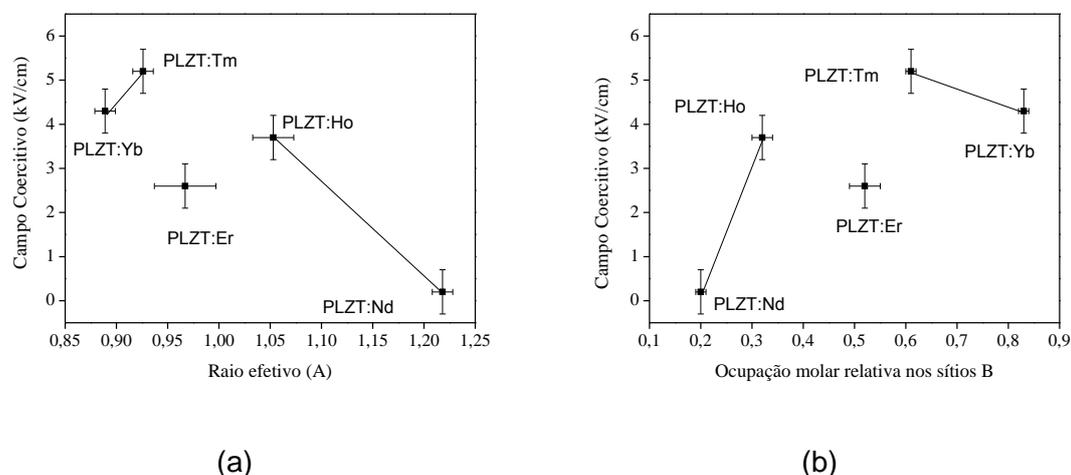


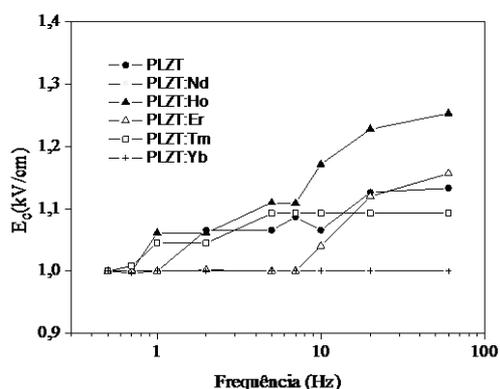
Figura 40- Valores do campo coercitivo (E_c), do PLZT puro e do PLZT dopado, em função em função: (a) do raio efetivo e (b) da ocupação molar relativa dos íons dopantes nos sítios B. A linha contínua, ligando os pontos, é apenas um guia para os olhos, mostrando os dois grupos de acordo com a preferência de ocupação.

Os resultados das curvas de histerese em função da frequência podem indicar a influência dos dopantes lantanídeos trivalentes, e a formação de defeitos estruturais, na dinâmica de reorientação dos domínios ferroelétrico. Dessa forma, a Figura 41 apresenta a dependência relativa das propriedades ferroelétricas das composições em função da frequência do campo elétrico

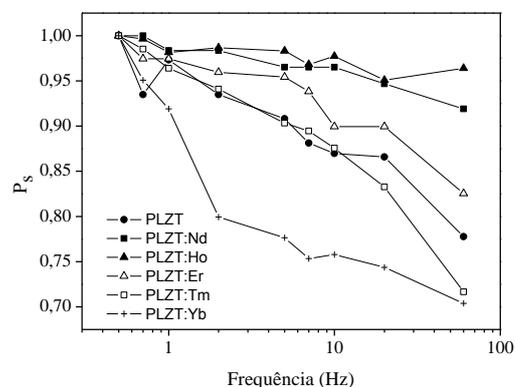
aplicado (15 kV/cm), no intervalo entre 500 mHz e 60 Hz. Sabe-se que os domínios ferroelétricos só podem ser eletricamente alterados, para outro estado de energia, sob determinados valores de campo, e que, para um dado valor de campo elétrico, a orientação dos domínios em uma direção preferencial ocorre somente após um tempo mínimo [111]. Pela Figura 41 nota-se que à medida que os dopantes ocupam preferencialmente os sítios B, os valores relativos da polarização de saturação e remanescente diminuem em função da frequência, tal que para alguns casos, como para a cerâmica PLZT:Yb, observa-se uma redução superior a 20% nos valores da polarização para frequências inferiores a 60 Hz. Isso mostra que a ocupação dos dopantes nesses sítios aumenta, a “inércia” elétrica dos domínios ferroelétricos, tal que os domínios ficam menos susceptíveis ao campo elétrico. Para esses casos, também fica claro observar que os valores do campo coercitivo aumentam em função da frequência do campo aplicado.

Para esclarecer mais a influência da incorporação dos dopantes nas propriedades ferroelétricas desses sistemas (mais precisamente na mobilidade dos domínios ferroelétricos), a Figura 42 apresenta a diferença entre os valores relativos de E_C (ΔE_C) (Figura 42a) e da polarização (ΔP) (Figura 42b) entre as frequências de 500 mHz e 60 Hz, em função da concentração molar relativa dos dopantes nos sítios B. Claramente se nota, novamente, a existência de dois grupos, delimitados para um valor de ocupação entre 30% e 70%, nos quais há diferentes variações dos valores relativos da polarização e do campo coercitivo em função do raio efetivo. Para valores de ocupação dos dopantes nos sítios B <30%, um aumento em ~10% da ocupação desses sítios causa um aumento de ΔE_C de ~25% já, para valores de ocupação nos sítios B >30%, o mesmo aumento do número de dopantes nesses sítios causa uma redução de ΔE_C de ~4%. Nesse caso, a mesma separação em dois grupos, agora mais evidente, também é vista quando se analisa os valores da variação da polarização em função da ocupação relativa nos sítios B. No caso do PLZT, a maior concentração de dopantes trivalentes nos sítios A aumenta o número de vacâncias nos sítios do chumbo (V_{Pb}), que causa um aumento da susceptibilidade elétrica do material, e os valores da polarização de

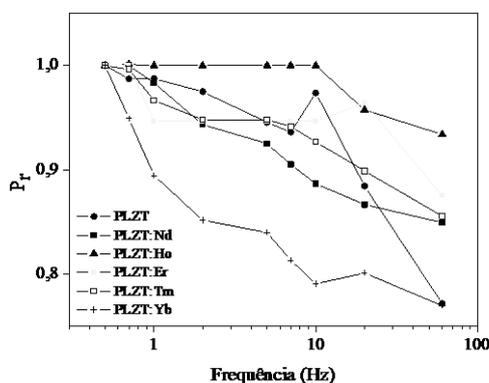
remanescente (P_r) são reduzidos. Nesse caso quando há uma concentração muito alta de dopante nos sítios A, como é o da composição PLZT:Nd, a simetria cristalina é indistinta da cúbica, como verificado pela análise por refinamento de Rietveld, tal que os valores de E_C e de P_r são muito reduzidos (Figura 42b). Como discutido anteriormente, a medida que a concentração majoritária de dopantes aumenta nos sítios B, também aumenta as vacâncias nos sítios O (V_O). É sabido [106, 112] que vacâncias nos sítios O causam o ancoramento de domínios ferroelétricos em mais altas frequências, o que bloqueia o chaveamento dos domínios, tal que os valores de P_R e P_S diminuem, e os valores de E_C aumentam como se observa na Figura 41 e na Figura 42.



(a)



(b)



(c)

Figura 41-(a) Campo coercitivo (E_C); (b) polarização de saturação (P_s); e (c) polarização remanescente (P_r) de cerâmicas de PLZT sem dopante e dopado, em função da frequência do campo elétrico aplicado (15kV/cm). A linha contínua, ligando os pontos, é apenas um guia para os olhos.

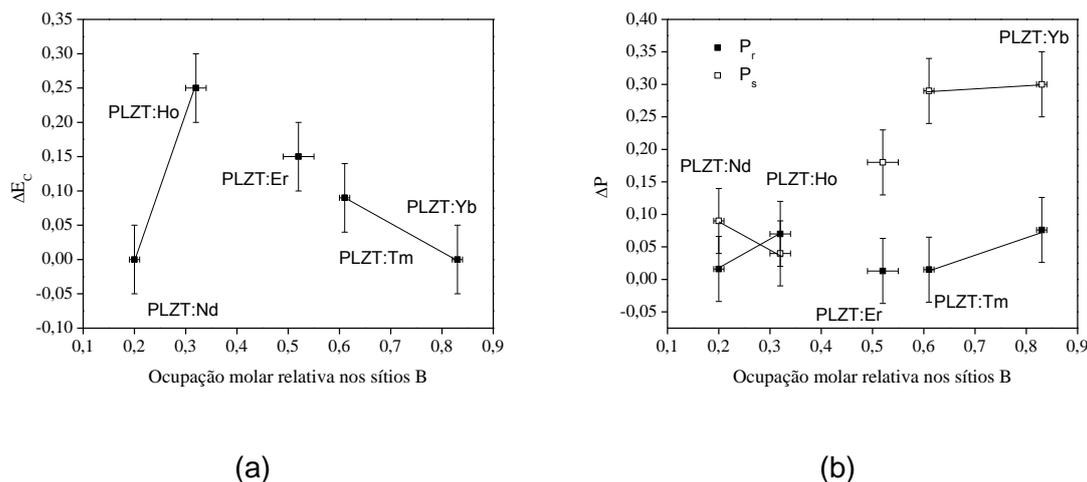


Figura 42- Diferença entre os valores relativos de E_C (ΔE_C), em (a), e da polarização, P_r e P_s (ΔP), em (b) entre as frequências de 500 mHz e 60 Hz, em função da concentração molar relativa dos dopantes nos sítios B. A linha contínua, ligando os pontos, é apenas um guia para os olhos, mostrando os dois grupos de acordo com a preferência de ocupação.

Outros efeitos da incorporação aliovalente dos dopantes e a geração de defeitos estruturais na matriz de PLZT podem ser analisados a partir das curvas de polarização, P_s , e P_r e do campo coercitivo, E_c , em função do número acumulativo de ciclos, apresentados na Figura 43, para o campo elétrico bipolar na frequência de 60 Hz. Para uma melhor visualização do efeito em função do tipo de dopante, a Figura 44 mostra a variação relativa do campo coercitivo (ΔE_C) (Figura 44a) e da polarização (ΔP) (Figura 44b) em função da ocupação molar relativa dos sítios B, após 10^6 ciclos de um campo elétrico bipolar (amplitude 15kV/cm) em 60Hz. Levando-se em conta que todos os dopantes são trivalentes e podem ocupar, qualquer um dos dois sítios da estrutura perovskita matriz, e sabendo que ora eles atuam como aceitadores (quando incorporados nos sítios B, de valência +4), ou como doadores (quando incorporados nos sítios A, de valência +2), como já discutido anteriormente. Quando aceitadores, sabe-se que em sistemas perovskita ferroelétricos, como o PZT, esses tipos de defeitos provocam a diminuição na constante dielétrica, das polarizações remanescente e de saturação, e aumento da condutividade elétrica, com intensificação do efeito de envelhecimento no material [106, 112]. Quando doadores, provocam o aumento na constante dielétrica, na polarização

de saturação e remanescente, redução do campo coercitivo, com menor envelhecimento do material [106,112]. Mais uma vez, é clara a existência de uma concentração crítica de ocupação molar dos sítios B (entre 30% e 70%) que separa dois tipos de comportamento. O efeito do “ancoramento” de domínios ferroelétricos devido à formação de V_O , quando há a ocupação relativa de íon trivalentes nos sítios B superior a 50%, causa um aumento dos valores de ΔE_C e de ΔP em função do aumento da ocupação de dopante nesse sítio após 10^6 ciclos, (Figura 44a e Figura 44b). Já no caso da ocupação preferencial dos dopantes ocorrer nos sítios A (nesse caso a ocupação molar relativa dos sítios B é <30%), os efeitos de vacâncias no sítios do Pb (V_{Pb}) devem ser considerados. Nesse caso, o aumento da ocupação molar relativa dos sítios B provoca uma queda nos valores de ΔE_C e de ΔP após 10^6 ciclos (Figura 44a e Figura 44b).

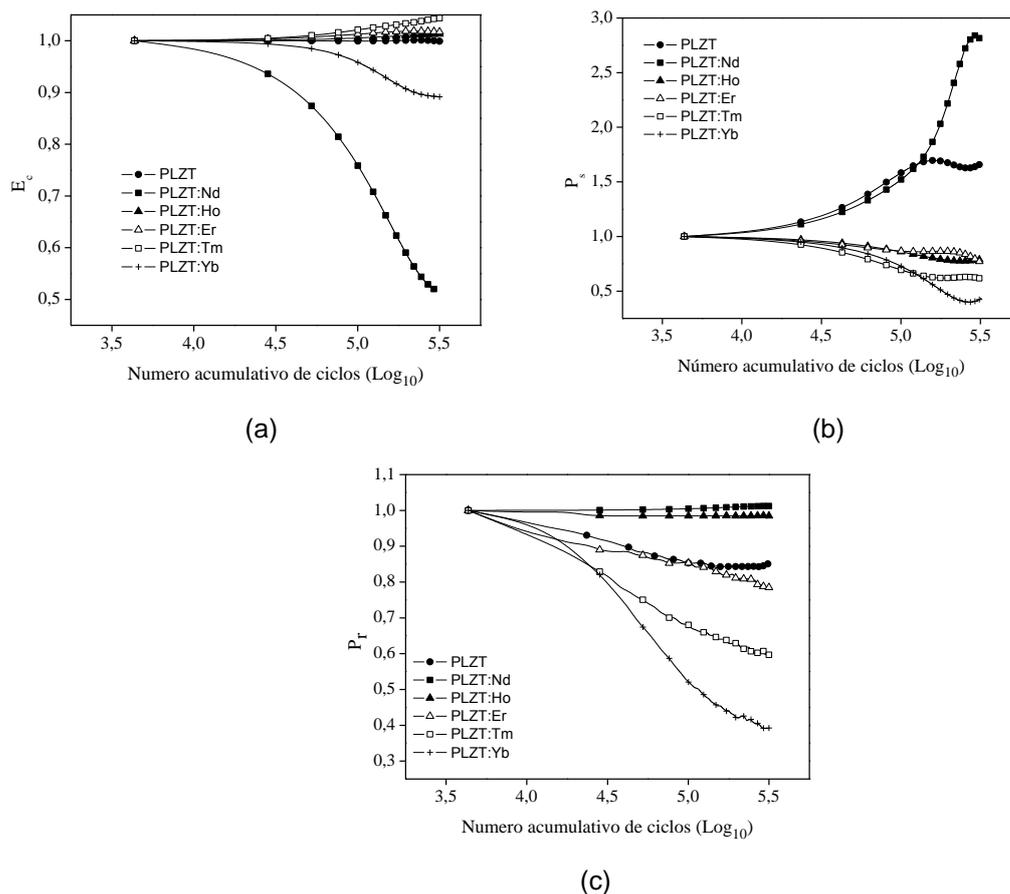


Figura 43-(a) Campo coercitivo (E_c); (b) polarização de saturação (P_s); e (c) polarização remanescente (P_r) de cerâmicas de PLZT sem dopante e dopado, em função do número acumulativo de ciclos de histerese (campo elétrico de amplitude 15kV/cm, em 60Hz). A linha contínua, ligando os pontos, é apenas um guia para os olhos.

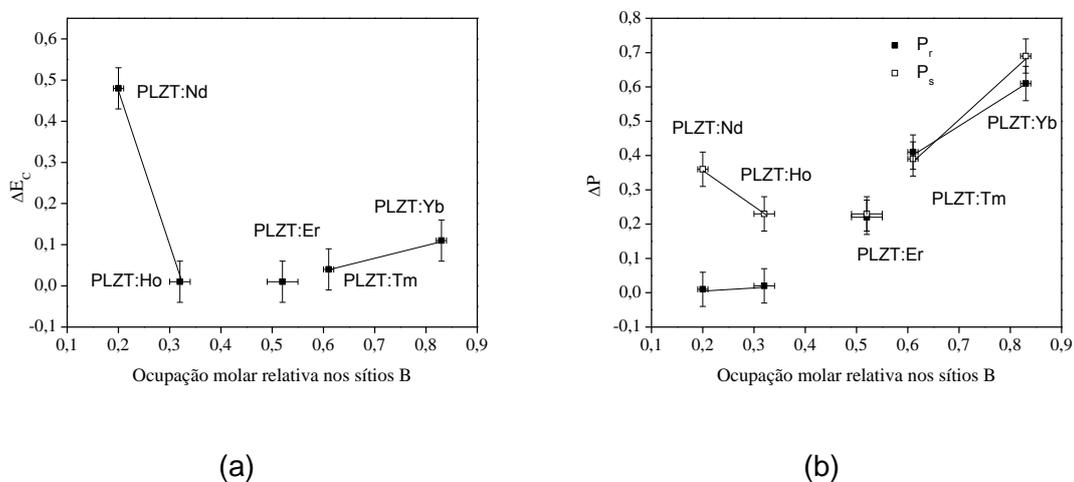


Figura 44- (a) Valores da variação relativa do campo coercitivo (ΔE_c); (b) valores da variação relativa da polarização (ΔP); em função da concentração molar relativa dos dopantes nos sítios B, após 10^6 ciclos de aplicação de um campo elétrico bipolar, de amplitude de 15 kV/cm, em 60Hz. A linha contínua, ligando os pontos, é apenas um guia para os olhos, mostrando os dois grupos de acordo com a preferência de ocupação.

4.6- Propriedades óticas

A Figura 45 apresenta a curva dos valores da transmissão ótica, à temperatura ambiente, das amostras cerâmicas de PLZT sem dopante e PLZT dopado, com espessura de 0,6 mm, em função do comprimento de onda, na região do visível e do infravermelho próximo. Observa-se que a curva de transmissão da cerâmica de PLZT não dopado é típica para este sistema [6], com valores máximo de transmissão ótica em ~60% para comprimentos de onda >700 nm. Algumas composições apresentam baixos valores de transmissão ótica relativa (~20%), para este intervalo do espectro, o que não impossibilitou a caracterização eletro-ótica dessas cerâmicas. Para a cerâmica PLZT:Nd, na região de comprimento de onda entre ~600 nm e 800 nm, há a absorção ótica associada as transições eletrônicas do Neodímio entre os níveis $^4S_{3/2}$, $^4F_{7/2}$ (~750 nm) e $^2H_{9/2}$, $^4F_{5/2}$ (~800 nm) [67].

A Figura 46 mostra os valores da transmissão ótica, a temperatura ambiente e a 650 nm, em função do raio efetivo (Figura 46a) e em função da ocupação molar dos sítios B (Figura 46b). A medida que se aumenta a concentração de dopante nos sítios B ou se reduz os valores do raio efetivo, há uma queda nos valores da transmissão ótica. A existência de um valor crítico para o raio efetivos ($r_{ef} \sim 1 \text{ \AA}$), ou de uma concentração molar relativa de dopantes nos sítios B (entre 30% e 50%), a qual separa dois limites de variação para a transmissão ótica é nítida também para essa propriedade. Assim, observa-se que um aumento em 10% na ocupação molar relativa dos sítios B, para valores de $r_{ef} > 1 \text{ \AA}$ (concentração molar relativa nos sítios B <30%), causa uma redução drástica de 20% nos valores da transmissão ótica, enquanto que para $r_{ef} < 1 \text{ \AA}$, o mesmo aumento de 10%, provocaria uma mudança de apenas ~3% nos valores da transmissão ótica.

Sabendo que quando se trata de propriedades óticas (transmissão), pode-se dizer que efeitos de espalhamento devido ao contorno de grão são significativamente maiores à medida que se diminui o tamanho médio do grão [33,34]. Assim, é esperada uma queda na transmissão ótica para os dopantes

que apresentam redução no tamanho médio de grão [Figura 34], os de menor raio efetivo (e maior concentração nos sítios B) como o caso das cerâmicas PLZT:Tm e PLZT:Yb. Além disso, esses dopantes também favoreceram microestruturas com fases segregadas (Figura 31), as quais são centros espalhadores de luz. Adicionalmente, o aumento de P_r e P_s para os dopantes com raios efetivos menores, também justificam a redução da transmissão ótica devido ao aumento do espalhamento por domínios ferroelétricos.

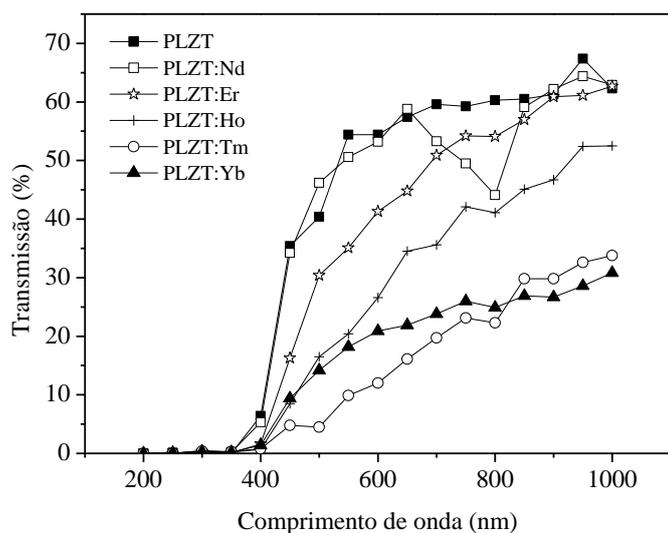


Figura 45- Transmissão ótica, a temperatura ambiente, de cerâmicas de PLZT sem dopante e dopado, com 0,6mm de espessura em função do comprimento de onda. A linha contínua, ligando os pontos, é apenas um guia para os olhos.

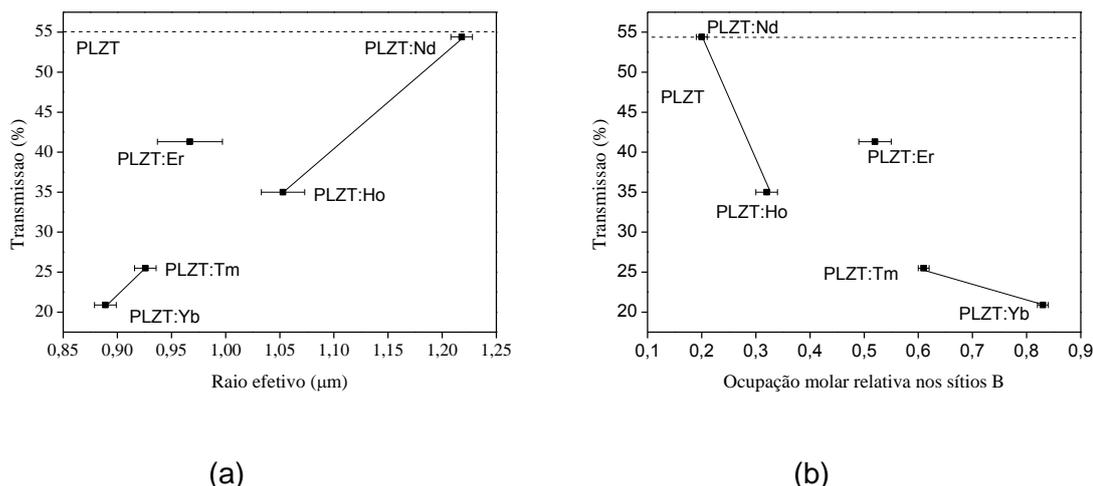


Figura 46- Valores da transmissão ótica, à temperatura ambiente de amostras com 0,6mm de espessura, de cerâmicas de PLZT sem dopante (linha pontilhada) e dopado, em função: (a) do raio efetivo e (b) da ocupação molar relativa dos íons dopantes nos sítios B. A linha contínua, ligando os pontos, é apenas um guia para os olhos, mostrando os dois grupos de acordo com a preferência de ocupação.

4.7-Propriedades eletro-ópticas

4.7.1- Método estático

As curvas do sinal relativo no fotodetector (na configuração do efeito eletro-ótico transversal) em função do campo elétrico contínuo bipolar aplicado nas cerâmicas de PLZT, para o modo estático (ver procedimento na seção 3.2.6), são mostradas na Figura 47. Neste caso, as medidas foram realizadas à temperatura ambiente. O valor do campo elétrico aplicado foi suficientemente alto para que se encontrasse um máximo nos valores de intensidade, o que representaria E_{π} (equação 34). Claramente nota-se que as curvas da intensidade relativa em função do campo elétrico apresentam dois tipos de comportamento distintos, em função do íon dopante utilizado:

- PLZT:Nd, um comportamento típico de um material com birrefringência induzida (efeito eletro-ótico quadrático);

- PLZT:Ho, PLZT:Er, PLZT:Tm e PLZT:Yb, um comportamento histerético, provavelmente indicando tanto a contribuição da variação da birrefringência com o campo elétrico linear, com visto por Guo [113].

Por esse motivo, o cálculo do coeficiente eletro-ótico efetivo (no caso do efeito Kerr, (equação (36)) foi concluído somente para o caso da amostra de PLZT:Nd, já que possui uma resposta tipicamente quadrática em função do campo elétrico^{†††††}. A Figura 48 apresenta a curva de intensidade relativa em função do campo elétrico aplicado para o caso da análise do efeito eletro-ótico quadrático, no modo transversal estático. O valor do coeficiente eletro-ótico quadrático efetivo (R_c), calculado para o PLZT:Nd, foi $6,7 \pm 0,1$ ($\times 10^{-17}$ m^2/V^2), valor próximo ao de cerâmicas de PLZT com concentrações de La^{+3} superiores à 9% em mol [1]. Isso sugere que a dopagem com íons Nd tem o mesmo efeito que a própria modificação com La no PZT. Resultado esperado, já que a ocupação do Nd^{+3} ocorre preferencialmente nos sítios A, determinado neste trabalho (seção 4.2, Figura 28).

Técnicas de caracterização eletro-ótica, como a do Compensador Senarmont, possibilita a determinar-se a contribuição dos efeitos eletro-óticos Pockels e Kerr, separadamente, na birrefringência. Os resultados da caracterização eletro-ótica utilizando o sistema Senarmont serão apresentados na próxima seção, 4.7.2.

^{†††††} Curvas de ajustes para o caso dos outros dopantes não convergiram nem para o caso quadrático, nem para o caso linear (equação 36).

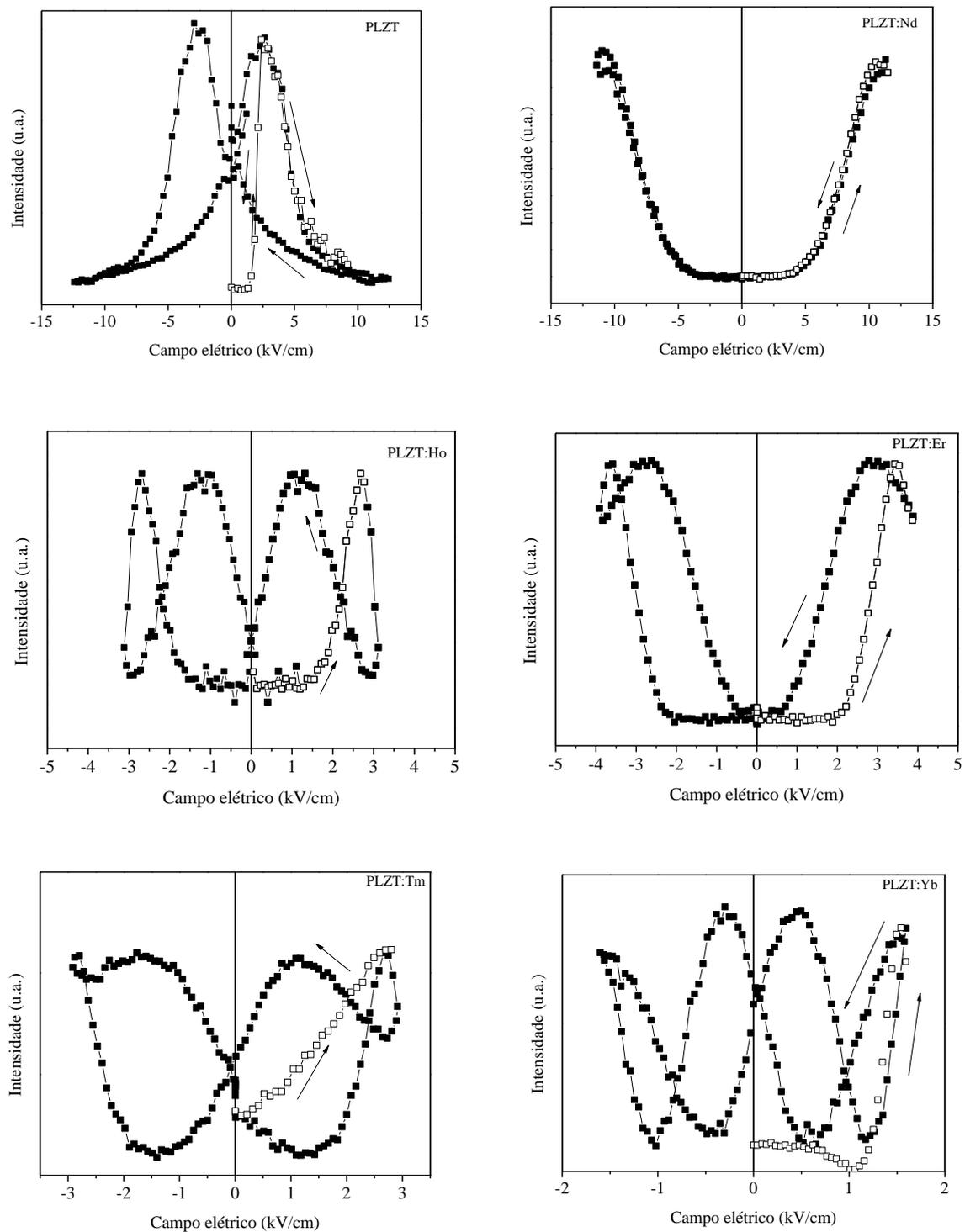


Figura 47- Sinal relativo no fotodetector em função do campo elétrico bipolar contínuo aplicado, para a configuração do efeito eletro-ótico transversal estático, ver descrição da montagem experimental (seção 3.2.6) para cerâmicas de PLZT sem dopante e dopado, para um ciclo completo ($T=1s$). Os pontos não preenchidos representam o primeiro ciclo de aplicação do campo elétrico no material no estado virgem, após tratamento térmico.

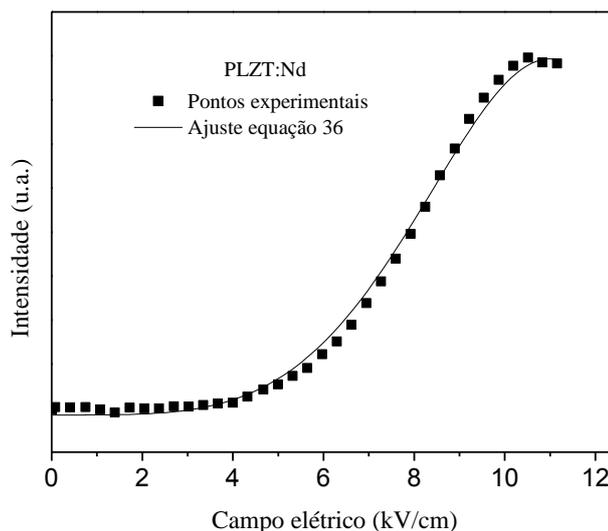


Figura 48- Intensidade relativa de luz em função do campo elétrico aplicado para cerâmica de PLZT:Nd, na medida do efeito eletro-ótico (modo transversal, estático, como discutido na seção 3.2.6).

4.7.2- Método dinâmico ou Compensador Senarmont

As curvas de birrefringência (para o efeito quadrático Kerr)^{*****} em função do campo elétrico AC, obtidas a partir do método Compensador Senarmont, são apresentadas na Figura 49. As curvas foram obtidas para os intervalos de aumento e redução do campo elétrico aplicado, com passos de 10 V, frequência de 5 Hz, (mais baixa possível para a montagem experimental), a temperatura ambiente. As medidas foram realizadas em amostras após tratamento térmico de 500 °C/30 min em cada amostra. Os valores dos coeficientes eletro-óticos quadráticos efetivos, foram obtidos a partir dos ajustes da curva da birrefringência em função do campo elétrico (equação (44)) e são apresentados na Figura 50, em função do raio efetivo do dopante utilizado (Figura 50a), e da ocupação molar relativa dos íons nos sítios B (Figura 50b). Os resultados obtidos nessas curvas estão resumidos na Tabela

^{*****} - A variação da birrefringência em função do campo elétrico devido ao efeito Pockels não é apresentada por alcançar valores muito baixos em relação à variação observada para o efeito quadrático.

19. Todas as composições dopadas possuem valores de birrefringência inferiores aos da cerâmica de PLZT sem dopante, encontrado como $R_C=0,476\pm0,004$ ($\times 10^{-16}$ V^2/m^2). No caso da composição PLZT:Nd, onde a ocupação preferencial do dopante ocorre nos sítios A, a redução nos valores dos coeficientes eletro-óticos em relação ao PLZT 9/65/35 é associada com a geração de vacâncias nos sítios do Pb (V_{Pb}) e à maior “relaxação” do material, como no caso de altas concentrações de La [33], já que possui baixos valores de polarização remanescente e de estar, a temperatura ambiente (a de medida), a uma temperatura superior à temperatura de *freezing*, o que a caracteriza em outro estado físico, o relaxor. Para a concentração de dopantes nos sítios B superior a ~0,3% em mol, caso do PLZT:Tm e PLZT:Yb, por exemplo e efeito eletro-ótico quadrático na birrefringência perde a intensidade pela queda nos valores dos coeficientes eletro-óticos quadráticos. Nesses casos, somente a aplicação de um campo elétrico suficientemente alto, para a criação de um eixo polar, é que carregaria esse tipo de resposta eletroótica.

Voltando à Figura 50, em relação ao tipo e ocupação do dopante, claramente se observa duas tendências de variação do coeficiente eletro-ótico induzido, separadas também por um valor de $r_{ef}\sim 1$ Å, o que equivale a um valor de concentração molar relativa nos sítios B entre 30% e 50%. Tal que para a incorporação preferencial dos dopantes nos sítios A, ou $r_{ef}>1$ Å (ou seja, no caso de Nd e Ho), os valores do coeficiente eletro-ótico efetivo são maiores que os das outras composições e decrescem (~20%) para um aumento no valor da ocupação relativa do dopante nos sítios B (30%). A medida que o tamanho do íon é reduzido $r_{ef}<1$ Å, e que ocorre uma maior incorporação dos dopantes nos sítios B, com aumento da polarização remanescente (Figura 39), há uma redução dos valores do coeficiente eletro-ótico quadrático efetivo, até um valor limite inferior de $\sim 0,13 \times 10^{-16}$ (V^2/m^2), no qual aparentemente se estabiliza. A diferença entre os valores do coeficiente eletro-ótico efetivo da cerâmica PLZT:Nd, calculados através do método estático ($6,7\pm 0,1 \times 10^{-17}$ m^2/V^2) e do método dinâmico ($2,11\pm 0,05 \times 10^{-17}$ m^2/V^2), se deve ao fato de que no método estático, se aplica altos valores de campo elétrico, que deve estar

estimulando outros estados de polarização no material, diferente do método dinâmico.

Estudos mais detalhados sobre a dinâmica da resposta eletro-ótica em função da frequência e do campo elétrico estático (BIAS), em cerâmicas de PLZT dopado com terras-raras, são propostas de trabalhos futuros, ainda que aqueles apresentados na dissertação de mestrado de Flávio Paulo Milton já cobrem parte dessas propostas [114].

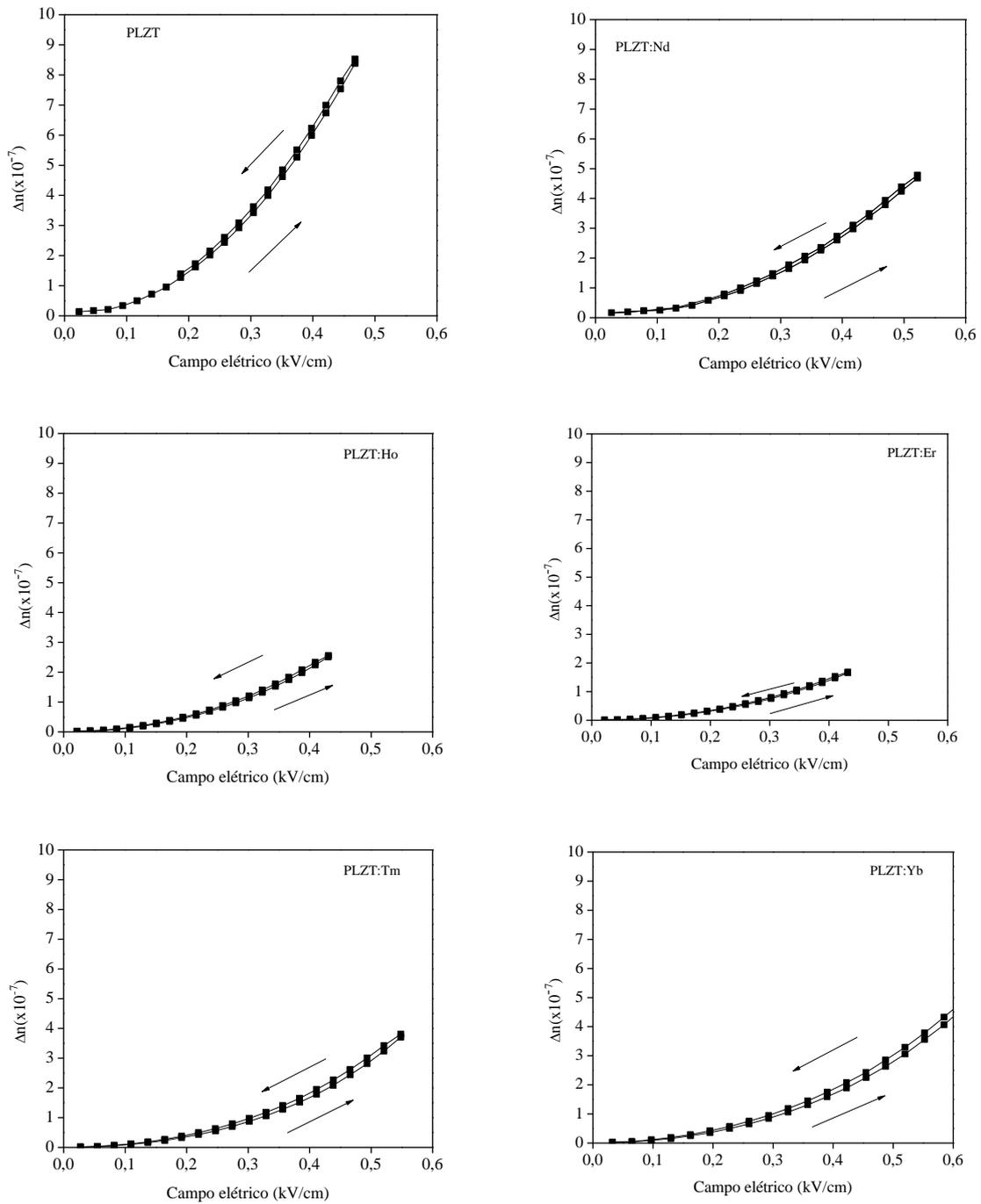


Figura 49- Variação da birrefringência para o efeito eletro-ótico quadrático em função do campo elétrico aplicado em 5Hz, utilizando o sistema dinâmico de caracterização eletro-ótica em cerâmicas de PLZT sem dopante e dopado.

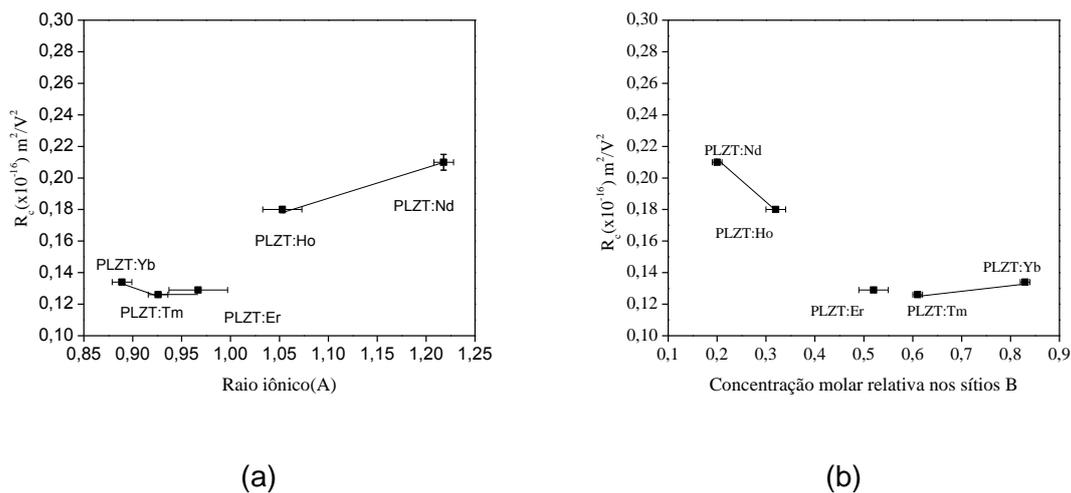


Figura 50- Coeficiente eletro-ótico quadrático efetivo (efeito Kerr), em função em função: (a) do raio efetivo e (b) da ocupação molar relativa dos íons dopantes nos sítios B em cerâmicas de PLZT dopadp. A linha contínua, ligando os pontos, é apenas um guia para os olhos.

Tabela 19- Coeficiente eletro-ótico quadrático efetivo, obtido a partir dos ajustes da curva da birrefringência em função do campo elétrico (Figura 49), para as frequências de campo elétrico de prova de 5Hz.

Composição	R_c ($\times 10^{-16}$) (V^2/m^2)
PLZT	$0,476 \pm 0,004$
PLZT:Nd	$0,211 \pm 0,005$
PLZT:Ho	$0,176 \pm 0,001$
PLZT:Er	$0,1298 \pm 0,0007$
PLZT:Tm	$0,126 \pm 0,001$
PLZT:Yb	$0,134 \pm 0,001$

5- Conclusões

Foram investigadas as ocupações dos sítios da estrutura cristalina do sistema ferroelétrico perovskita, $(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$, ou PLZT, na forma cerâmica, por íons terras-raras trivalentes (Nd_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 , Tm_2O_3 e Yb_2O_3), adicionados em 1,0% em peso. Os pós cerâmicos foram sintetizados a partir do processo de mistura de óxidos e as amostras foram densificadas pelo método de prensagem uniaxial a quente. A investigação sobre a ocupação dos dopantes na matriz do PLZT foi realizada a partir da análise das propriedades estruturais, microestruturais, dielétricas, ferroelétricas, óticas e eletro-ólicas das cerâmicas densificadas.

Uma previsão dos sítios de ocupação dos dopantes na estrutura cristalina do PLZT (A ou B da rede perovskita) foi realizada a partir das regras de estabilidade estrutural propostas por Pauling. A partir dessa análise, foi encontrada uma tendência de ocupação preferencial dos sítios cristalinos em função do tamanho do raio iônico dos dopantes, de modo que íons menores incorporam preferencialmente nos sítios B da estrutura do PLZT, enquanto que os íons maiores incorporam preferencialmente nos sítios A.

Pela análise estrutural global, a partir do refinamento pelo método de Rietveld dos perfis de difração de raios X, foi encontrado, entretanto, que todos os dopantes podem ocupar os dois sítios da estrutura cristalina, porém com concentrações estequiométricas ditadas pelo valor do seu raio iônico. Sendo assim, um novo parâmetro, chamado de “raio efetivo”, foi definido pela média ponderada entre o valor do raio iônico para cada número de coordenação e a concentração do dopante do sítio ocupado. Nesse caso, o raio efetivo seria um parâmetro que considera a característica geométrica do íon (raio iônico o qual o identifica na coordenação específica em que se encontra), assim como sua concentração molar relativa no sítio ocupado. Desse modo, o parâmetro raio efetivo e a concentração de dopantes nos sítios B da estrutura cristalina do PLZT foram considerados os parâmetros para a análise das propriedades das cerâmicas. Assim os valores do raio efetivo do dopante Nd^{+3} e de sua concentração molar nos sítios B são 1,21 Å e 0,31% respectivamente; do

dopante Ho^{+3} 1,05 Å e 0,34%; do dopante Er^{+3} 0,96 Å e 0,72%; do dopante Tm^{+3} 0,92 Å e 1,00%; e do dopante Yb^{+3} 0,89 Å e 1,42%.

A formação de fases secundárias foi observada somente para composições em que o dopante ocupou os sítios B com concentração molar > 0,75%, como é o caso dos dopantes Tm^{+3} e o Yb^{+3} . A formação, ou não, de fases secundárias ditou o comportamento de fratura das cerâmicas: os casos da composições dopadas com Nd^{+3} e Ho^{+3} , ocorreu a predominância de fraturas transgranulares; no caso das composições dopadas com Tm^{+3} e Yb^{+3} , ocorreu a predominância de fraturas intergranulares; e no caso da composição dopada com Er^{+3} , intermediária, ocorreu uma mistura entre os dois tipos de fratura. Influências de fases secundárias também puderam ser observadas nas propriedades óticas das cerâmicas. A transmissão ótica para a dopagem com Tm^{+3} e Yb^{+3} foi menor na região do visível e infravermelho próximo, já que presença de fases secundárias gera centros espalhadores de luz, o que diminui a transparência do material.

O tamanho médio de grão reduz à medida que o íon lantanídeo dopante ocupa com maior preferência os sítios B da estrutura do PLZT. A formação de fases secundárias durante o processo de sinterização pode ser o motivo da inibição do crescimento do grão nesses casos. Já para o caso da incorporação preferencial dos dopantes nos sítios A (como na composição PLZT:Nd e PLZT:Er) e observa-se um aumento do tamanho médio de grão em relação ao PLZT sem dopante, associado a melhor difusão atômica favorecida pela geração de vacâncias nos sítios Pb (V_{Pb}).

Nas propriedades dielétricas, ferroelétricas, eletro-óticas, e nas propriedades estruturais, como o volume da cela unitária e o tamanho de cristalito, foi observado a existência de um valor crítico para o raio efetivo (~1 Å), associado a uma concentração molar mínima de dopantes nos sítios B de ~0,70% em mol (equivalente a 50% de ocupação relativa dos dopantes), para o qual as propriedades sofrem mudanças drásticas de comportamento. Sendo assim, quando a ocupação preferencial passa a ser nos sítios A da matriz PLZT (ou seja, para raios efetivos de > 1 Å, como é o caso do Nd^{+3} e do Ho^{+3} , cuja concentração molar nos sítios B é menor que 0,30 % em mol) a

compensação pela substituição aliovalente do terra-rara, de valência +3 em um sítio de valência +2, resulta na formação de vacâncias no próprio sítio A. Nesses casos, a redução nos valores da temperatura de máxima permissividade dielétrica e da temperatura de *freezing* ocorre a uma taxa de 50K/0,1% de mol de dopante terra-rara incorporado nesse sítio. No caso especial da dopagem com Nd^{+3} , o valor da temperatura de *freezing* abaixo da temperatura ambiente (270K), de modo que a temperatura ambiente o material se encontra no estado relaxor, apresentando baixos valores de polarização remanescente e de campo coercitivo. Para esses casos de incorporação de dopantes observou-se também aumento da difusividade da transição de fase, a existência de um efeito eletro-ótico tipicamente quadrático, e altos valores de transmissão ótica. Já para o caso de dopantes com raio efetivo $<1 \text{ \AA}$, como é o caso do Tm^{+3} e do Yb^{+3} , há a incorporação preferencial dos dopantes nos sítios B da estrutura perovskita do PLZT (com concentrações molares superiores 1,00%). Nesses casos, devido ao excesso de cargas negativas (dopantes do grupo dos aceitadores), a formação de vacâncias ocorre nos sítios do oxigênio O (V_{O}). Observa-se o aumento no valor da polarizabilidade, no valor da constante dielétrica e no valor da temperatura de máxima permissividade elétrica, em relação a cerâmica sem dopante. A variação da birrefringência em função do campo elétrico destas cerâmicas apresenta um misto dos efeitos eletro-óticos quadráticos (efeito Kerr) e linear (efeito Pockels). Efeitos da geração de vacâncias de oxigênio, como o aprisionamento de domínios ferroelétricos, foram observados nas propriedades ferroelétricas em função do número acumulativo de ciclos. Nesses casos um aumento de 0,4% em mol de dopantes nos sítios B causam um aumento de 20K na temperatura de máxima permissividade dielétrica, um aumento de $\sim 15\text{K}$ na temperatura de *freezing*, que esta acima da ambiente, o que caracteriza um estado ferroelétrico para os materiais. Por fim, dopantes com concentrações equivalentes para a ocupação nos sítios A e nos sítios B do, como é o caso do Er^{+3} , apresentam propriedades intermediárias entre as observadas para os dois casos anteriores.

6- Propostas de outros trabalhos

Poderiam ser realizados estudos em que se analisem os efeitos da concentração de um mesmo dopante (trivalente) nas propriedades estruturais de cerâmicas de PLZT (utilizando o protocolo de refinamento desenvolvido), e relacionem tais alterações com propriedades microestruturais, dielétricas, ferroelétricas, óticas e eletro-ólicas, tendo a geração de defeitos estruturais (nesse caso vacâncias), como parâmetro de análise.

Poderiam ser realizados estudos das propriedades estruturais dessas composições, adequando a descrição da estrutura cristalina do material ferroelétrico relaxor como sendo a composta de duas fases (uma centrossimétrica e outra não-centrossimétrica). Nesse caso, a relação entre as características estruturais e as propriedades dielétricas, ferroelétricas, óticas e eletro-ólicas, para cada sistema, tem como intenção a generalização das propriedades gerais dessa classe de materiais, que serão descritas à luz das concentrações de cada fase. Parte dessa proposta será desenvolvida no projeto de Pós-Doutoramento (FAPESP- 2009/10198-7) aprovado para o candidato.

Também se propõe, como possíveis atividades a serem desenvolvidas, os estudos, sobre a influência de um campo estático, ou da temperatura, ou do comprimento de onda nas propriedades eletro-ólicas de cerâmicas de PLZT dopado com terras-raras. Os resultados, apresentados recentemente na dissertação de mestrado de Flávio Paulo Milton, já cobrem parte dessas propostas.

7- Artigos publicados no período

1- *“Materiais cerâmicos ferroelétricos como hospedeiros para íons laser ativos: características estruturais, microestruturais e espectroscópicas”*

Revista Cerâmica 50 (2004) 368-377

A. S. S. de Camargo, **É. R. Botero**, L. A. O. Nunes, L. H. Lente, I. A. Santos, É. R. M. Andreeta, D. Garcia, J. A. Eiras

2- *“2.8 and 1.55 μm emission from diode-pumped Er^{3+} -doped and Yb^{3+} co-doped lead lanthanum zirconate titanate transparent ferroelectric ceramic”*

Applied Physics Letters 86 (2005) 241112

A. S. S. de Camargo, **É. R. Botero**, É. R. M. Andreeta, D. Garcia, J. A. Eiras, L. A. O. Nunes

3- *“Spectroscopy and energy transfer characteristics of PLZT:Tm transparent ceramics”*

Chemical Physics Letters 410 (2005) 156-159

A. S. S. de Camargo, L. A. O. Nunes, **É. R. Botero**, D. Garcia, J. A. Eiras

4- *“ Nd^{3+} -doped lead lanthanum zirconate titanate transparent ferroelectric ceramic as laser material: Energy transfer and stimulated emission”*

Applied Physics Letters 86 (2005) 152905

A. S. S. de Camargo, **É. R. Botero**, D. Garcia, J. A. Eiras, L. A. O. Nunes

5- *“Infrared to visible frequency upconversion temperature sensor based on Er^{3+} -doped PLZT transparent ceramics”*

Solid State Communications 137 (2006) 1-5

A. S. S. de Camargo, João Fernando Possado, L. A. O. Nunes, **É. R. Botero**, É. R. M. Andreeta, D. Garcia, J. A. Eiras

6- *“Effect of Nd^{3+} concentration quenching in highly doped lead lanthanum zirconate titanate transparent ferroelectric ceramics”*

Journal of Applied Physics 101 (2007) 053111

A. S. S. de Camargo, C. Jacinto, T. Catunda, D. Garcia, **É. R. Botero**, J. A. Eiras

7- *“Effect of the sintering conditions on the electrical properties of Nd^{3+} modified PLZT ceramics”*

Journal of Physics D: Applied Physics 41 (2008) 045410

R. A. Roca, **E. R. Botero**, F. Guerrero, J. D. S. Guerra, D. Garcia, J. A. Eiras

8- *“Solid State NMR as a new approach for the structural characterization of rare-earth doped lead lanthanum zirconate titanate laser ceramics”*

Solid State Sciences 10 (2008) 1401-1407

D. Mohr, A. S. S. de Camargo, J. F. Schneider, T. B. Queiroz, H. Eckert, **É. R. Botero**, D. Garcia, J. A. Eiras

9- *“Grain growth kinetics and electrical properties of lanthanum modified lead zirconate titanate (9/65/35) based ferroelectric ceramics”*

Journal of Applied Physics 105 1 (2009) 014110

R. A. Roca, **E. R. Botero**, F. Guerrero, J. S. Guerra, D. Garcia, J. A. Eiras

10- *“Improved ferroelectric and magnetic properties of monoclinic structured 0.8BiFeO₃-0.2BaTiO₃ magnetoelectric ceramics”*

Scripta materialia 61 5 (2009) 508-511

R. A. M. Gotardo, I. A. Santos, L. F. Cótica, **É. R. Botero**, D. Garcia, J. A. Eiras

11- *“Efeitos da concentração de Tm⁺³ nas propriedades de cerâmicas do sistema (Pb,La)(Zr,Ti)O₃”*

Revista Cerâmica 55(2009) 281-285

É. R. Botero, D. Garcia, J. A. Eiras

12- *“Phase transition study in PLZT ferroelectric ceramics by mechanical and dielectric spectroscopies”*

Materials Science & Engineering A 521-522 (2009) 224-227

P. S. da Silva Jr., O. Florêncio, **É. R. Botero**, J. A. Eiras, D. Garcia

8- Bibliografia

- 1- Jaffe, B., Cook, W. R., Jaffe, H., Piezoelectric Ceramics. London: Academic Press, 1971.
- 2- Haertling, G. H., Ferroelectrics Ceramics: History and Technology. Journal of the American Ceramic Society, v. 82, n. 4, p. 797-818, 1999.
- 3- Xu, Y., Ferroelectric materials and their applications. Amsterdam: North-Holand, 1991.
- 4- Uchino, K., Ferroelectric Devices. New York: Marcel Dekker, 2000.
- 5- Scott, J. F., Applications of Modern Ferroelectrics. Science, v. 315, n. 5814, p. 954 - 959, 2007.
- 6- Haertling, G. H., Electronic Ceramics: Properties, Devices, and Applications. New York: Marcel Dekker, INC, 1988.
- 7- Bhalla, A. S., Guo, R., Roy, R., The perovskite structure- a review of its role in ceramic science and technology. Materials Research Innovations, v. 4, p. 2-36, 2000.
- 8- Jona, F., Shirane, G., Ferroelectric Crystals. Dover Publications, 1993.
- 9- Setter, N. C. E. L., Ferroelectric Ceramics. Zurich: K. Osterwalder, 1993. 1-87 p.
- 10- Kittel, C., Introduction to Solid State Physics, Willey, 7 edition
- 11- Devonshire, A., Theory of barium titanate. Philosophical Magazine, v. 40, p. 1040-1063, 1949.
- 12- Kao, K. C., Dielectric phenomena in solids: with emphasis on physical concepts of electronic processes. Elsevier Academic Press, 2004.
- 13- Smolenskii, G. A., Phenomena in ferroelectrics with diffuse phase transition. Journal of the Physical Society Japan, v. 28, n. 2, p. 26-37, 1970.
- 14- Binder, K. Young, A. P., Spin Glasses: Experimental facts, theoretical concepts, and open questions. Reviews of Modern Physics, v. 58, n. 4, 1986, p. 801-976.
- 15- Botero, E. R., Eiras, J. A., Guo, R., Bhalla, A., Garcia, D., Relaxor Behavior

in Lanthanide Doped Hot Pressed PLZT Ceramics, artigo submetido

16- Isupov, V. A., Ferroelectric and antiferroelectric perovskites. *Ferroelectrics*, v. 289, p. 131-195, 2003.

17- Burns, G. Dacol, F. H., Glassy polarization behavior in $K_2Sr_4(NbO_3)_{10}$ -type ferroelectrics. *Physical Review B*, v. 30, p. 4012-4013, 1984.

18- Kleemann, W., The relaxor enigma — charge disorder and random fields in ferroelectrics. *Journal of Materials Science*, v. 41, n. 1, p. 129-136, 2006.

19- Bovtun, V., Petzelt, J., Porokhonsky, V., Kamba, S., Yakimenko, Y., Structure of dielectric spectrum of relaxor ferroelectrics. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 21, p. 1307-1311, 2001.

20- Santos, I. A., Tese de doutoramento apresentada ao programa de pós-graduação em física do DF-UFSCar, 2001.

21- Cross, L. E., Relaxor Ferroelectrics. *Ferroelectrics*, v. 76, n. 1, p. 241-267, 1987.

22- Viehland, D. Li, J. F. Jang, S. J. Cross, L. E., Glassy polarization behavior of relaxor ferroelectrics. *Physical Review B*, v. 46, n. 13, p. 8013–8017, 1992.

23- I-Wei, Chen, Li, P. Wang, Y., Structural origin of relaxor perovskites. *J. Phys. Chem. Solids*, v. 57, n. 10, p. 1525-1536, 1996.

24- Viehland, D. Wuttig. M. Cross, L. E., The glassy behavior of relaxor ferroelectrics, *Ferroelectrics*, v. 120, p. 71, 1991.

25- Westphal, V., Kleemann, W., Glinchuck, M. D., Diffuse Phase transitions and random-field-induced domains states of the “relaxor” ferroelectric $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$. *Physical Review Letters*, v. 68, n. 6, 1992.

26- Goldshimidt, V. M., *Geochemische Verteilungsgesetze der Element*. Oslo: Norske Videnskap, 1927.

27- Gonnard, P., Trocaz, M., Dopant Distribution between A and B sites in the PZT ceramics of Type ABO_3 . *Journal of the Solid State Chemistry*, v. 23, p. 321-326, 1978.

28- Callister JR, W. D., *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. 5. ed. [S.I.]: LTC, 2002.

29- Motorola Inc. Components Division. PLZT electrooptic devices SCS solid ceramics Shutters. Albuquerque, N.M. 1987.

- 30- Yariv, A. Yeh. P., Optical waves in crystals: propagation and control of laser radiation. New York: Wiley, 1984.
- 31- Nye, J. F., Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices. New York: Oxford, 1957.
- 32- Newnham, R. E., Properties of materials: Anisotropy, Symmetry, Structure. New York: Oxford, 2005.
- 33- Haertling, G. H., Land, C. E., Hot-Pressed (Pb,La)(Zr,Ti)O₃ ferroelectric ceramics for electro-optic applications. Journal of the American Ceramic Society, v. 54, n. 1, p. 1-11, 1971.
- 34- Haertling, G. H., Land, C. E., Recent Improvements in the optical and electro-optical properties of PLZT ceramics. Ferroelectrics, v. 3, p. 269-280, 1972.
- 35- Jiang, H., Zou, Y. K., Chen, Q., Li, K. K., Zhary, R., Wang, Y., Transparent electro-optic ceramics and devices. Boston Applied Technologies, Incorporated. Disponivel em: <www.bostonati.com>. Acesso em: 10 julho 2008.
- 36- Uchino, K., Electro-optic ceramics and their display applications. Ceramics International, v. 21, p. 309-315, 1995.
- 37- Land, C. E., Thacher, P. D., Ferroelectric Ceramics Electrooptic Materials and Devices. Proceedings of the IEEE, v. 57, p. 751-769, May 1969
- 38- Kazuhiro, O., Kaoru, T., Electrooptic properties of two-stage sintered (Pb_{1-x}La_x)(Zr,Ti)O₃:X/65/35 ceramics (X=6-9). Jpa. J. Appl. Phys., v. 33, p. 5389-5392, 1994.
- 39- Sternberg, A., Transparent Ferroelectric Ceramics: Properties and Applications. Ferroelectrics, v. 91, p. 53-67, 1989.
- 40- Viehland, D., Dai, X. H., Li, J. F. Xu, Z., Effects of quenched disorder on La-modified lead zirconate titanate: Long and short range ordered structurally incommensurate phases, and glassy polar clusters. Journal of Applied Physics, v. 84, 1998.
- 41- Mehmet, A. A., Ian, M. R. William, E. L., Domain structure-property relations in lead-lanthanum zirconate titane ceramics. Journal of Materials Research, v. 11, p. 2293-2301, 1996.
- 42- Nikolaeva, E. V., Shur, V. Y., Shishkin, E. I., Stenberg, A. Nanoscale domain structure in relaxor PLZT x/65/35 ceramics. Ferroelectrics, v. 340, p. 137-143, 2006.

- 43- Murty, K. V. R., Umakantham, K., Murty, S. N., Mouli, K. C., Bhanumathi, A., Hysteresis behaviour and piezoelectric properties of Nb doped PLZT ceramics. IEEE, p. 500-503.
- 44- Mohiddon, M. A., Yadav, K. L., Effect of Fe doping on dielectric, ferroelectric, pyroelectric properties of PLZT (8/65/35). Journal of Physics D: Applied Physics, v. 40, p. 7540-7547, 2007.
- 45- Dutta, S., Choudhary, R. N. P., Sinha, P. K., Structural, dielectric and electrical properties of Al³⁺-modified PLZT ceramics. Materials Letters, v. 58, p. 2735-2740, 2004.
- 46- Rai, R., Sharma, S., Choudhary, R. N. P., Structural and dielectric properties of $Pb_{0.9}(La_{1-y}Sb_y)_{0.1}(Zr_{0.65}Ti_{0.35})_{0.975}O_3$ ferroelectric ceramics. Materials Letters, v. 57, p. 3574-3580, 2003.
- 47- Koduri, R., Hermosilla, L. S., Effect of Ba in ferroelectric and piezoelectric properties of the PLZT (1,2/55/45). Physica Status Solid A- Applications and Materials Science, v. 203, p. 2119-2127, 2006.
- 48- Ray, J., Hing, P., Choudhary, R. N. P., Diffuse phase transition in sol-gel-prepared modified $Pb(La,Cs)(Zr,Ti)O_3$. Materials Letters, v. 51, p. 434-443, 2001.
- 49- Raman, K., Miguel, V. Microstructure, dielectric and ferroelectric characterization of Ba doped PLZT ceramics. European Physical Journal- Applied Physics, v. 35, n. 1, p. 43-47, 2006.
- 50- Shukla, A. K., Agrawal, V. K., Das, I. M. L., Singh, J., Singh, D. P., Sood, K. N., Structural, dielectric and electromechanical properties of Cr-doped PLZT close to the morphotropic phase boundary region. Phase transitions, v. 79, n. 11, p. 875-887, 2006.
- 51- Trepakiv, V., Dimza, V., Jastrabik, L., Savinov, A., Bryknar, Z., Luminescence and Optical Absorption in Nominally Pure and Cr- Doped PLZT. Physica Status Solid B, v. 183, p. 200, 1994.
- 52- Maksimenko, Y. L., Glinchuk, M. D., Bykov, I. P., Photoinduced centres in the optically transparent ceramic PLZT 8/65/35. Physics of the Solid State, v. 39, n. 10, p. 1638-1641, 1997.
- 53- Li, C. T., Li, L., Mcneill, J. D., Lipeles, R. A., Tueling, M. B. Leung, M. S. Photoconductivity of extrinsic ion-doped PLZT ceramics. Journal of Luminescence, v. 60&61, p. 170-174, 1994.
- 54- Glinchuk, M. D., Bykov, I. P., Skorokhod, V. V., Kala, T., The influence of manganese admixture on the properties of PLZT ceramics. Ferroelectrics, v.

131, n. 1-4, p. 233-237, 1992.

55- Nelson J. G., Neurgaonkar, R. R., Oliver, J. R., Niobium-doped PLZT piezoelectric ceramics for actuators and sensors. US5595677-A, 1997.

56- Poosanaas, P., Dogan, A., Prasadarao, A. V., Komarneni, S., Uchino, K., Photostriction of sol-gel processed PLZT ceramics. *Journal of Electroceramics*, v. 1, n. 1, p. 105-111, 1997.

57- Favaretto, R., Garcia, D., Eiras, J. A., Effects of WO_3 on the microstructure and optical transmittance of PLZT ferroelectric ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 27, p. 4037–4040, 2007.

58- Choudhary, R. N. P., Diffuse phase transition in Cs-modified PLZT ferroelectrics. *Materials Science and Engineering*, v. B90, p. 1-6, 2002.

59- Rai, R., Sharma. S., Choudhary, R. N. P., Structural and dielectric properties of Bi modified PLZT ceramics. *Solid State Communications*, v. 133, p. 635-639, 2005.

60-Prakash, C., Thakur, O. P., Effects of samarium modification on the structural and dielectric properties of PLZT ceramics. *Materials Letters*, v. 57, p. 2310-2314, 2003.

61- Murakami, S., Herren, M., Morita, M., Ohkubo, S., Suzuki, T., Photoluminescence properties of Eu^{+3} , Nd^{+3} - codoped PLZT ceramics involving energy-transfer processes. *Journal of Luminescence*, v. 66&67, p. 294-298, 1996.

62- Murakami, S., Herren, M., Morita, M., Excitation energy transfers and low-temperature anomaly in luminescence of Re^{+3} codoped PLZT ceramics. *Journal of Luminescence*, v. 76&77, p. 460-463, 1998.

63- Murakami, S., Herren, M., Rau, D., Suzuki, T., Morita, M., Low-temperature luminescence and energy transfer processes in Eu^{+3} , Nd^{+3} , and Cr-doped sol-gel PLZT ceramics. *Journal of Luminescence*, v. 83-84, p. 215-219, 1999.

64- Ballato, J., Esmacher, R., Schwartz, R., Dejneka, M., Phonon sideband spectroscopy and 1550 nm luminescence from Eu^{+3} and Er^{+3} -doped ferroelectric PLZT for active electro-optic applications. *Journal of Luminescence*, v. 86, p. 101-105, 2000.

65- Murakami, S., Morita, M., Herren, M., Sakurai, T., Rau, D., Near-Infrared luminescence and spectral anomaly in PLZT ceramics doped with Nd^{+3} , Er^{+3} , Yb^{+3} and Cr^{+5} ions at low temperature. *Journal of Luminescence*, v. 87-89, p. 694-696, 2000.

66- Ozolinsh, M., Eichler, H. J. 2.79 μm erbium laser with lead-lanthanum

zirconate titanate ceramics electro-optic Q-switching output coupler. *Applied Physics Letters*, v. 77, n. 5, p. 615-617, 2000.

67- De Camargo, A. S. S., Nunes, L. A. O., Santos, I. A., Garcia, D., Eiras, J. A., 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.

68- De Camargo, A. S. S., Botero, E. R., Andreetta, E. R. M., Garcia, D., Eiras, J. A., Nunes, A. O., 2.8 and 1.55 μm emission from diode-pumped Er^{3+} -doped and Yb^{3+} -co-doped lead lanthanum zirconate titanate transparent ferroelectric ceramic. *Applied Physics Letters*, v. 86, p. 241112, 2005.

69- De Camargo, A. S. S., Botero, E. R., Garcia, D., Eiras, J. A., Nunes, L. A. O., Nd^{3+} -doped lead lanthanum zirconate titanate transparent ferroelectric ceramic as a laser material: Energy transfer and stimulated emission. *Applied Physics Letters*, v. 86, p. 152905, 2005.

70- De Camargo, A. S. S., Nunes, L. A. O., Botero, E. R., Garcia, D., Eiras, J. A., Spectroscopy and energy transfer characteristics of PLZT: Tm^{3+} transparent ceramics. *Chemical Physics Letters*, v. 410, p. 156-159, 2005.

71- Li, B., Chen, X., Jiang, H., Zheng, Z., Wang, A., Ming, H., Radiative properties of transparent PLZT doped with Tm^{3+} for active electro-optical applications. *Chinese journal of chemical physics*, v. 20, p. 145-148, 2007.

72- De Camargo, A. S. S., Botero, E. R., Nunes, L. A. O., Lente, M. H., Santos, I. A., Andreetta, E. R. M., Garcia, D., Eiras, J. A., Materiais Cerâmicos ferroelétricos como hospedeiros para íons laser ativos: características estruturais, microestruturais e espectroscópicas. *Cerâmica*, v. 50, p. 368-377, 2004.

73- Park, H. B., Park, C. Y., Hong, Y.-S., Kim, K., Kim, S.-J., Structural and Dielectric Properties of PLZT Ceramics Modified with Lanthanide ions. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 82, n. 1, p. 94-102, 1999.

74- Pdungsap, L., Boonyeun. S., Winotai, P., Udomkan, N., Limsuwan, P., Effects of Gd^{3+} doping in structural and dielectric properties of PZT ($\text{Zr}:\text{Ti}=52/48$) piezoceramics. *European Physics Journal*, v. 48, p. 367-372, 2005.

75- Zhang, Y., Zeng, X., He, X. Y., Ding, A. L., Yin, Q. R., The microstructure and properties of dysprosium ions doped PLZT ceramics. *Integrated Ferroelectrics*, p. 78215, 2006.

76- Pauling, L., The principles determining the structure of complex ionic

crystals. *Journal of the American Chemical Society*, v. 51, p. 1010-1026, 1929.

77- Smallman, R. E., Bishop, R. J., *Modern Physical Metallurgy & Materials Engineering*, 6 ed. ition, Butterworth-Heinemann, Oxford, p. 23 1999

78- Nagata, K., Furuno, M., Properties of electrooptic (Pb,La)(Zr,Ti)O₃ ceramics fabricated by partial coprecipitation method. *Japanese Journal of Applied Physics*, v. 31, n. 9B, p. 3201-3204, 1992.

79- Mir, M. De Paula, C. C. Garcia, D. Kiminami, R. H. G. A., Eiras, J. A., Mascrenhas, Y. P., Microstructural characterization using the Rietveld method in lead lanthanum titanate ceramics system produced by combustion synthesis. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 27, p. 3719-3721 , 2007.

80- Abe, Y., Kakegawa, K., Ushijima, H., Watanabe, Y., Sasaki, Y., Fabrication of optically transparent lead lanthanum zirconate titanate ((Pb,La)(Zr,Ti)O₃) ceramics by three-stage-atmosphere-sintering technique. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 85, n. 2, p. 473-475, 2002.

81- Choi, I J. J., Ryu. J., Hyoun, E., Microstructural evolution of transparent PLZT ceramics sinterd in air and oxygen atmospheres. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 84, n. 7, p. 1465-1469, 2001.

82- Santos, I. A., Zanin, A. L., Lente, M. H., Assis, S. B., Favaretto, R., Garcia, D., Eiras, J. A., Cerâmicas ferroelétricas transparentes de PLZT e PLMN-PT. *Cerâmica*, v. 49, p. 92-98, 2003.

83- Lin, I. J., Niedzewids, S., Kinetics of the Massicot-litharge transformation during comminution. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 56, p. 62-64, 1973.

84- Heald, E. F., Kinetics and machanism of the anatase/rutile transformation, as catalized by ferric oxide and reduction conditions. *American Mineralogist*, v. 57, p. 10-23, 1972.

85- Garcia, D., Síntese e caracterização de cerâmicas ferroeletricas transparentes do sistema (Pb,La)(Zr,Ti)O₃. São Carlos: USP-São Carlos, v. Tese de Doutorado, 1995.

86- Mohr, D., Camargo, A. S. S., Schneider, J. F., Querioz, T. B., Eckert, H., Botero, E. R., Garcia, D., Eiras, J. A., Solid state NMR as a new approach for the structural characterization of rare-earth doped lead lanthanum zirconate titanate laser ceramics, *Solid State Sciences*, 10, p. 1401-1407, 2008

87- German, R. M., *Sintering Theory and Practice*. New York: John Willey Professional, 1996.

- 88- Snow, G. S., Improvements in atmosphere sintering of transparent PLZT ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 56, n. 9, p. 479-480, 1973.
- 89- Fernandez, J. F., Moure, C., Villegas, M., Duran, P., Kosec, M., Drazic, G., Compositional Fluctuations and Properties of Fine-Grained Acceptor-Doped PZT Ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 18, p. 1695-1705, 1998.
- 90- Fayad, W., Thompson, C. V., Frost, H. J., Steady-state Grain Size Distributions Resulting from Grain Growth in Two Dimensions. *Scripta Materialia*, v. 40, p. 1199-1204, 1999.
- 91- Larson, A. C., Dreele, R. B., General Structure Analysis System (GSAS). Los Alamos National Laboratory. Los Alamos, p. 86-748. 1994.
- 92- Patterson, A. L., The Scherrer formula for X ray particle size determination. *Physical Review*, v. 56, p. 978-982, 1939.
- 93- Von-Hippel, A., Dielectric Materials and Applications. Cambridge: Cambridge Technology Press of MIT, 1995.
- 94- Sawyer, C. B., Tower, C. H., Rochelle salts as a dielectric. *Physical Review*, v. 35, p. 269-273, 1930.
- 95- Nussenzveig, M., Curso de Física Básica 4: Ótica, Relatividade e Física Quântica. [S.l.]: Edgard Blücher, 1998.
- 96- Uchino, K., Electro-optic ceramics and their display applications. *Ceramics International*, 21, 309-315, 1995.
- 97- Povoá, J. M., Garcia, D., Eiras, J. A., Determinação dos coeficientes eletro-óticos em cerâmicas ferroelétricas transparentes- teoria. *Cerâmica*, v. 42, 1996.
- 98- Günter, P., Electro-optical properties of KNbO₃. *Optics Communication*, v. 11, n. 3, 1974.
- 99- Yamamoto, J. K., A thesis in Solid State Science- Growth and Characterization of ferroelectric single crystals fibers produced by laser-heated pedestal growth technique. State College, 1990.
- 100- Holshouser, D. F., Forrster, H. V., Chark, G. L., Microwave modulation of light using the Kerr effect. *J. Opt. Soc. Am.*, v. 51, 1961.
- 101- "Handbook of Chemistry and Physics" – CRC Press, Inc., 68th edition, 1987-1988

- 102- Cullity, B. D., Sotck, S. R., Elements of X-Ray Diffraction. Addison Wesley, 1967.
- 103- Parashar, S. K., Choudhary, R. N. P., Murty, R. B., Ferroelectric phase transition in $\text{Pb}_{0.92}\text{Gd}_{0.08}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})_{0.98}\text{O}_3$ nanoceramic synthesized by high-energy ball milling. Journal of Applied Physics, v. 94, p. 6091.
- 104- Jyomura S., Matsuyama, I. Toda, G., Anomalous Grain Growth in PLZT ceramics. Communications of the American Ceramic Society, v. 64, n. 3, p. C55, 1981.
- 105- Yoskosuka, M. . Marutake, M. Properties of tetragonal PLZT with reference to its diffuse phase transition. Japanese Journal of Applied Physics, v. 25, p. 981-992, 1986.
- 106- Lente, M. H., Eiras, J. A., Interrelationship between self-heating and ferroelectric properties in PZT. Journal of Physics Condensed Mater, v. 12, p. 5939-5950, 2000.
- 107- Vodopivec, B., Kuntjak, Z. Holk, H. Kosec, M., Ferroelectric behavior in 5/65/35 hot-pressed PLZT ceramics. Journal of the European Ceramic Society, v. 27, p. 1093-1096, 2007.
- 108- Marsi, M. E., Farhi, R., Dellis, J. L., Glinchuck, M. D., Seguin, L., Viehland, D., Ferroelectric and glassy states in La-modified lead zirconate titanate ceramics: A general picture. Journal of Applied Physics, v. 3, n. 10, p. 5371-5380, 1998.
- 109- Yamamoto, T., Igarashi, H., Okazaki, K., Dielectric, electromechanical, optical and mechanical properties of lanthanum modified lead titanate ceramics. Journal of the American Ceramic Society, v. 66, n. 5, p. 363-366, 1983.
- 110- Rave, J., Relations between Curie temperature and chemical bond in octahedral monodimensional ferroelectrics. Phasetransition, v. 33, p. 53-64, 1981.
- 111- Zhang, N, Li, L., Gui, Z., Frequency dependence of ferroelectric fatigue in PLZT ceramics. Journal of the European Ceramic Society, v. 21, p. 677-681, 2001.
- 112- Lente, M. H., Caracterização de reorientação de domínios ferroelétricos em cerâmicas a base de PZT. São Carlos: Univerisidade Federal de São Carlos, 2001.
- 113- Guo, R., A thesis in a solid state science: Ferroelectric properties of lead barium niobate compositions ner the mofphotropic phase boundary. [S.I.]: The

Pennsylvania State University, 1990.

114- Milton, F. P., Caracterização eletro-ótica em cerâmicas ferroelétricas transparentes (CFT`s) de PLZT: TR (TR = Nd, Ho, Er, Tm e Yb). São Carlos: UFSCar, 2009.

Anexo A- Detalhamento dos programas utilizados para as técnicas de caracterização eletro-ótica

Para este trabalho, foi realizada a implementação da técnica de caracterização eletro-ótica dinâmica (Método Senarmont) e a automatização de ambos os métodos de caracterização eletro-ótica (dinâmico e estático). A automatização dos experimentos foi realizada na plataforma HP-VEE (versão 5), e as linhas de comando (rotinas) dos programas desenvolvidos são apresentadas a seguir:

(a) Método estático:

a1) Rotinas utilizadas para a aquisição dos dados pelo osciloscópio:

```
Osciloscopio1(@707)
Plug&play Driver: HP54645A
VISA address: GPIB0::7::INSTR
Timeout (sec): 5.000000
Byte ordering: MSB
```

M: Main

```
Device Type          : Main
Context is secured   : off
Trig mode            : Degrees
Popup Panel Title Text : Untitled
Show Popup Panel Title : on
Show Popup Panel Border : on
Popup Moveable       : on
Popup Panel Title Text Color : Object Title Text
Popup Panel Title Background Color : Object Title
Popup Panel Title Text Font : Object Title Text
Delete Globals at Prerun : off
```

M.2: Main/Sinais do Canal 1 e Canal 2

```
Device Type          : X vs Y Plot
Input pin 1          : XData (Any, Any)
Input pin 2          : Canal 1 (Any, Any)
Input pin 3          : Canal 2 (Any, Any)
Clear At Prerun     : on
```

Clear at Activate : on
 Variable Name :
 Marker 1 Domain Value : 0
 Marker 1 Range Value : 0
 Marker 2 Domain Value : 0
 Marker 2 Range Value : 0
 Delta Marker Domain Value: 0
 Delta Marker Range Value : 0

a2) Rotinas para o cálculo do campo elétrico aplicado na amostra:

M.3: Main/Calculo do Campo (V/cm)

Device Type : Formula
 Input pin 1 : CH1 (Any, Any)
 Input pin 2 : Espessura (Any, Any)
 Output pin 1 : Result
 Formula : CH1/espessura

a3) Rotinas para gerar o gráfico da medida:

M.4: Main/Grafico

Device Type : X vs Y Plot
 Input pin 1 : XData (Any, Any)
 Input pin 2 : (Any, Any)
 Clear At Prerun : on
 Clear at Activate : on
 Variable Name :
 Marker 1 Domain Value : 0
 Marker 1 Range Value : 0
 Marker 2 Domain Value : 0
 Marker 2 Range Value : 0
 Delta Marker Domain Value: 0
 Delta Marker Range Value : 0

a4) Rotinas do contador de número de ciclos de medida:

M.5: Main/Contador

Device Type : Counter
 Input pin 1 : Data (Any, Any)
 Output pin 1 : Count
 Clear At Prerun : on
 Clear at Activate : on

M.6: Main/To String

Device Type : To String
 Input pin 1 : A (Any, Any)
 Output pin 1 : result
 Transactions : WRITE TEXT a, ".M" EOL

M.7: Main/Formula

Device Type : Formula
 Input pin 1 : A (Any, Any)
 Input pin 2 : B (Any, Any)
 Output pin 1 : Result
 Formula : A + B

M.8: Main/Último Arquivo

Device Type : AlphaNumeric
 Input pin 1 : Data (Any, Any)
 Clear At Prerun : on
 Clear at Activate : on
 Indices Enabled : on

M.9: Main/N. de aquisições

Device Type : For Count
 Output pin 1 : Count
 Count : 100

M.10: Main/Intervalo entre Aquisições (s)

Device Type : Delay
 Output pin 1 : Done
 Delay : 1002

a5) Rotinas para gerar o arquivo de saída de dados:

M.11: Main/To/From Osciloscópio1

Device Type : VXIplug&play
 Output pin 1 : W_TimeCH1
 Output pin 2 : W_VoltCH1
 Output pin 3 : W_VoltCH2
 Output pin 4 : W_TimeCH2
 Transactions :
 1. hp54645a_waveformArray_Q(instrHandle, hp54645a_ANG_CHAN_TWO, hp54645a_WAV_POINTS_2000, W_TimeCH2, W_VoltCH2)
 2. hp54645a_waveformArray_Q(instrHandle, hp54645a_ANG_CHAN_ONE, hp54645a_WAV_POINTS_2000, W_TimeCH1, W_VoltCH1)
 3. hp54645a_digitize(instrHandle, hp54645a_CHAN_BOTH)
 4. hp54645a_run(instrHandle)

M.12: Main/Colocar o Nome do Arquivo

Device Type : To File
 Input pin 1 : tempo (Any, Any)
 Input pin 2 : polarizacao (Any, Any)
 Input pin 3 : campo (Any, Any)
 Input pin 4 : File Name (Text, Scalar)
 Transactions :
 1. WRITE TEXT "t=[" EOL
 2. WRITE TEXT tempo EOL
 3. WRITE TEXT "];" EOL
 4. WRITE TEXT "p=[" EOL
 5. WRITE TEXT polarizacao EOL
 6. WRITE TEXT "];" EOL
 7. WRITE TEXT "c=[" EOL
 8. WRITE TEXT campo EOL
 9. WRITE TEXT "];" EOL
 From : ho96.M
 Clear at PreRun & Open : yes

M.13: Main/Arquivo de Dados

Device Type : Text Input
 Output pin 1 : Value
 Output pin 2 : Cancel
 Dialog Auto Timeout : off
 Dialog Timeout : 60
 Dialog Popup Title : Arquivo
 Dialog Show Popup Title : on
 Dialog Popup Position : (200,200)
 Prompt/Label : Entre o nome do Arquivo
 Default Value :
 Value Constraint : strLen(value)>0
 Error Message : You must enter text.
 Password masking : off
 OK Label : OK
 Cancel Label : Cancel
 Displayed Characters : 20
 Error Msg Popup Position : (200,200)

(b) Método dinâmico:

b1) Rotinas dos equipamentos:

Gerador(@730)
 Panel Driver: hp33120a.cid

gerador de funções

```

Timeout (sec): 5.000000
Byte ordering: MSB
newDevice(hp34401a@712)      multímetro
Panel Driver: hp34401a.cid
Timeout (sec): 5.000000
Byte ordering: MSB
newDevice2(hp34401a@715)    multímetro
Panel Driver: hp34401a.cid
Timeout (sec): 5.000000
Byte ordering: MSB
newInstrument3(hp33120a@710) controlador do temperatura
Panel Driver: hp33120a.cid
Timeout (sec): 5.000000
Byte ordering: MSB
newInstrument4(@723)        lock-in
Timeout (sec): 5.000000
Byte ordering: MSB

```

b2) Rotinas das condições de medidas e parâmetros para o cálculo da birrefringência de do campo elétrico:

M.1: Main/Tempo de espera para cada medida (s)

```

Device Type      : Delay
Output pin 1    : Done
Delay           : 0

```

M.2: Main/Subida

```

Device Type      : X vs Y Plot
Input pin 1     : XData (Any, Any)
Input pin 2     : (Any, Any)
Name            :
ClearAtPrerun   : on
ClearAtActivate : on

```

M.3: Main/Arquivos de Subida

```

Device Type      : To File
Input pin 1     : A (Any, Any)
Input pin 2     : B (Any, Any)
Input pin 3     : File Name (Text, Scalar)
Transactions    : WRITE TEXT b, " ,", a EOL
From            : NdQuad250.dat
Clear at PreRun & Open : yes

```

M.4: Main/Distancia entre eletrodos (m)

```

Device Type      : Constant
Output pin 1     : Real

```

Wait For Input : off
 AutoExecute : off
 InitializeAtPrerun : off
 InitializeAtActivate : off
 InitialValue : 0
 EnableStepping : off
 DetentSize : 1
 DataShape : Scalar
 ArraySize : 10
 ArraySizeFixed : off
 ShowArrayIndices : on
 Real Value : 0.00269

M.5: Main/Caminho ótico (m)

Device Type : Constant
 Output pin 1 : Real
 Wait For Input : off
 AutoExecute : off
 InitializeAtPrerun : off
 InitializeAtActivate : off
 InitialValue : 0
 EnableStepping : off
 DetentSize : 1
 DataShape : Scalar
 ArraySize : 10
 ArraySizeFixed : off
 ShowArrayIndices : on
 Real Value : 0.0005600000000000001

M.6: Main/Intensidade de Operacao (V)

Device Type : Constant
 Output pin 1 : Real
 Wait For Input : off
 AutoExecute : off
 InitializeAtPrerun : off
 InitializeAtActivate : off
 InitialValue : 0
 EnableStepping : off
 DetentSize : 1
 DataShape : Scalar
 ArraySize : 10
 ArraySizeFixed : off
 ShowArrayIndices : on
 Real Value : 0.06725

M.7: Main/Comprimento de Onda (m)

Device Type : Constant
 Output pin 1 : Real

Wait For Input : off
 AutoExecute : off
 InitializeAtPrerun : off
 InitializeAtActivate : off
 InitialValue : 0
 EnableStepping : off
 DetentSize : 1
 DataShape : Scalar
 ArraySize : 10
 ArraySizeFixed : off
 ShowArrayIndices : on
 Real Value : 6.7E-007

M.8: Main/Fator de Conversao da Fonte

Device Type : Constant
 Output pin 1 : Real
 Wait For Input : off
 AutoExecute : off
 InitializeAtPrerun : off
 InitializeAtActivate : off
 InitialValue : 0
 EnableStepping : off
 DetentSize : 1
 DataShape : Scalar
 ArraySize : 10
 ArraySizeFixed : off
 ShowArrayIndices : on
 Real Value : 100

M.9: Main/Calculo do Campo de subida (V/m)

Device Type : Formula
 Input pin 1 : A (Any, Any)
 Input pin 2 : Espessura (Any, Any)
 Input pin 3 : Fonte (Any, Any)
 Output pin 1 : Result
 Formula : $((A)*Fonte)/(Espessura)$

M.10: Main/Calculo da birrefringência de Subida

Device Type : Formula
 Input pin 1 : B (Any, Any)
 Input pin 2 : CompOnda (Any, Any)
 Input pin 3 : IntOperacao (Any, Any)
 Input pin 4 : CaminhoOtico (Any, Any)
 Output pin 1 : Result
 Formula :
 1. $((B)*1.41*CompOnda)/(IntOperacao*4*3.1415*Caminhootico)$

b3) Rotinas das condições de medida:

M.10: Main/Tempo de espera para cada medida (s)

Device Type : Delay
 Output pin 1 : Done
 Delay : 2

M.11: Main/To String

Device Type : To String
 Input pin 1 : A (Any, Any)
 Output pin 1 : result
 Transactions : WRITE TEXT a, ".dat" EOL

M.12: Main/a + b

Device Type : Formula
 Input pin 1 : A (Any, Any)
 Input pin 2 : B (Any, Any)
 Output pin 1 : Result
 Formula : A+B

M.13: Main/Text Input

Device Type : Text Input
 Output pin 1 : Value
 Output pin 2 : Cancel
 PopupTimeoutEnabled : off
 PopupTimeout : 60
 PopupTitle : Text Input
 PopupShowTitleBar : on
 PopupPosition : (101,85)
 Prompt/Label : Entre com o nome do Arquivo (Temperatura)
 Default Value :
 Value Constraint : strLen(value)>0
 Error Message : You must enter text.
 PopupPasswordMasking : off
 PopupOKLabel : OK
 PopupCancelLabel : Cancel
 PopupMaxDisplayedCharacters: 20
 Error Msg Popup Position : (200,200)
 PopupTitleBackColor : Dialog Box Title Bar
 PopupTitleForeColor : Dialog Box Title Bar Text
 PopupPromptTextForeColor : Dialog Box Text
 PopupTitleFont : Dialog Box Title Bar Text
 PopupPromptFont : Dialog Box Text
 PopupButtonFont : Dialog Box Text

M.14: Main/AlphaNumeric

Device Type : AlphaNumeric
 Input pin 1 : Data (Any, Any)

ClearAtPrerun : on
 ClearAtActivate : on
 ShowArrayIndices : on

M.15: Main/AlphaNumeric

Device Type : AlphaNumeric
 Input pin 1 : Data (Any, Any)
 ClearAtPrerun : on
 ClearAtActivate : on
 ShowArrayIndices : on

M.16: Main/AlphaNumeric

Device Type : AlphaNumeric
 Input pin 1 : Data (Any, Any)
 ClearAtPrerun : on
 ClearAtActivate : on
 ShowArrayIndices : on

M.17: Main/totSize(x)

Device Type : Formula
 Input pin 1 : x (Any, Any)
 Output pin 1 : Result
 Formula : totSize(x)

M.18: Main/Formula

Device Type : Formula
 Input pin 1 : A (Any, Any)
 Input pin 2 : B (Any, Any)
 Output pin 1 : A1
 Formula :
 1. $A1=A[B]$;
 2.

M.19: Main/INICIO

Device Type : Constant
 Input pin 1 : Disable Editing (Any, Any)
 Output pin 1 : Real
 Wait For Input : off
 AutoExecute : off
 InitializeAtPrerun : off
 InitializeAtActivate : off
 InitialValue : 0
 EnableStepping : off
 DetentSize : 1
 DataShape : Array1d
 ArraySize : 9
 ArraySizeFixed : off
 ShowArrayIndices : on

Real Value : <Arrays not printed>

M.20: Main/INICIO

Device Type : Constant
 Input pin 1 : Disable Editing (Any, Any)
 Output pin 1 : Real
 Wait For Input : off
 AutoExecute : off
 InitializeAtPrerun : off
 InitializeAtActivate : off
 InitialValue : 0
 EnableStepping : off
 DetentSize : 1
 DataShape : Array1d
 ArraySize : 40
 ArraySizeFixed : off
 ShowArrayIndices : on
 Real Value : <Arrays not printed>

M.21: Main/Formula

Device Type : Formula
 Input pin 1 : A (Any, Any)
 Input pin 2 : B (Any, Any)
 Output pin 1 : A1
 Formula :
 1. A1=A[B];
 2.

M.22: Main/totSize(x)

Device Type : Formula
 Input pin 1 : x (Any, Any)
 Output pin 1 : Result
 Formula : totSize(x)

M.23: Main/For Count

Device Type : For Count
 Input pin 1 : Count (Int32, Scalar)
 Output pin 1 : Count
 Count : 40

M.24: Main/For Count

Device Type : For Count
 Input pin 1 : Count (Int32, Scalar)
 Output pin 1 : Count
 Count : 9

M.25: Main/Gerado de Funções Subida

Device Type : State Driver

Input pin 1 : AMPLITUDE (Real, Scalar)
 Input pin 2 : FREQUENCY (Real, Scalar)
 Output pin 1 : amp
 Output pin 2 : FREQUENCY

M.26: Main/AlphaNumeric

Device Type : AlphaNumeric
 Input pin 1 : Data (Any, Any)
 ClearAtPrerun : on
 ClearAtActivate : on
 ShowArrayIndices : on

M.27: Main/newInstrument (hp34401a @ 712)

Device Type : Direct I/O
 Output pin 1 : X
 Transactions :
 1. WRITE TEXT "read?" EOL
 2. READ TEXT x REAL64

M.28: Main/newInstrument4 (@ 723)

Device Type : Direct I/O
 Output pin 1 : X
 Transactions :
 1. WRITE TEXT "q1" EOL
 2. READ TEXT x REAL64

M.29: Main/If/Then/Else

Device Type : If/Then/Else
 Input pin 1 : A (Any, Any)
 Output pin 1 : Then
 Output pin 2 : Else
 If/Else cases : A==0.100

M.30: Main/Tempo de espera para cada medida (s)

Device Type : Delay
 Output pin 1 : Done
 Delay : 10

M.31: Main/Tempo de espera para cada medida (s)

Device Type : Delay
 Output pin 1 : Done
 Delay :

b4) Rotinas para gerar o gráfico da medida:

M.32: Main/Grafico

Device Type : X vs Y Plot

Input pin 1 : XData (Any, Any)
 Input pin 2 : (Any, Any)
 Clear At Prerun : on
 Clear at Activate : on
 Variable Name :
 Marker 1 Domain Value : 0
 Marker 1 Range Value : 0
 Marker 2 Domain Value : 0
 Marker 2 Range Value : 0
 Delta Marker Domain Value: 0
 Delta Marker Range Value : 0

b5) Rotinas para gerar o arquivo de saída de dados:

M.33: Main/To/From Osciloscópio1

Device Type : VXIplug&play
 Output pin 1 : W_TimeCH1
 Output pin 2 : W_VoltCH1
 Output pin 3 : W_VoltCH2
 Output pin 4 : W_TimeCH2
 Transactions :

1. hp54645a_waveformArray_Q(instrHandle, hp54645a_ANG_CHAN_TWO, hp54645a_WAV_POINTS_2000, W_TimeCH2, W_VoltCH2)
2. hp54645a_waveformArray_Q(instrHandle, hp54645a_ANG_CHAN_ONE, hp54645a_WAV_POINTS_2000, W_TimeCH1, W_VoltCH1)
3. hp54645a_digitize(instrHandle, hp54645a_CHAN_BOTH)
4. hp54645a_run(instrHandle)

M.34: Main/Colocar o Nome do Arquivo

Device Type : To File
 Input pin 1 : tempo (Any, Any)
 Input pin 2 : polarizacao (Any, Any)
 Input pin 3 : campo (Any, Any)
 Input pin 4 : File Name (Text, Scalar)
 Transactions :

1. WRITE TEXT "t=[" EOL
2. WRITE TEXT tempo EOL
3. WRITE TEXT "];" EOL
4. WRITE TEXT "p=[" EOL
5. WRITE TEXT polarizacao EOL
6. WRITE TEXT "];" EOL
7. WRITE TEXT "c=[" EOL
8. WRITE TEXT campo EOL
9. WRITE TEXT "];" EOL

From : ho96.M

Clear at PreRun & Open : yes

M.35: Main/Arquivo de Dados

Device Type : Text Input
Output pin 1 : Value
Output pin 2 : Cancel
Dialog Auto Timeout : off
Dialog Timeout : 60
Dialog Popup Title : Arquivo
Dialog Show Popup Title : on
Dialog Popup Position : (200,200)
Prompt/Label : Entre o nome do Arquivo
Default Value :
Value Constraint : strlen(value)>0
Error Message : You must enter text.
Password masking : off
OK Label : OK
Cancel Label : Cancel
Displayed Characters : 20
Error Msg Popup Position : (200,200)