

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Flávio Paulo Milton

Caracterização ótica não-linear em cerâmicas
ferroelétricas transparentes (CFT's) de PLZT:TR
(TR = nd, Ho, Er, Tm e Yb)

UFSCar – São Carlos

Outubro/2009

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Flávio Paulo Milton

**Caracterização ótica não-linear em cerâmicas
ferroelétricas transparentes (CFT's) de PLZT:TR
(TR = nd, Ho, Er, Tm e Yb)**

Dissertação para a obtenção do título de Mestre em Física submetida ao Programa de Pós Graduação em Física do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos.

Orientação: Profa. Dra. Ducinei Garcia

UFSCar – São Carlos

Outubro 2009

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

M662co Milton, Flávio Paulo.
Caracterização ótica não-linear em cerâmicas
ferroelétricas transparentes (CFT's) de PLZT : TR
(TR = nd, Ho, Er, Tm e Yb) / Flávio Paulo Milton. -- São
Carlos : UFSCar, 2013.
52 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São
Carlos, 2009.

1. Ferroelétricos. 2. Efeito eletro-óptico. 3. Perovskitas. 4.
Materiais relaxores. 5. Ótica não-linear. I. Título.

CDD: 537.2448 (20^a)

FLÁVIO PAULO MILTON

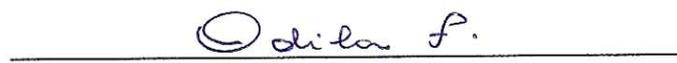
Dissertação de Mestrado submetida à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Física, da Universidade Federal de São Carlos, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Física.

Aprovado em: 02 de outubro de 2009

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dra. Ducinei Garcia (Orientador)
Universidade Federal de São Carlos – DF



Prof. Dra. Odila Florêncio
Universidade Federal de São Carlos – DF



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

Dedico este trabalho a todos aqueles que me apoiaram durante mais esta etapa de minha vida: pais, irmão, irmã, amigos e, em especial, a Tânia Mara da Silva por todo o apoio, carinho e dedicação durante os anos que passamos juntos.

AGRADECIMENTOS

À Tânia Mara da Silva, pelo apoio, carinho e dedicação durante todos os momentos de alegria e tristeza que passamos juntos desde que a conheci.

À professora Ducinei Garcia, pela orientação, formação acadêmica e, principalmente, pela amizade nos momentos de dificuldade.

Ao professor José Antônio Eiras, pelo apoio, pelas discussões e contribuições.

Aos técnicos Picon e Natália, pelo auxílio em manuseio e manutenção de equipamentos e pela amizade durante este projeto.

Ao Ériton Rodrigo Botero, pela implementação experimental, discussões teóricas, amizade e pelo completo apoio durante este projeto.

À Bárbara Maraston Fraygola, pela ajuda na automação da técnica experimental e pela amizade nos momentos difíceis.

Ao Fábio Luiz Zabotto, pelo apoio, amizade, discussões e ideias referentes a este trabalho e outros.

Ao Wagner Benício Bastos, pela amizade e auxílio na compreensão sobre o funcionamento de equipamentos.

Ao Dr. Evaristo Alexandre Falcão, pela colaboração e construção do sistema de aquecimento utilizado neste trabalho.

Ao amigos Enrique René Pérez Delfin e William Junior do Nascimento, pela amizade e discussões ao longo deste trabalho.

Aos amigos e colegas Fernando Andrés L. Badillo, Nicolau Silva de Souza, Javier Andrés Munõz Chaves e Otávio Fabris Gamma, pelas discussões, amizade e momentos divertidos durante todo o tempo deste projeto.

À Érika Regina M. Andreeta, pela amizade e discussões realizadas durante todos os anos em que a conheci.

Ao Rodrigo Bísvaro Nogueira, pela amizade, companheirismo e apoio nos momentos difíceis e discussões gerais durante todos os anos em que nos conhecemos.

À minha irmã e meu irmão, Fausto Daniel Milton e Flora Aparecida Milton, pela amizade e ajuda durante toda a minha vida.

Aos meus pais, Daniel Milton e Altelina Cordeiro, pelo apoio, dedicação e princípios que me tornaram o que sou.

A todos aqueles, amigos e professores, que direta ou indiretamente contribuíram para as realizações conquistadas em minha vida.

Finalmente, a CAPES, pelo apoio financeiro.

RESUMO

Entre os sistemas ferroelétricos, o sistema titanato zirconato de chumbo modificado com lantânio (PLZT) é um dos mais amplamente utilizados em dispositivos eletrônicos, dada sua versatilidade em aplicações e relação de custo quando comparado aos materiais monocristalinos utilizados nessa mesma área. Quando preparado pelo devido método de síntese, apresenta excelentes propriedades óticas (altos valores de transmissão ótica) desde a região do visível ao infravermelho próximo, possibilitando uma adequada caracterização de suas propriedades óticas e eletro-óticas. Recentemente, a partir do final da década de 90, foi verificada sua alta potencialidade como matriz hospedeira para íons fotoluminescentes, como os da família dos lantanídeos (ou terras-raras). A possibilidade do uso conjunto das propriedades eletro-óticas (dado seu caráter ferroelétrico) e de suas propriedades luminescentes (devido à incorporação de dopantes laser-ativos) aumentou ainda mais a possibilidade de aplicação desses materiais. Desse modo, a caracterização eletro-ótica das cerâmicas de PLZT dopado torna-se indispensável, além de sua caracterização fotônica.

Sendo assim, neste trabalho foi instrumentado um sistema de caracterização eletro-ótica, utilizando o método do compensador Senarmont, também conhecido como método dinâmico, para determinar os valores da birrefringência induzida (devido ao efeito eletro-ótico quadrático, Kerr) e a permanente (devido ao efeito eletro-ótico linear, Pockels) em função da temperatura, comprimento de onda e frequência do campo elétrico de prova para composições cerâmicas de PLZT na razão La/Zr/Ti=9/65/35, dopadas com os óxidos terras-raras Nd_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 , Tm_2O_3 e Yb_2O_3 , na quantidade de 1,0% em peso.

Os resultados mostraram que há uma relação entre as propriedades eletro-óticas encontradas (seja na forma de valores dos coeficientes eletro-óticos, ou na variação da birrefringência) com as propriedades dielétricas, ferroelétricas e estruturais (já observadas em outros trabalhos do grupo de pesquisa no qual esta dissertação foi realizada) das cerâmicas que, por sua vez, foram relacionadas com o tipo de ocupação e de defeitos gerados devido à incorporação dos dopantes. Além disso, foi possível observar que para uma mesma composição pode ocorrer a presença dos dois tipos de efeitos eletro-óticos - Kerr e Pockels - com proporções distintas em função do tipo de dopante. Através desse método, para esse conjunto de amostras, também foi possível identificar dois tipos distintos de variações da birrefringência em função

do campo elétrico para um mesmo efeito eletro-ótico (Kerr, ou Pockels), que também puderam ser associados com o tipo de ocupação dos dopantes.

Em se tratando das caracterizações eletro-óticas em função da variável frequência, foi observada uma concordância com os resultados da caracterização ferroelétrica, realizada em outros trabalhos no GCFErr, sendo evidenciada a redução das propriedades eletro-óticas com o aumento da frequência, em que se observou a ocorrência de anomalias na resposta Pockels com influência direta na resposta Kerr. A caracterização como uma função do comprimento de onda mostrou a ocorrência de dois tipos de comportamentos, dependendo do íon dopante utilizado, sendo um deles a redução dos valores da birrefringência com o aumento do comprimento de onda (caso das amostras pura e dopadas com os íons neodímio (Nd) e itérbio (Yb)), havendo certa tendência ao comportamento previsto em literatura, no entanto, no segundo caso foi constatado o aumento irregular da birrefringência com o aumento do comprimento de onda (caso das amostras dopadas com os íons holmio (Ho), érbio (Er) e túlio (Tm), não havendo relação com os modelos teóricos adotados. Quanto à caracterização em função da temperatura, esta foi realizada em um range de que compreendeu as temperaturas características de sistemas relaxores (de freezing ($T_{F(\epsilon)}$), máxima permissividade dielétrica ($T_{M(\epsilon)}$) e Burns ($T_{B(\epsilon)}$)), exceto para a amostra dopada com o íon neodímio, cuja $T_{F(\epsilon)}$ estava abaixo do intervalo considerado. Através da curva de birrefringência (Δn) em função da temperatura foi possível determinar a temperatura de máxima birrefringência para cada uma das amostras, correlacionado-as entre si. Através da curva de $(d\Delta n/dt)$ vs. T , foi possível constatar uma relação entre as máximas variações, positiva e negativa, da birrefringência com as temperaturas características T_F e T_B .

Palavras-chave: Propriedades Dielétricas. Propriedades Ferroeletricas. Efeito Eletro-ótico. Perovskitas. PLZT. Materiais Relaxores. Birrefringência. Efeito Kerr. Efeito Pockels. Óptica não-linear.

ABSTRACT

Lead titanate zirconate modified with lanthanum, or PLZT, is one of the most ferroelectric compounds utilized in electronic devices, due to its versatility and low production costs in comparison with single-crystalline materials. When adequately prepared, this system presents good optical (high optical transmission) properties, in the visible and near infrared range, and can be electro-optically characterized. Recently, in the end of 90's, it was verified its high potential as host of photoluminescent ions, as the lanthanide (rare-earth) family. The possibility to use its electro-optic properties (due to its ferroelectric characteristics) and its photoluminescent properties (achieved by the doping process) together, enlarges the range of application of this system. In this way, the electro-optical characterization of doped PLZT ceramics becomes essential, besides the photonic characterization.

In this work, the Senarmont compensator method for electro-optical characterization, or dynamic method, was instrumented, and the values of the induced (due to the quadratic electro-optic effect, Kerr) and permanent (due to the linear electro-optic effect, Pockels) birefringence were determined as a function of the temperature, wave-length and electric-field frequency, of the rare-earth (Nd_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 , Tm_2O_3 e Yb_2O_3) doped PLZT, with La/Zr/Ti=9/65/35, ceramics.

The results shown a relationship between of the electro-optic (electro-optic coefficients, or birefringence values) and the dielectric, ferroelectric and structural properties (studied in others works) of the ceramics, that were related with the site occupancy and the structural defects due to the aliovalent dopant. It also can be identified two distinct birefringence dependence as a function of the electric field, for the same electro-optic effect (Kerr, or Pockels), identified as a function of the doping process.

In the case of electro-optical characterizations in function of the variable frequency, was observed an agreement with the characterization ferroelectric results made in other works in GCFerr, being evidenced the reduction of electro-optical properties with increasing frequency, where if it observed the occurrence of anomalies in the Pockels response with direct influence on the response Kerr. The characterization as a function of wavelength showed the occurrence of two types of behavior depending on the dopant ion used, being one of them the reduction of the values of birefringence with increasing wavelength (the samples pure and doped ions neodymium (Nd) and ytterbium (Yb)), with a tendency to expected behavior in the literature,

however, in the second was seen irregular increase birefringence with increase wavelength (for samples doped with ions holmio (Ho), erbium (Er) and thulium (Tm), not existing relation with to the theoretical models adopted. In relation the characterization as a function of temperature, this was carried through in a temperature interval that understood the characteristic temperatures of systems relaxores (freezing temperature (T_F), the maximum dielectric permittivity ($T_M(\epsilon)$) and Burns (T_B)), except for the sample doped with neodymium ions, whose freezing temperature is below interval worked. By the curve of birefringence (Δn) as a function of temperature was possible to determine the temperature of maximum birefringence for each of the samples, correlated them with each other. Through the curve ($d \Delta n / dt$) vs. T was possible to identify a relationship between the maximum variations, positive and negative birefringence with the temperature characteristics T_F and T_B .

Keywords: Dielectric-Properties. Ferroelectric Properties. Electro-optic Effect. Perovskites. PLZT. Relaxors materials. Birefringence. Kerr Effect. Pockel's Effect. Non-linear optic.

Lista de Figuras

- Figura1- Curva característica de sistemas ferroelétricos, descrevendo a relação não-linear entre o campo elétrico externo aplicado (E) e a polarização (P). Os pontos E_C e P_R correspondem, respectivamente, ao campo coercitivo (valor do campo aplicado no qual a polarização do material se anula); e à polarização remanescente (polarização a campo zero)..... 4
- Figura2 – Representação, de caráter ilustrativo, da estrutura perovskita ideal com simetria cúbica ($T > T_C$)(2)..... 5
- Figura3 – Representação das estruturas perovskita com simetrias: (a) romboédrica, (b) ortorrômbica, (c) tetragonal em $T > T_{Ce}$ (d) monoclinica 6
- Figura4- Diagrama de fases do PLZT, à temperatura ambiente, indicando simetrias cristalinas, suas aplicações como dispositivos eletro-óticos e formação de fases mistas (região cruzada)..... 8
- Figura5 - Transmitância em função do comprimento de onda de cerâmica de PLZT com concentração La/Zr/Ti=9/65/35..... 9
- Figura 6 - Comportamento birrefringente observado segundo as variações dos índices de refração nos eixos principais (x, y e z). A presença de um campo elétrico externo altera os valores dos índices de refração em determinado eixo, produzindo uma deformação na indicatriz ótica..... 16
- Figura7 – (a) Cerâmicas de PLZT pura e dopada com íons terras-raras (neodímio, érbio, hólmio, túlio e itérbio) e (b) configuração geométrica e disposição dos eletrodos nas amostras utilizadas..... 18
- Figura8 - Ilustração da montagem experimental do método Senarmont para a caracterização do efeito eletro-ótico transversal. 20
- Figura9 - Intensidade de luz relativa em função da voltagem *bias* de um compensador Senarmont como o representado na Figura8 21
- Figura10 – Sistema de aquecimento para caracterização eletro-ótica em função da temperatura com vistas: (a) frontal; (b) traseira; e (c) lateral, construído no GCFerr..... 23
- Figura11- Ilustração, da montagem experimental de um compensador do tipo Senarmont, utilizado neste trabalho para a medida da variação da birrefringência em função do campo elétrico e temperatura.... 25
- Figura12 – Birrefringência, devido ao efeito Pockels, em função da amplitude do campo elétrico modulador ac de cerâmica de PLZT 9/65/35 sem dopante, para diferentes frequências. 27

Figura13 - Birrefringência, devido ao efeito Kerr, em função do campo elétrico modulador alternado (ac) de cerâmica de PLZT 9/65/35, para diferentes frequências..... 28

Figura14- Birrefringência devido ao efeito Pockels, em função da amplitude do campo elétrico modulador (ac), de cerâmicas de PLZT:TR, onde TR = (a) Nd,; (b) Ho; (c) Er; (d) Tm; e (e) Yb. 29

Figura15 - Birrefringência, devido ao efeito Kerr, em função do quadrado do campo elétrico modulador alternado (ac) de cerâmica de PLZT 9/65/35, para diferentes frequências, nas cerâmicas de PLZT 9/65/35 e PLZT:TR, onde TR = (a) Nd,; (b) Ho; (c) Er; (d) Tm; e (e) Yb. 30

Figura16- Coeficiente da variação da birrefringência com a amplitude do campo elétrico em função do número atômico do íon terra-rara dopante, em cerâmicas de PLZT 9/65/35. Os valores dos coeficientes foram obtidos a partir do ajuste linear dos pontos experimentais das curvas Δn versus campo elétrico (como da Figura 14, para 5 Hz), para cada frequência, no intervalo (a) $E \leq 0,3$ kV/cm e (b) $E \geq 0,3$ kV/cm. As linhas pontilhadas referem-se ao valor encontrado para os limites inferior (5Hz) e superior (250 Hz) do coeficiente para a cerâmica de PLZT 9/65/35 não dopada..... 32

Figura17 - Birrefringência quadrática (Kerr) e linear (Pockels) em função da amplitude do campo elétrico ($E < 0,3$ kV/cm) em cerâmicas de (a) PLZT 9/65/35 e PLZT:TR 9/65/35, onde TR = (b) Nd;(c) Ho; (d)Er; (e), Tm; e (f) Yb, nas frequências 5 Hz e 250 Hz. As setas indicam os sentidos de subidas e decidas do campo elétrico. 34

Figura18 - Birrefringência efetiva para os efeitos quadrático (Kerr) e linear (Pockels) em função do número atômico do dopante utilizado, em cerâmicas PLZT:TR, onde TR = Nd, Ho, Er, Tm e Yb. As linhas tracejadas e pontilhadas correspondem aos valores da birrefringência devido aos efeitos Kerr e Pockels, respectivamente para uma amostra pura. As linhas que unem os pontos experimentais são um guia para os olhos..... 35

Figura19- R_c/R_{max} em função da frequência ($E < 0,3$ kV/cm) de cerâmicas de PLZR:TR, onde TR = Nd, Ho, Er, Tm e Yb..... 36

Figura20 - Variação do coeficiente Kerr com a frequência ($\Delta(R_c/R_{Cmax})/\Delta f$) em função do número atômico do dopante utilizado das cerâmicas de PLZT 9/65/35 e PLZT:TR, onde TR = Nd; Ho; Er;; Tm; e Yb. A linha pontilhada representa o ajuste feito para a cerâmica PLZT não dopada..... 37

Figura21 - Coeficiente Kerr como uma função do dopante utilizado, nas diversas frequências trabalhadas no intervalo de campo elétrico de $0,1 \text{ kV/cm} \leq E \leq 0,3$ kV/cm, em cerâmicas de PLZT:TR, onde TR = Nd, Ho, Er, Tm e Yb. A linha que une os pontos é apenas um guia para os olhos..... 38

Figura 22 - Coeficiente Kerr como uma função do dopante utilizado, nas diversas frequências trabalhadas no intervalo de campo elétrico de $0,3 \text{ kV/cm} \leq E \leq 0,5$ kV/cm, em cerâmicas de PLZT:TR, onde TR = Nd, Ho, Er, Tm e Yb. A linha que une os pontos é apenas um guia para os olhos..... 38

Figura23–Diferença entre os coeficientes Kerr (em valores relativos), nos intervalos de amplitude do campo elétrico(a) $0,1 \text{ kV/cm} \leq E \leq 0,3 \text{ kV/cm}$ e (b) $0,3 \text{ kV/cm} \leq E \leq 0,5 \text{ kV/cm}$, em função do número atômico, em cerâmicas de PLZT:TR, onde TR = Nd, Ho, Er, Tm e Yb.A linha que une os pontos é apenas um guia para os olhos. 39

Figura24 - Birrefringência como uma função do comprimento de onda. Curva simulada, em software de edição gráfica Origin versão 8, a partir da equação 6 para um material genérico..... 40

Figura25 – Birrefringência em função do comprimento de onda da radiação incidente, em cerâmicas PLZT:TR, das amostras onde TR = Pura, Nd e Yb. A linha que une os pontos é apenas um guia para os olhos. 41

Figura26 - Birrefringência em função do comprimento de onda da radiação incidente, em amostras PLZT:TR, das amostras onde TR = Ho, Er e Tm. A linha que une os pontos é apenas um guia para os olhos. 42

Figura27 – Birrefringência em função da temperatura das amostras cerâmicas PLZT pura (a) e PLZT:TR, onde TR = Nd (b), Ho (c), Er (d), Tm (e) e Yb (f) 44

Figura28 – $\delta\Delta n$ em relação à temperatura como uma função da temperatura, em cerâmicas de: (a) PLZT 9/65/35 e PLZT:TR 9/65/35, onde TR = (b) Nd, (c) Ho, (d) Er, (e) Tm, e (f)Yb. 45

Figura29 – Valores das temperaturas de máxima birrefringência (T_{MB}) em cerâmicas de PLZT 9/65/35 e PLZT:TR, onde TR = Nd, Ho, Er, Tm e Yb, dopadas com 1% em peso. A linha tracejada representa a T_{MB} referente à cerâmica PLZT sem dopante. 46

Figura30 – Diferença entre as temperaturas de máxima permissividade dielétrica ($T_{M(\epsilon)}$) e máxima birrefringência (T_{MB}) em cerâmicas de PLZT 9/65/35 e PLZT:TR 9/65/35, onde TR = Pura, Nd, Ho, Er, Tm e Yb dopadas com 1% em peso. A linha tracejada representa a diferença $T_{M(\epsilon)} - T_{MB}$ referente à cerâmica PLZT sem dopante..... 47

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Coeficientes eletro-óticos de cerâmicas ferroelétricas de PLZT X/65/35 e de outros materiais de referência. 11

Tabela 2 – Dados referentes à composição, geometria e propriedades ferroelétricas, dielétricas e microestrutural do conjunto de cerâmicas de PLZT:TR estudado. 18

Índice

<i>I – Introdução</i>	1
<i>II - Fundamentos Teóricos</i>	3
<i>II.1 - Materiais Ferroelétricos</i>	3
<i>II.2 - Estrutura Perovskita (ABO₃)</i>	5
<i>II.3 - Cerâmicas Ferroelétricas Transparentes (CFT's) de PLZT: Diagrama de Fases, Propriedades Ferroelétricas, Óticas, Eletro-ólicas e Comportamento Relaxor</i>	7
<i>II.4 – Birrefringência e Efeito eletro-ótico em Cerâmicas Ferroelétricas Transparentes</i>	11
<i>III -Materiais e Métodos</i>	16
<i>III.1 –Materiais: Cerâmicas de PLZT:TR 9/65/35 (TR: Nd, Ho, Er, Tm e Yb)</i>	17
<i>III.2 -Métodos de Caracterização</i>	19
<i>III.2.a – Efeito Eletro-ótico – Método Dinâmico (Compensador Senarmont)</i>	19
<i>IV - Resultados e Discussões</i>	25
<i>IV.3 - Propriedades Eletro-ólicas do PLZT:TR</i>	26
<i>IV.3.a- Caracterização Eletro-Ótica em Função da Frequência</i>	26
<i>IV.3.b Caracterização Eletro-Ótica em Função Comprimento de Onda</i>	40
<i>IV.3.c Caracterização Eletro-Ótica em Função da Temperatura</i>	42
<i>VI - Conclusões</i>	47
<i>VII – Propostas de Trabalhos Futuros</i>	49
<i>VIII –Bibliografia</i>	49

I – Introdução

Desde a invenção do transistor, em 1948, nos laboratórios da Bell Telephone Bardeen (1), a base da tecnologia de dispositivos eletrônicos foi construída a partir de materiais monocristalinos de alta pureza. Como exemplo, podemos citar o Germânio, o Silício e o Arseneto de Gálio. No entanto, o custo de produção de tais materiais é alto, e seu processamento demasiadamente complicado e demorado. O que, então, levou a investigações de materiais alternativos aos monocristais, para serem empregados em dispositivos eletrônicos. Dessa forma, cerâmicas eletrônicas tornaram-se uma intensa fonte de investigação devido às suas propriedades elétricas, dielétricas, ferroelétricas, óticas e eletro-óticas, Haertling 1999 (2). Historicamente, sabe-se que até o início dos anos 1940 poucos materiais ferroelétricos eram conhecidos. Os mais estudados, por sua vez, eram o sal de Rochelle (1920) e o fosfato de potássio bi-hidrogenado (KDP) (1935). Em 1944, o fenômeno de ferroeletricidade foi descoberto no composto cerâmico titanato de bário (BaTiO_3) depois da verificação do efeito piezoelétrico no material polarizado (ou seja, depois de sujeito à aplicação de intenso campo elétrico estático (dc)). Ainda no século XX, na década de 1950, cerâmicas das soluções sólidas zirconato de chumbo titanato de chumbo ($\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$, ou simplesmente PZT), com estrutura perovskita (ABO_3), apresentaram os maiores coeficientes eletromecânicos (em composições nas proximidades do contorno de fase morfotrópico, $\text{Zr/Ti} \approx 1$) entre os, até então, conhecidos compostos ferroelétricos. Em 1958, Smolenski relata a descoberta de excelentes propriedades dielétricas em estruturas perovskitas complexas com formulação estequiométrica $\text{Pb}(\text{B}_1\text{B}_2)\text{O}_3$, com B_1 e B_2 sendo cátions com valências diferentes. Desde então, a descoberta de tais propriedades tornaram esses materiais alvos de estudos voltados a aplicações tecnológicas. Cerâmicas de PZT são comumente utilizadas como matrizes hospedeiras de íons visando a otimização de alguma de suas propriedades básicas, objetivando uma aplicação específica. Por exemplo, a dopagem da matriz PZT com o íon La^{3+} (ou simplesmente PLZT), associada ao devido método de síntese (por exemplo, a coprecipitação dos pós e a prensagem a quente, favorecendo a densificação das amostras cerâmicas, Haertling(3)), possibilitou, em 1969, a obtenção de cerâmicas ferroelétricas transparentes (CFT) (2). A associação entre as propriedades ferroelétricas e óticas de cerâmicas de PLZT, pelas excelentes características apresentadas, tornou-se uma nova alternativa para a fabricação de dispositivos eletrônicos, em

que, geralmente, materiais monocristalinos eram utilizados¹, como é o caso dos cristais de KDP, do niobato de potássio (KNbO₃) e o tantalato de lítio (LiTaO₃), os quais possuem uma desvantagem em relação às CFT: a alta tensão de operação. No entanto, materiais cerâmicos apresentam, além dessas, diversas vantagens em relação aos materiais monocristalinos, entre as quais se pode citar a relativa facilidade de processamento em forma e tamanho, controle da direção do eixo ótico sob atuação de um campo externamente aplicado, altos coeficientes eletro-óticos e altos índices de refração ($n = 2,5$). Todas essas características tornam o PLZT um material com vasta aplicabilidade tecnológica, podendo ser aplicado em capacitores de alta constante dielétrica, memórias ferroelétricas e dispositivos optoeletrônicos, entre outros, Levinson 1988(4). Além das propriedades e aplicações exploradas nos pouco mais de 40 anos desde sua descoberta, recentemente, ao final da década de 1990, verificou-se que cerâmicas de PLZT são materiais interessantes como matrizes hospedeiras para íons fotoluminescentes, como os da família dos lantanídeos (ou terras-raras), para aplicação em lasers de estado sólido (5-8). Estudos realizados pelo Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas (GCFerr), a partir dos resultados de medidas espectroscópicas em cerâmicas de PLZT: TR³⁺ (TR=terra-rara)², evidenciaram, pela primeira vez, essa potencialidade. Sob esses aspectos, a utilização de materiais cerâmicos transparentes como matrizes hospedeiras de elementos lasers ativos tornaram-se um atrativo, uma vez que apresentam um custo relativamente baixo e maior facilidade de síntese, além da diversidade em tamanho e forma.

No Brasil, o GCFerr é pioneiro na obtenção de CFT's, e tem obtido cerâmicas com excelente qualidade ótica e eletro-ótica, incluindo as dopadas com elementos terras-raras. Os trabalhos publicados por membros do GCFerr, em parceria com outros autores, revelam as excelentes propriedades estruturais, dielétricas, ferroelétricas, óticas e eletro-óticas dos compostos produzidos no grupo, tanto do material puro quanto do dopado, revelando então sua potencialidade na aplicação de dispositivos fotônicos (6-9). Sendo assim, o objetivo deste trabalho é a caracterização eletro-ótica de CFT's PLZT dopadas com os íons terras-raras neodímio, hólmio, érbio, túlio e itérbio, estas tendo sido preparadas no GCFerr, em função do comprimento de onda da radiação incidente, da frequência do campo modulador externo e da

¹ Vale ressaltar que, até hoje, nenhum método possibilitou o crescimento de monocristais à base de PZT.

² Em colaboração com o Grupo de Espectroscopia de Sólidos- IFUSP – São Carlos, sob a coordenação do prof. Dr. Luís Antônio de Oliveira Nunes.

temperatura para cada uma das amostras dopadas. A análise dos dados baseou-se nas variações de sua propriedade eletro-ótica (comportamento birrefringente) e sua dependência com o tipo de terra-rara utilizado.

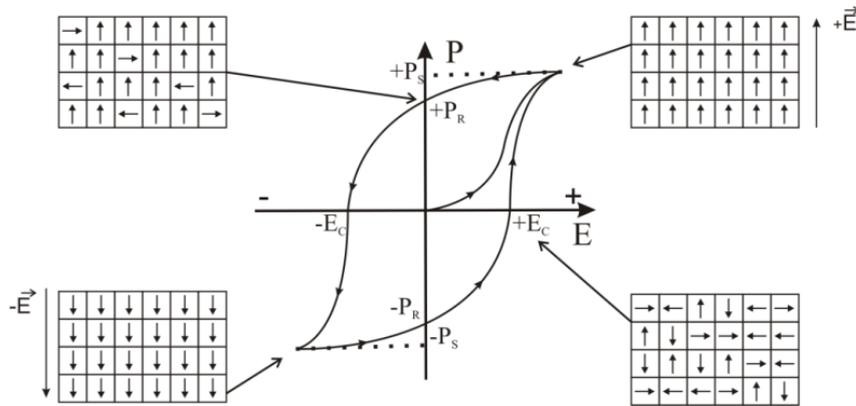
II - Fundamentos Teóricos

Nesta seção serão apresentados os fundamentos teóricos referentes ao comportamento ferroelétrico, começando por uma rápida descrição do comportamento piezoelétrico, piroelétrico e eletro-ótico. Será realizada uma breve descrição da estrutura cristalina desses materiais, assim como os princípios de incorporação iônica à matriz, afim de que seja compreendido o diagrama de fase de corpos cerâmicos ferroelétricos transparentes (CFT`s) de PLZT. Por fim, será realizado um modelamento teórico de suas propriedades eletro-óticas.

II.1 - Materiais Ferroelétricos

Descoberta em 1921, no sal de Rochelle, por Joseph Valesek, a ferroeletricidade, em sistemas cristalinos, é um fenômeno caracterizado pela presença de polarização espontânea, reversível pela aplicação de um campo elétrico externo abaixo de uma temperatura crítica conhecida como temperatura de Curie (T_C). A resposta não-linear da polarização em função do campo elétrico externo aplicado, em $T < T_C$, típica de um material ferroelétrico, está representada na Figura1. Uma curva de histerese ferroelétrica, de P vs. E como o da Figura1, é obtida pela aplicação de um campo elétrico oscilante (a.c), cujo aumento de magnitude produz uma reorientação dos dipolos elétricos do material até um valor máximo, conhecido como polarização de saturação (P_s). Após experimentar a presença do campo elétrico, em sua ausência, os dipolos elétricos sofrem um processo de relaxação, no entanto, não retornam às suas orientações originais, mantendo, então, uma polarização remanescente (P_r). A reversão da orientação do campo elétrico produz, em determinada magnitude de campo elétrico, conhecido campo coercitivo (E_c) - a anulação da polarização remanescente (10).

Figura1- Curva característica de sistemas ferroelétricos, descrevendo a relação não-linear entre o campo elétrico externo aplicado (E) e a polarização (P). Os pontos E_C e P_R correspondem, respectivamente, ao campo coercitivo (valor do campo aplicado no qual a polarização do material se anula); e à polarização remanescente (polarização a campo zero).



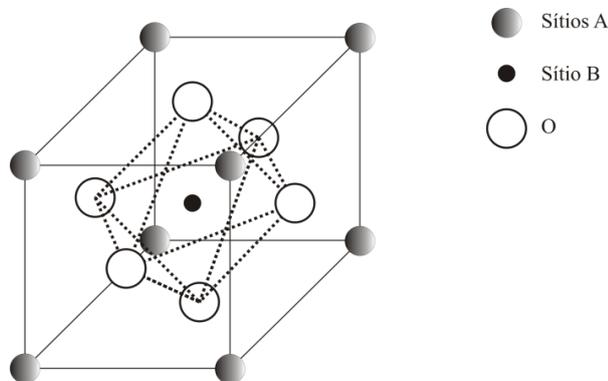
Fonte: adaptada da referência (11).

O grupo dos materiais ferroelétricos pertence, na verdade, a uma das 32 classes cristalinas (2, 12), as quais são classificadas segundo os grupos de simetria que as definem, nomeados como: triclinico, monoclinico, ortorrômbico, tetragonal, romboédrico, hexagonal e cúbico. Dessas 32 classes, 21 são não-centrossimétricas, das quais 20 apresentam o fenômeno conhecido como piezoelectricidade. Mais especificamente, a piezoelectricidade corresponde ao acoplamento linear entre a tensão mecânica(stress) e a polarização elétrica, conhecido como efeito piezolétrico direto, ou o acoplamento entre a deformação relativa (strain) e o campo elétrico, denominado de efeito piezolétrico inverso. Das 20 classes piezoelectricas citadas, 10 delas são piroelétricas (12, 13), apresentando polarização espontânea com eixo polar definido,tendo sua magnitude dependente da temperatura. Pertencente à classe de materiais piroelétricos, há aqueles cujo eixo polar pode ser revertido pela aplicação de um campo elétrico externo, conhecidos como ferroelétricos (10). Os materiais ferroelétricos subdividem-se em quatro grupos em função de sua estrutura: tungstênio bronze, octaedro de oxigênio, pirocloro e camadas de bismuto. O grupo de interesse deste trabalho corresponde ao grupo dos octaedros de oxigênio, ou perovskitas do tipo ABO_3 , cujas características serão detalhadas na subseção seguinte.

II.2 - Estrutura Perovskita (ABO_3)

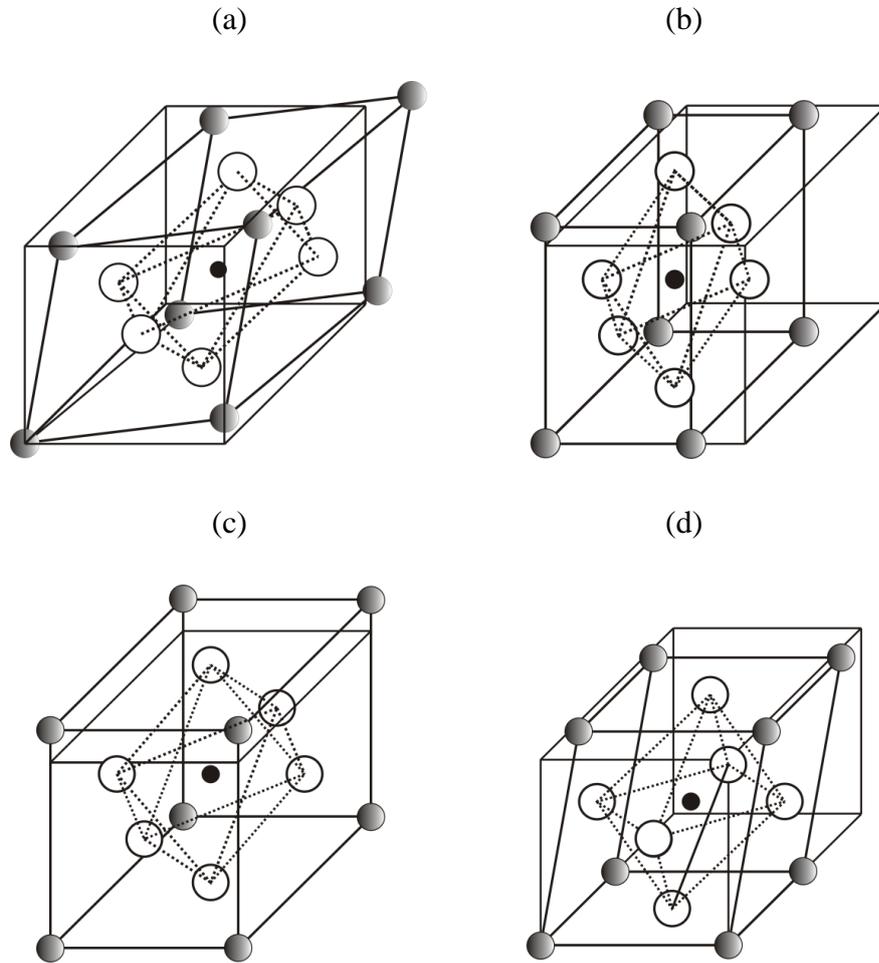
O grupo perovskita refere-se a uma família de materiais cujas celas unitárias são estruturalmente similares a do $CaTiO_3$. Uma estrutura perovskita dita ideal possui um arranjo espacial de íons muito simples, à base de uma rede cúbica ($a = b = c, e \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$). Nessa estrutura, como representada na Figura2, os vértices do cubo são denominados sítios A, e geralmente são ocupados pelos cátions de maior raio iônico; os oxigênios, nas faces, formam um octaedro; e o centro da cela, denominado sítio B, é geralmente ocupado pelos cátions de menor raio iônico. Por possuir centro de simetria, o material que apresenta estrutura perovskita com simetria cúbica, encontra-se no estado paraelétrico. Abaixo de T_C , a cela unitária é distorcida da cúbica, podendo apresentar diferentes simetrias, tais como romboédrica ($a = b = c, e \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$), ortorrômbica ($a \neq b \neq c, e \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$), tetragonal ($a = b \neq c, e \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$), ou monoclínica ($a \neq b \neq c, \alpha \neq 90^\circ e \beta = \gamma = 90^\circ$) como representadas na Figura3. É importante destacar que o material apresenta polarização não-nula (estado ferroelétrico).

Figura2 – Representação, de caráter ilustrativo, da estrutura perovskita ideal com simetria cúbica ($T > T_C$)(2).



Fonte: Adaptada da referência (13).

Figura3 – Representação das estruturas perovskita com simetrias: (a)romboédrica, (b)ortorrômbica,(c) tetragonal em $T > T_{ce}$ (d) monoclinica.



Fonte: Adaptada da referência (13).

Uma regra de estabilidade para a estrutura perovskita é dada pelo fator de tolerância (t) (14):

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad (1)$$

no qual R_A e R_B correspondem aos raios iônicos dos íons nos sítios A e B, respectivamente, e R_O corresponde ao raio iônico do íon oxigênio. Considerado o fato de que uma estrutura cúbica perfeita tem $t = 1$, em estruturas cúbicas reais tem-se $0,95 \leq t \leq 1,0$. Se uma estrutura possui o fator t pouco abaixo de 0,95, a estrutura é cúbica ou suavemente distorcida da cúbica, sendo, então, não-ferroelétrica, e aqueles, cujo fator t é levemente superior a 1, tendem a ser

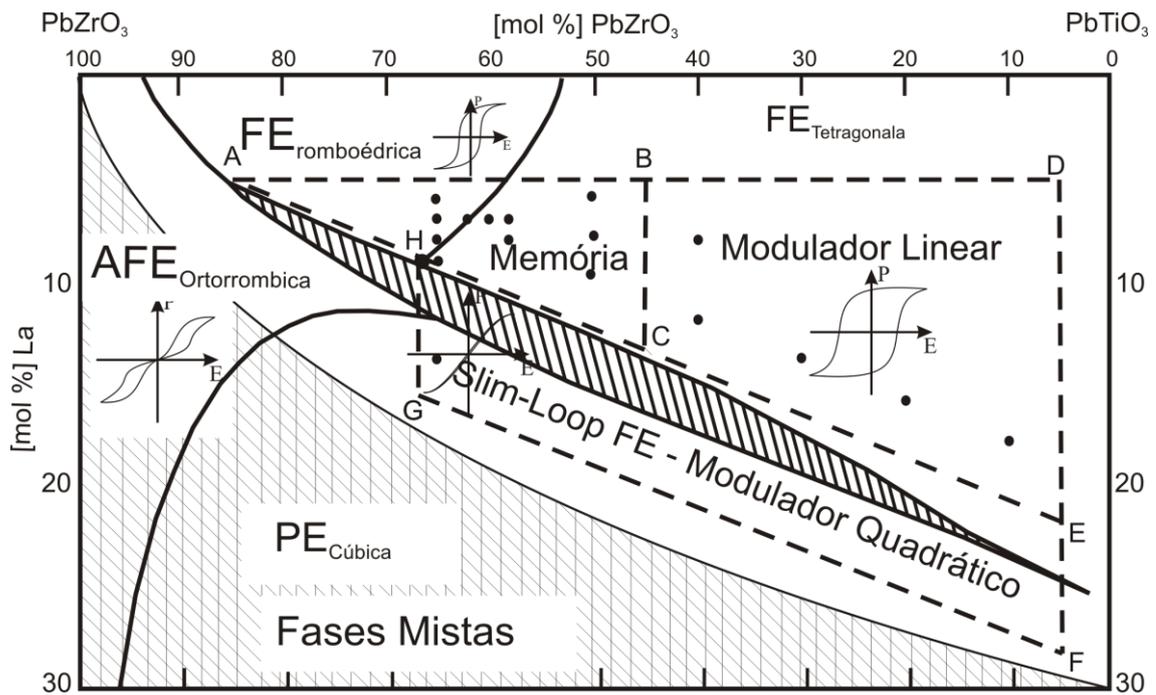
ferroelétricos. No caso do sistema PLZT, os sítios A são ocupados por íons Pb^{2+} e La^{3+} enquanto o sítio B é ocupado pelos íons Ti^{4+} ou Zr^{4+} . A estabilidade da estrutura PLZT:TR foi detalhadamente discutida por Botero(15), considerando não somente o fator de tolerância (equação 1), mas também os princípios de estabilidade de estruturas complexas, estabelecidos por Linus Pauling (16), e posteriormente relacionando os efeitos dessas ocupações às propriedades microestruturais, dielétricas, ferroelétricas. Os resultados dessas análises foram então associados às propriedades eletro-ópticas apresentadas na próxima subseção.

II.3 - Cerâmicas Ferroelétricas Transparentes (CFT's) de PLZT: Diagrama de Fases, Propriedades Ferroelétricas, Óticas, Eletro-ópticas e Comportamento Relaxor

Materiais monocristalinos de alta pureza e excelente transparência, como o Niobato de Lítio ($LiNbO_3$) e o Tantalato de Lítio ($LiTaO_3$), foram a base da indústria de dispositivos óticos e eletro-óticos (17). Entretanto, algumas dificuldades, tais como difícil crescimento, falta de homogeneidade ótica em grandes áreas e o alto custo de processamento, levaram à investigação de materiais que substituíssem os monocristais. Em estudos realizados por Land, em 1967, em cerâmicas de titanato zirconato de chumbo (PZT), foram observadas dependências entre as propriedades da luz transmitida e a magnitude e orientação da polarização ferroelétrica, evidenciando a aplicabilidade desse material em dispositivos de memória e displays. Em princípios da década de 1970, Land e Haertling apresentaram os resultados de seus estudos nas propriedades óticas e elétricas em PZT dopado com óxido de bismuto - obtidas por meio de prensagem uniaxial a quente (3). Características como alto controle no processamento, tanto em forma quanto em tamanho, e baixo custo de produção tornaram o PZT um forte concorrente aos então usuais monocristais. Em 1969, foram produzidas, pela primeira vez, cerâmicas ferroelétricas transparentes (CFT) com alta transmissão ótica na região do visível ao infravermelho próximo, mediante a adição de lantânio à matriz PZT e o método de síntese via prensagem a quente (3). Pela importância da descoberta, já no ano seguinte, o diagrama de fases do sistema PLZT foi detalhadamente determinado, representado na Figura 4, na qual se observam os efeitos da adição de lantânio na matriz PZT e da razão Zr/Ti, em suas propriedades estruturais, ferroelétricas, óticas e eletro-óticas(18). Nas regiões externas à linha tracejada, o material tem sua transparência comprometida, de forma a inviabilizar sua aplicação como

elemento ótico e eletro-ótico, quer seja pela presença de paredes de domínios ferroelétricos (em regiões com baixa concentração de lantânio) ou pela formação de fases mistas, também conhecidas como fases espúrias, (em composições de alta concentração de lantânio), ambos atuando como centros espalhadores de luz. Por sua vez, as propriedades destacadas na região tracejada refletem diretamente o comportamento ferroelétrico (P vs. E).

Figura4- Diagrama de fases do PLZT, à temperatura ambiente, indicando simetrias cristalinas, suas aplicações como dispositivos eletro-óticos e formação de fases mistas (região cruzada).



Fonte: Adaptada das referências (2, 19).

A composição de PLZT La/Zr/Ti=9/65/35, encontra-se na região em que coexistem as três fases ferroelétricas: tetragonal, romboédrica e pseudo cúbica (ponto tricrítico, indicado por H, na Figura4). Para essa composição, se empregado o método de síntese adequado, a coexistência de fases permite a maximização da transmissão ótica, alcançando valores de até 70% para a transmitância entre comprimentos de onda de 0,38 a 7 μ m (abrangendo desde a região do visível ao infravermelho próximo); se descontadas as perdas por múltiplas reflexões entre duas interfaces (faces da cerâmica), usando o modelo de Snell (20), a transmitância é de quase 100% em toda essa faixa. A dependência da transmissão ótica em função do comprimento de onda da radiação eletromagnética incidente de uma cerâmica ferroelétrica transparente de PLZT, com composição 9/65/35, pode ser observada na Figura5. Nota-se a existência de certo valor de comprimento de onda crítico ($\lambda_c \sim 400\text{nm}$), abaixo do qual toda a luz incidente no

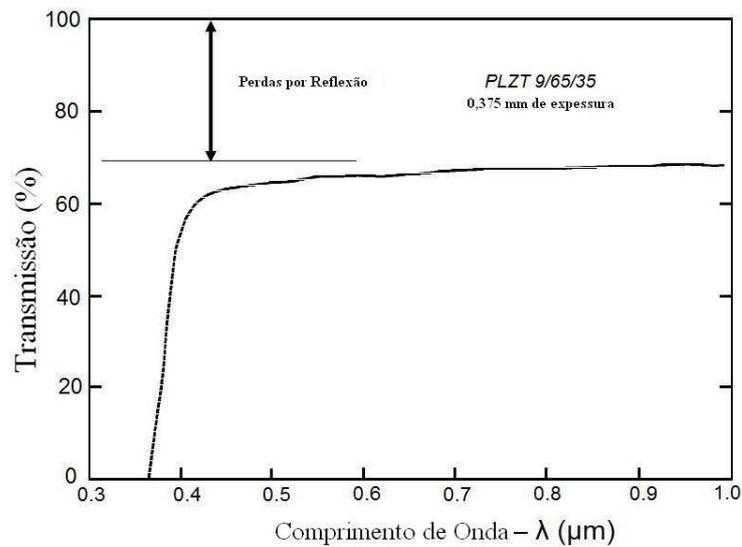
material é absorvida. Considerando o modelo de bandas de energia, esse comprimento de onda pode ser relacionado com uma energia de *gap* (E_{gap}) pela seguinte expressão(21).

$$\lambda_C = \frac{hc}{E_{gap}} \quad (2)$$

na qual h e c correspondem à constante de *Planck* e a velocidade da luz no vácuo, respectivamente.

Assim, para esse material $E_{gap} \sim 3\text{eV}$, o valor esperado para materiais ferroelétricos(4) chega a ser 2-4 vezes maior do que o observado em materiais semicondutores (por exemplo, $E_{gap}(\text{Ge})=0,66\text{eV}$ e $E_{gap}(\text{GaAs})=1,42\text{eV}$ (22)), caracteristicamente opacos na região do visível.

Figura5 - Transmitância em função do comprimento de onda de cerâmica de PLZT com concentração La/Zr/Ti=9/65/35.



Fonte: Adaptada da referência (2).

Na Tabela 1, destacam-se os valores dos coeficientes eletro-óticos para diferentes concentrações de La nas cerâmicas de PLZT X/65/35, comparativamente com os valores encontrados para outros materiais. Nessa tabela é possível observar a superioridade das respostas tanto linear quanto quadrática das composições cerâmicas de PLZT em relação aos monocristais. Pode-se ainda observar a grande dependência entre a resposta eletro-ótica e a concentração de lantânio, em que uma variação de 1% em peso altera a resposta eletro-ótica de um estado quadrático para um estado linear.

Além das inúmeras propriedades e vantagens citadas, as cerâmicas de PLZT destacam-se ainda mais por suas propriedades relaxoras, que lhes conferem intensas respostas em torno de suas temperaturas características, conduzindo então a inúmeros estudos voltados à síntese e às caracterizações estruturais, microestruturais, elétricas, dielétricas, ferroelétricas e eletro-óticas, a fim de se determinar o efeito que cada dopante produz nessas propriedades. O caráter relaxor do material pode ser evidenciado pela análise da permissividade dielétrica do meio, na qual é observada uma transição de fase difusa associada a uma forte dependência com a frequência. Atualmente, diversos modelos são utilizados para compreender o fenômeno relaxor, entre eles estão o modelo de campos aleatórios e o modelo de flutuação composicional (23-25). Apesar de abordarem o fenômeno relaxor de distintas maneiras, um consenso permanece sobre a origem do fenômeno, baseando-se então na ocorrência de nano-regiões polares (nano-clusters polares) com temperaturas de transição distintas, conferindo então a difusão no pico de transição dielétrica. Nesses materiais, três temperaturas são de especial interesse, sendo estas conhecidas como temperatura de freezing (T_F , temperatura na qual ocorre o congelamento dos vetores polarização e as interações de longo alcance são quebradas/formadas durante o resfriamento/aquecimento do material), temperatura de máxima permissividade elétrica (T_M , em que é observado o máximo valor da constante dielétrica), e a temperatura de Burns (T_B , em que ocorre, durante o resfriamento, o surgimento das nano-regiões polares, sendo definida como aquela onde a dispersão da resposta real da permissividade dielétrica desaparece(24)). As temperaturas características T_F e T_M podem ser obtidas segundo a equação de Vogel-Fulcher (26, 27):

$$\omega = \omega_0 e^{\left(\frac{E_0/K_B}{(T_M(\omega) - T_F)} \right)} \quad (3)$$

na qual $\omega, \omega_0, E_0, K_B$, correspondem respectivamente às frequências de relaxação, de Debye, à energia de ativação e à constante de Boltzmann. Ou, no caso apenas de T_M , também pode-se obtê-la pela equação fenomenológica de Eiras-Santos(28):

$$\epsilon' = \frac{\epsilon_m'}{1 + \left(\frac{T - T_M}{\Delta} \right)^\xi} \quad (4)$$

em que ϵ' corresponde à parte real da permissividade dielétrica, ϵ_m' corresponde ao valor máximo da permissividade dielétrica, e os parâmetros Δ e ξ são parâmetros de ajuste associados ao grau de difusividade da transição.

Tem-se visto na literatura que a incorporação de dopantes terras-raras na matriz PLZT ou PZT relaciona-se, principalmente, a fatores geométricos (raio iônico), o que estabelece certo favorecimento no sítio de ocupação, onde íons com raios iônicos menores ocupam preferencialmente o sítio B, enquanto íons com raios iônicos maiores ocupam preferencialmente os sítios A (5, 29), influenciando diretamente nas propriedades anteriormente citadas (30). A temperatura de freezing, que caracteriza a mudança de ergoticidade do estado ferroelétrico, também é influenciada pela presença do dopante, tal que, em temperatura ambiente, para a mesma matriz, tem-se estados puramente relaxores, puramente ferroelétricos e um estado de transição somente como uma função do dopante utilizado.

Tabela 1 - Coeficientes eletro-óticos de cerâmicas ferroelétricas de PLZT X/65/35 e de outros materiais de referência.

Material	Coeficiente eletro-ótico		
	Linear, r_c ($\times 10^{-10} \text{m/V}$)	Quadrático, R_c ($\times 10^{-16} \text{m}^2/\text{V}^2$)	Ref.
PLZT 8/65/35	6,12	-	(19)
PLZT 9/65/35	-	3,80	(4)
PLZT 9/65/35	-	9,12 [£]	(19)
PLZT 10/65/35	-	0,80	(4)
PLZT 10/65/35	-	1,07	(19)
LiNbO ₃	0,17	-	(4)
KDP	0,52	-	(4)

Fonte: Valores dos coeficientes obtidos das referencias (19) e (4).

II.4 – Birrefringência e Efeito eletro-ótico em Cerâmicas Ferroelétricas Transparentes

O índice de refração pode ser descrito pelo modelo de dispersão de Sellmeier (31), o qual correlaciona n com as frequências de ressonância dos dipolos elétricos do meio (ω_i) e da radiação incidente (ω), sendo expressa por:

$$n(\omega)^2 = 1 + \sum_i \frac{f_i}{\omega_i^2 - \omega^2} \quad (5)$$

na qual f_i corresponde ao fator de intensidade do i -ésimo oscilador. Esta equação é mais comumente representada como uma função do comprimento de onda da radiação incidente (λ), sendo conhecida como fórmula de Sellmeier (32).

$$n(\lambda)^2 = 1 + \sum_i \frac{S_i \lambda_i^2}{1 - \left(\frac{\lambda_i}{\lambda}\right)^2} \quad (6)$$

em que λ_i e S_i correspondem ao comprimento de onda e ao fator de intensidade do i -ésimo oscilador. Assim, espera-se que o índice de refração sofra uma redução em seus valores juntamente com o aumento do comprimento de onda. Por sua vez, o caráter birrefringente, ou seja, a diferença entre os índices de refração entre dois eixos de um determinado material pode ser estudado pelo comportamento de seu elipsoide de índices (também conhecido como indicatriz ótica) (33), expresso pela relação:

$$\frac{x^2}{n_x^2} + \frac{y^2}{n_y^2} + \frac{z^2}{n_z^2} = 1 \quad (7)$$

Mudanças no elipsoide de índices podem ser geradas em materiais ferroelétricos ao se aplicar um campo elétrico externo, já que este altera diretamente o tensor impermeabilidade ótica ($\eta_{ij} = \epsilon_o(\epsilon^{-1})_{ij} = (n_k)^{-2}$).

Com a aplicação de um campo elétrico externo, o tensor impermeabilidade sofre uma variação que pode ser (em aproximação) expressa por uma dependência linear (efeito eletro-ótico *Pockels*) e/ou quadrático (efeito eletro-ótico *Kerr*) com o campo. Assim, a variação do tensor impermeabilidade pode ser escrita como (33):

$$\eta_{ij}(\mathbf{E}) - \eta_{ij}(\mathbf{0}) = r_{ijk}E_k + R_{ijkl}E_kE_l \quad (8)$$

em que r_{ijk} é o tensor associado ao efeito eletro-ótico linear, e R_{ijkl} é o tensor associado ao efeito eletro-ótico quadrático. A equação 8 caracteriza a mudança e/ou indução da birrefringência, $\Delta n(\mathbf{E})$, a partir de sua relação com $\Delta\eta(\mathbf{E})$.

A análise do efeito eletro-ótico pode ser realizada isoladamente, ou seja, pode-se avaliar separadamente os efeitos linear e quadrático. Avaliando apenas o efeito eletro-ótico linear (primeiro termo à direita da equação 8) em uma configuração transversal (ou *efeito eletro-ótico transversal*), na qual o campo elétrico externo é aplicado perpendicularmente à direção de propagação da onda eletromagnética (eixo x para a propagação e $E_{\text{Ext}} = E_z$), a indicatriz ótica da equação 7, agora, passa a ser descrita como:

$$\left(\frac{1}{n_x^2} + r_{13}E_z\right)x^2 + \left(\frac{1}{n_y^2} + r_{23}E_z\right)y^2 + \left(\frac{1}{n_z^2} + r_{33}E_z\right)z^2 + 2E_z(yzr_{43} + zxr_{53} + xyr_{63}) = 1 \quad (9)$$

na qual, por considerações de simetria de permutação e simplificação, a seguinte mudança de índices foi realizada: (a) 11=1; (b) 22=2; (c) 33=3; (d) 23=32=4; (e) 13=31=5; e (f) 12=21=6.

Considerando, particularmente, materiais com grupo de simetria 4mm (12), já que CFT's com vetor polarização induzido e/ou permanente apresentam as mesmas características tensoriais desse grupo, o tensor eletro-ótico para o efeito eletro-ótico linear é expresso como:

$$\mathbf{r}_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & r_{13} \\ 0 & 0 & r_{13} \\ 0 & 0 & r_{33} \\ 0 & 0 & 0 \\ r_{51} & r_{51} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (10)$$

Dessa maneira, a indicatriz ótica, dada pela equação 9, torna-se:

$$\left(\frac{1}{n_x^2} + r_{13}E_z\right)x^2 + \left(\frac{1}{n_y^2} + r_{13}E_z\right)y^2 + \left(\frac{1}{n_z^2} + r_{33}E_z\right)z^2 = 1 \quad (11)$$

Como, para a simetria 4mm, o material é uniaxial, ou seja, $n_x = n_y = n_o$ e $n_z = n_e$, tem-se que:

$$\left(\frac{1}{n_o^2} + r_{13}E_z\right)x^2 + \left(\frac{1}{n_o^2} + r_{13}E_z\right)y^2 + \left(\frac{1}{n_e^2} + r_{33}E_z\right)z^2 = 1 \quad (12)$$

Então, a partir das equações 7 e 12, a variação da birrefringência com o campo elétrico, para pequenas perturbações, ou seja, para $\delta\Delta\eta \ll \eta(0)$, pode ser escrita como:

$$\Delta\eta(\mathbf{E}) = \eta_z(\mathbf{E}) - \eta_x(\mathbf{E}) \approx \Delta\eta(\mathbf{0}) + \delta\Delta\eta(\mathbf{E}) = \Delta\eta(\mathbf{0}) + (r_{33} - r_{13})E_z = \eta_z(\mathbf{0}) - \eta_x(\mathbf{0}) + (r_{33} - r_{13})E_z \quad (13)$$

Da mesma forma, a variação do índice de refração com o campo elétrico, para pequenas perturbações, pode ser escrita por:

$$\Delta\mathbf{n}(\mathbf{E}) = \mathbf{n}_z(\mathbf{E}) - \mathbf{n}_x(\mathbf{E}) \approx \Delta\mathbf{n}(\mathbf{0}) + \delta\Delta\mathbf{n}(\mathbf{E}) \quad (14)$$

Utilizando, então, o artifício matemático:

$$\delta\mathbf{n} = -\frac{1}{2}\mathbf{n}^3\delta\left(\frac{1}{n^2}\right) \quad (15)$$

$$\text{e já que } \frac{1}{\eta} = \mathbf{n}^2, \quad (16)$$

então:

$$\delta\Delta\mathbf{n} = \delta\mathbf{n}_e - \delta\mathbf{n}_o = -\frac{1}{2}\mathbf{n}_e^3\mathbf{r}_{33}\mathbf{E}_z - \left(-\frac{1}{2}\mathbf{n}_o^3\mathbf{r}_{13}\mathbf{E}_z\right) \quad (17)$$

Disso decorre que, substituindo-se a equação 17 na equação 14, obtém-se:

$$\Delta\mathbf{n}(\mathbf{E}) = \Delta\mathbf{n}(\mathbf{0}) - \frac{1}{2}(\mathbf{n}_e^3\mathbf{r}_{33} - \mathbf{n}_o^3\mathbf{r}_{13})\mathbf{E} \quad (18)$$

No caso de cerâmicas, normalmente, considera-se um coeficiente eletro-ótico efetivo, r_c , tal que a equação 18 é reescrita como:

$$\Delta\mathbf{n}(\mathbf{E}) = \Delta\mathbf{n}(\mathbf{0}) - \frac{1}{2}\mathbf{n}_o^3\mathbf{r}_c\mathbf{E} \quad (19)$$

na qual $r_c = r_{33} - r_{13}$, para $n_o \approx n_e$.

Considerando, portanto, apenas o efeito quadrático (segundo termo à direita na equação 8), a indicatriz ótica da equação 7, sob a atuação de um campo elétrico externo, transversal ao eixo de propagação ($\mathbf{E}_{\text{Ext}} = E_z$), passa a ser descrita por:

$$\left(\frac{1}{n_o^2} + \mathbf{R}_{13}\mathbf{E}_z^2\right)\mathbf{x}^2 + \left(\frac{1}{n_o^2} + \mathbf{R}_{13}\mathbf{E}_z^2\right)\mathbf{y}^2 + \left(\frac{1}{n_e^2} + \mathbf{R}_{33}\mathbf{E}_z^2\right)\mathbf{z}^2 = 1 \quad (20)$$

Assim, de maneira análoga ao desenvolvido para o caso do efeito eletro-ótico linear, a variação da birrefringência é escrita como:

$$\Delta\mathbf{n}(\mathbf{E}) = -\frac{1}{2}\mathbf{n}_o^3(\mathbf{R}_{33} - \mathbf{R}_{13})\mathbf{E}^2 \quad (21)$$

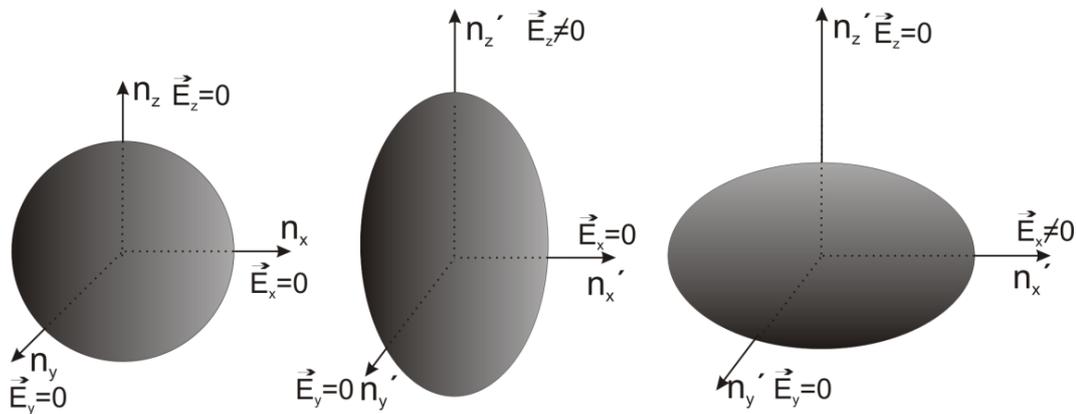
De maneira análoga ao caso linear, pode-se considerar um coeficiente eletro-ótico efetivo, R_c , tal que a equação 21 é reescrita como:

$$\Delta n(\mathbf{E}) = -\frac{1}{2} n_0^3 R_c \mathbf{E}^2 \quad (22)$$

na qual $R_c = R_{33} - R_{13}$, considerando-se $n_0 \approx n_e$ e $\Delta n(0) = 0$, uma vez que o efeito *Kerr* é induzido pelo campo elétrico aplicado.

A ação do campo elétrico externo sobre a resposta birrefringente, seja devido ao efeito linear ou ao efeito quadrático, pode ser visualizada nas deformações sofridas pelo elipsoide de índices, representado esquematicamente na Figura 1. Em cerâmicas de PLZT, localmente, ocorrem regiões com diferentes índices de refração, estes, associados às diferentes orientações dos domínios ferroelétricos, alteram localmente o comportamento do elipsoide de índices de maneira a produzir constantes e aleatórias rotações no mesmo, ocorrendo então durante a passagem da luz pelos diferentes caminhos no meio (birrefringência correlacionada e não-correlacionada) (34).

Figura 6 - Comportamento birrefringente observado segundo as variações dos índices de refração nos eixos principais (x, y e z). A presença de um campo elétrico externo altera os valores dos índices de refração em determinado eixo, produzindo uma deformação na indicatriz ótica.



Fonte: Elaborada pelo autor

III - Materiais e Métodos

Nesta seção serão descritas as características das cerâmicas estudadas e os procedimentos e técnicas experimentais utilizados na sua caracterização ótica e eletro-ótica.

III.1 –Materiais: Cerâmicas de PLZT:TR 9/65/35 (TR: Nd, Ho, Er, Tm e Yb)

A utilização de materiais cerâmicos ferroelétricos em dispositivos óticos e fotônicos requer considerável transparência na região do visível e do infravermelho, assim como propriedades maximizadas, como, por exemplo, das respostas dielétrica e ferroelétrica, dependendo do tipo de aplicação desejável. Além das vantagens até então associadas ao uso de materiais cerâmicos ferroelétricos, tais como aplicações tecnológicas, versatilidade em síntese e vantagens de produção, que tornam o PLZT um forte atrativo à indústria tecnológica, nos últimos anos, um especial interesse tem sido intensificado em torno do estudo dessas cerâmicas, agora tornando a matriz PLZT hospedeira para outros íons da família dos lantanídeos, sendo assim conhecidas como PLZT:TR. O especial interesse nessa composição reside nas propriedades já conhecidas da matriz PLZT, tais como ferroelétricas, óticas e eletro-óticas, aliadas às propriedades fotoluminescentes desses íons. Tal associação torna a composição PLZT:TR uma forte candidata a elementos laser ativos, com especial atenção à construção de dispositivos fotônicos inteligentes. Em particular, a linha de emissão de alguns desses íons apresenta uma clara aplicação em dispositivos lasers para medicina (Er^{3+} em $2,8 \mu\text{m}$, que está próximo a pico de absorção da água líquida), e para telecomunicações (Yb^{3+} em $1,55 \mu\text{m}$, em que se observa a mínima atenuação do sinal ótico em fibras óticas de silício) (6-8, 34-36).

Na Figura 7(a) são visualizadas as amostras cerâmicas utilizadas no desenvolvimento deste trabalho, em que se pode notar, a olho nu, a alta qualidade ótica em termos da transmissão em linha desses materiais. As amostras em questão foram preparadas em geometria retangular, Figura 7(b), com faces paralelas, polidas óticamente em pasta de diamante ($3 \mu\text{m}^3$) e tratadas termicamente a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ durante um período de 30 minutos, sob uma taxa de aquecimento e resfriamento de $2.0^\circ\text{C}/\text{min}$. Os contatos elétricos (eletrodos) foram feitos com tinta prata com cura em $590 \text{ }^\circ\text{C}$.

Na Tabela 2 são apresentados os dados dessas amostras referentes à concentração, às propriedades ferroelétricas, dielétricas e geométricas obtidas em outros trabalhos desenvolvidos no GCFerr (15).

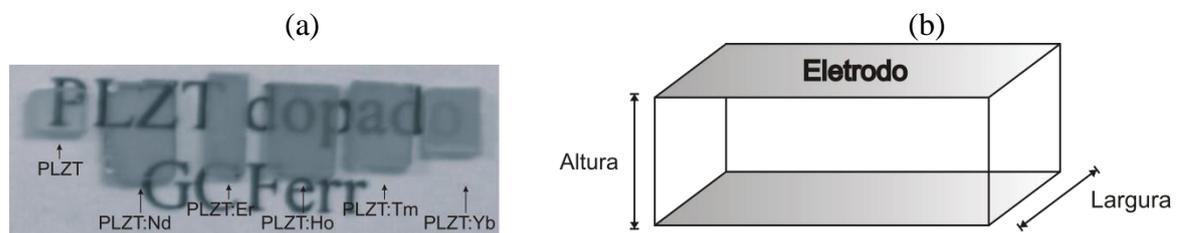
³A escolha da granometria ($3 \mu\text{m}$) da pasta de diamante utilizada no processo de polimento é realizada devida a maximização dos efeitos de polimento em relação a qualidade ótica desejada.

Tabela 2 – Dados referentes à composição, geometria e propriedades ferroelétricas, dielétricas e microestrutural do conjunto de cerâmicas de PLZT:TR estudado.

Propriedade	Composição de PLZT					
	Pura	Nd ³⁺	Ho ³⁺	Er ³⁺	Tm ³⁺	Yb ³⁺
Altura (mm)	0,57 ± 0,01	0,56 ± 0,01	0,66 ± 0,01	0,50 ± 0,01	0,58 ± 0,01	0,58 ± 0,01
Largura (mm)	1,89 ± 0,01	2,69 ± 0,01	3,26 ± 0,01	2,16±0,01	2,56 ± 0,01	1,56 ± 0,01
T _F (K)	315± 3	270± 5	320± 2	325± 2	315± 4	340± 2
T _M (K)(200 Hz)	385,4± 0,3	336,1± 0,2	398,6± 0,2	379,2± 0,3	396,8± 0,3	395,8± 0,2
T _B (K)	410	415	420	410	430	440
E _C (kV/cm)	4,63 ± 0,05	1,22 ± 0,05	3,75 ± 0,05	2,65 ± 0,05	5,24 ± 0,05	4,37± 0,05
P _S (□C/cm ²)	27,2 ± 0,5	10,3 ± 0,5	27,5 ± 0,5	19,4 ± 0,5	26,8 ± 0,5	29,0 ± 0,5
P _r /P _{Max}						
1Hz	0,99± 0,05	0,98± 0,05	1,00 ± 0,05	0,95± 0,05	0,97± 0,05	0,88± 0,05
10Hz	0,96± 0,05	0,88± 0,05	1,00 ± 0,05	0,95± 0,05	0,91± 0,05	0,78± 0,05
60Hz	0,76± 0,05	0,84± 0,05	0,93± 0,05	0,88± 0,05	0,84± 0,05	0,77± 0,05

Fonte: Dados obtidos na referência (15).

Figura7 – (a) Cerâmicas de PLZT pura e dopada com íons terras-raras (neodímio, érbio, hólmio, túlio e itérbio) e (b) configuração geométrica e disposição dos eletrodos nas amostras utilizadas.



Fonte: Elaborada pelo autor.

III.2 -Métodos de Caracterização

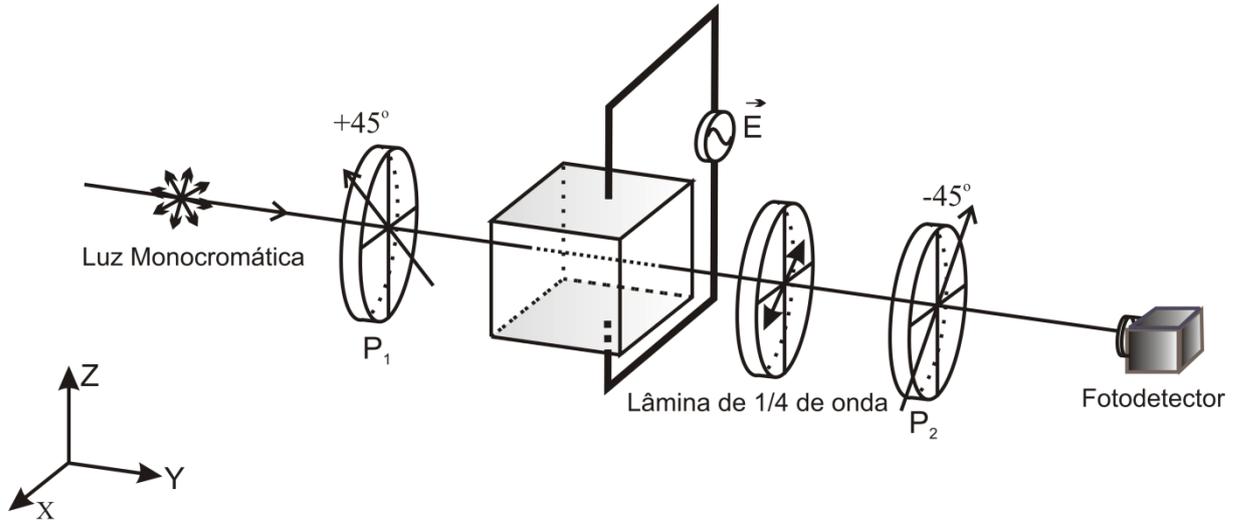
Nesta seção serão apresentadas as técnicas e os equipamentos utilizados na caracterização eletro-ótica, assim como as condições em que cada uma das caracterizações foram realizadas.

III.2.a – Efeito Eletro-ótico – Método Dinâmico (Compensador Senarmont)

Neste trabalho, as propriedades eletro-óticas das CFT's PLZT:TR foram caracterizadas a partir de um sistema automatizado com um compensador Senarmont, em função da temperatura, do comprimento de onda da luz incidente e da frequência do campo elétrico externo. O método dinâmico Senarmont é utilizado para determinar os coeficientes eletro-óticos de um material, mediante a medida da birrefringência em função do campo elétrico externo . Essa técnica é vantajosa em relação a qualquer outro método estático pelo fato da variação da birrefringência ser analisada em função de um sinal modulador (campo elétrico alternado externo (ac)), de intensidade relativamente baixa. Por operar em baixa potência, essa técnica permite a ampliação do intervalo de frequência a ser trabalhado, no entanto, o sistema torna-se mais sujeito a fatores extrínsecos, tais como ruídos no sinal de resposta e variações de temperatura.

Como esquematicamente ilustrada na Figura8, a montagem experimental do método Senarmont é baseada em: uma fonte de luz monocromática; dois polarizadores (P_1 e P_2) em condição cruzada; uma lâmina de $\frac{1}{4}$ de onda, posicionada entre os dois polarizadores; a amostra de material eletro-ótico, entre o primeiro polarizador (P_1) e a lâmina de $\frac{1}{4}$ de onda; um gerador de funções; e um fotodetector. O arranjo é tal que o campo elétrico ac (modulador) é aplicado na direção perpendicular à direção de propagação da luz.

Figura8 - Ilustração da montagem experimental do método Senarmont para a caracterização do efeito eletro-ótico transversal.



Fonte: adaptação da referência (37).

Utilizando a lei de Malus (38), a intensidade de luz relativa transmitida pelo sistema da Figura8, sem a lâmina de 1/4 de onda e o campo de modulação, pode ser escrita como:

$$\frac{I_s}{I_0} = \sin^2 \left(\frac{\Gamma}{2} \right) \quad (23)$$

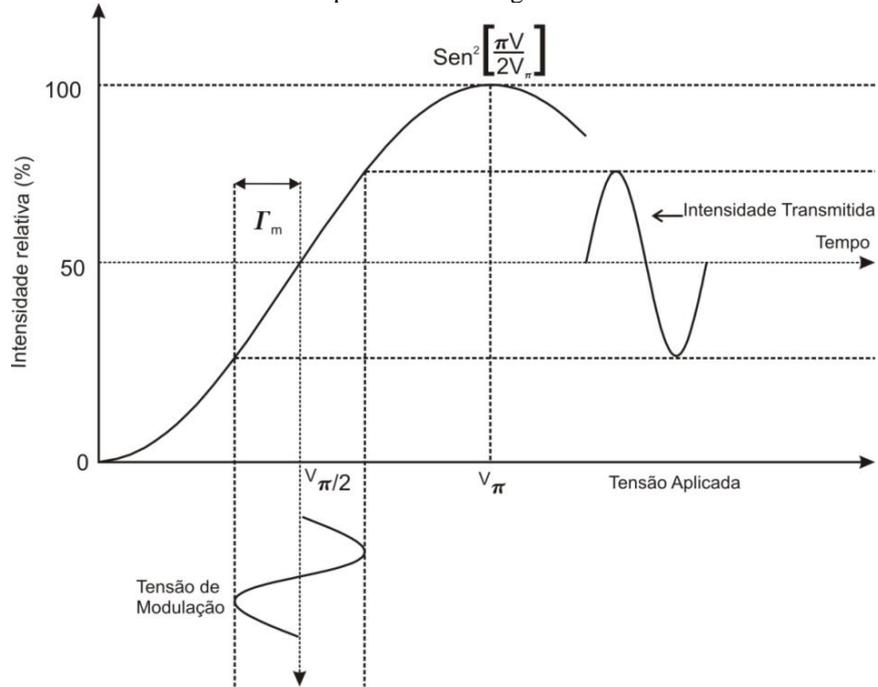
em que I_s corresponde à intensidade do feixe de luz de saída, I_0 à intensidade do feixe incidente, e Γ corresponde ao atraso de fase total do sistema. Ou seja, existe uma condição para a qual a luz transmitida seja máxima (situação em que o atraso de fase gerado pelo material eletro-ótico rotaciona de $\pi/2$ o eixo de polarização da luz). Essa condição é atingida para uma determinada voltagem, conhecida como $V = V_\pi$, conforme representação na curva de intensidade de luz relativa *versus* tensão, aplicada em um compensador Senarmont da Figura9. A equação 23 pode ser reescrita, no caso do efeito eletro-ótico linear, seção II.4, como:

$$\frac{I_s}{I_0} = \sin^2 \left(\frac{\pi V}{2 V_\pi} \right) \quad (24)$$

Nessa configuração, a lâmina de um quarto de onda é posicionada de forma a introduzir uma diferença de fase $\pi/2$, assim, o sistema passa a operar na região de tensão igual a $V_\pi/2$,

adequada para uma análise do efeito sob menores voltagens do sinal modulador e dentro de um regime linear do sinal de resposta. Dessa forma, obtém-se o perfil de intensidade de luz transmitida em função do sinal modulador como o ilustrado em detalhes da Figura9.

Figura9 - Intensidade de luz relativa em função da voltagem *bias* de um compensador Senarmont como o representado na Figura8



Fonte: Adaptada da referência (33).

Escrevendo, então, Γ como uma função do atraso de fase introduzido pela lâmina de $\frac{1}{4}$ de onda e o atraso devido ao campo externo de modulação ($\Gamma_m \sin(\omega t)$), a intensidade de luz relativa do sistema passa a ser descrita como:

$$\frac{I_s}{I_0} = \text{sen}^2 \left(\frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{2} + \Gamma_m \sin(\omega t) \right) \right) \quad (25)$$

Considerando $\Gamma_m \ll 1$, condição obtida com voltagens de modulação pequenas ($V \ll V_\pi$), a equação 25 pode ser reescrita como:

$$\frac{I_s}{I_0} \approx \frac{1}{2} (1 + \Gamma_m \sin(\omega_m t)) \quad (26)$$

Reescrevendo a intensidade de luz relativa de saída da equação 23, agora, em função do campo elétrico, tem-se que:

$$\frac{I_s}{I_o} = \text{sen}^2 \left(\frac{\pi E}{2E_\pi} \right) \quad (27)$$

Assumindo-se que o campo modulador aplicado é da forma $E = E_o \cos(\omega_m t)$, obtém-se:

$$\frac{I_s}{I_o} = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\pi E_o}{E_\pi} \cos(\omega_m t) \right) \quad (28)$$

Já para o caso do efeito eletro-ótico quadrático, se as mesmas considerações acima forem seguidas e levando-se em conta que $\Gamma = \pi(E/E_\pi)^2$, encontra-se:

$$\frac{I_s}{I_o} = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\pi E_o^2}{2E_\pi^2} \cos(2\omega_m t) \right) \quad (29)$$

Assim, observa-se, pelas equações 28 e 29, que a dependência entre a intensidade relativa do feixe transmitido pelo sistema e a frequência do sinal modulador é uma função de ω no caso do efeito eletro-ótico linear (*Pockels*), e de 2ω , no quadrático (*Kerr*).

Como a diferença de fase total pode ser escrita por:

$$\Gamma = \frac{2\pi l}{\lambda} \Delta n \quad (30)$$

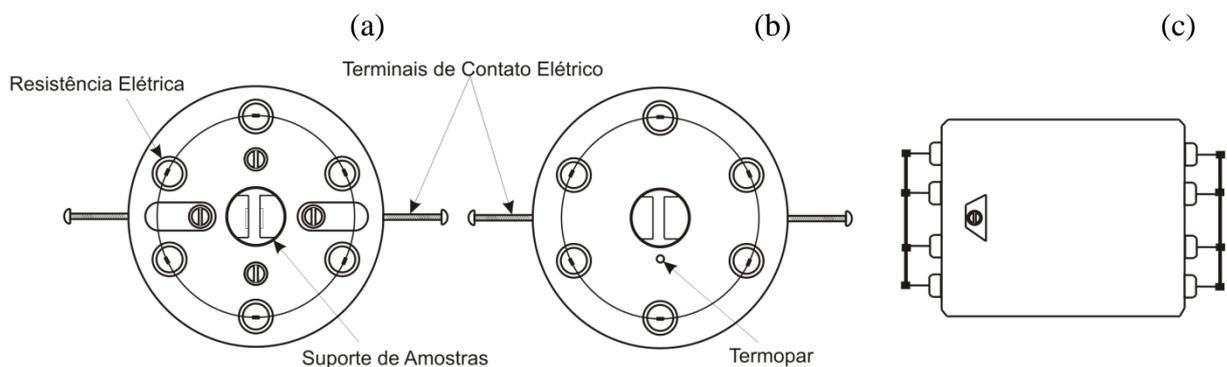
em que l corresponde ao caminho percorrido geometricamente na amostra e, λ , ao comprimento de onda do feixe transmitido. A birrefringência pode ser relacionada aos parâmetros experimentais pela relação:

$$\Delta n (I_s) = \frac{\lambda}{2\pi l} \frac{I_s}{I_o} \quad (31)$$

Portanto, no caso da determinação dos coeficientes eletro-óticos utilizam-se as relações das equações 19 (para o caso do efeito eletro-ótico linear) ou 22 (para o caso do efeito eletro-ótico quadrático) em combinação com os resultados obtidos com a equação 31.

Considerando ainda o fato de que materiais ferroelétricos têm suas propriedades dielétricas e eletro-óticas dependentes da temperatura, as medidas da birrefringência, das cerâmicas de PLZT com terras-raras, foram realizadas em função da temperatura. Para tanto, cada amostra foi acomodada em um sistema de aquecimento⁴, como ilustrado na Figura 10, e sua temperatura foi variada em passos de 10 K, sendo atingidos a uma taxa constante de 2 K/min, dentro de um intervalo de temperatura de 300 K e 600 K, para garantir, dessa forma, a observação do comportamento de suas propriedades eletro-óticas em seus estados ferroelétrico e paraelétrico. Os valores de birrefringência estudados foram obtidos a um campo de aproximadamente 0,3 kV/cm em 200 Hz, sendo escolhida essa frequência a fim de permitir a comparação com os resultados das caracterizações dielétricas realizadas a essa frequência (15).

Figura 10 – Sistema de aquecimento para caracterização eletro-ótica em função da temperatura com vistas: (a) frontal; (b) traseira; e (c) lateral, construído no GCFerr.



Fonte: Elaborada pelo autor

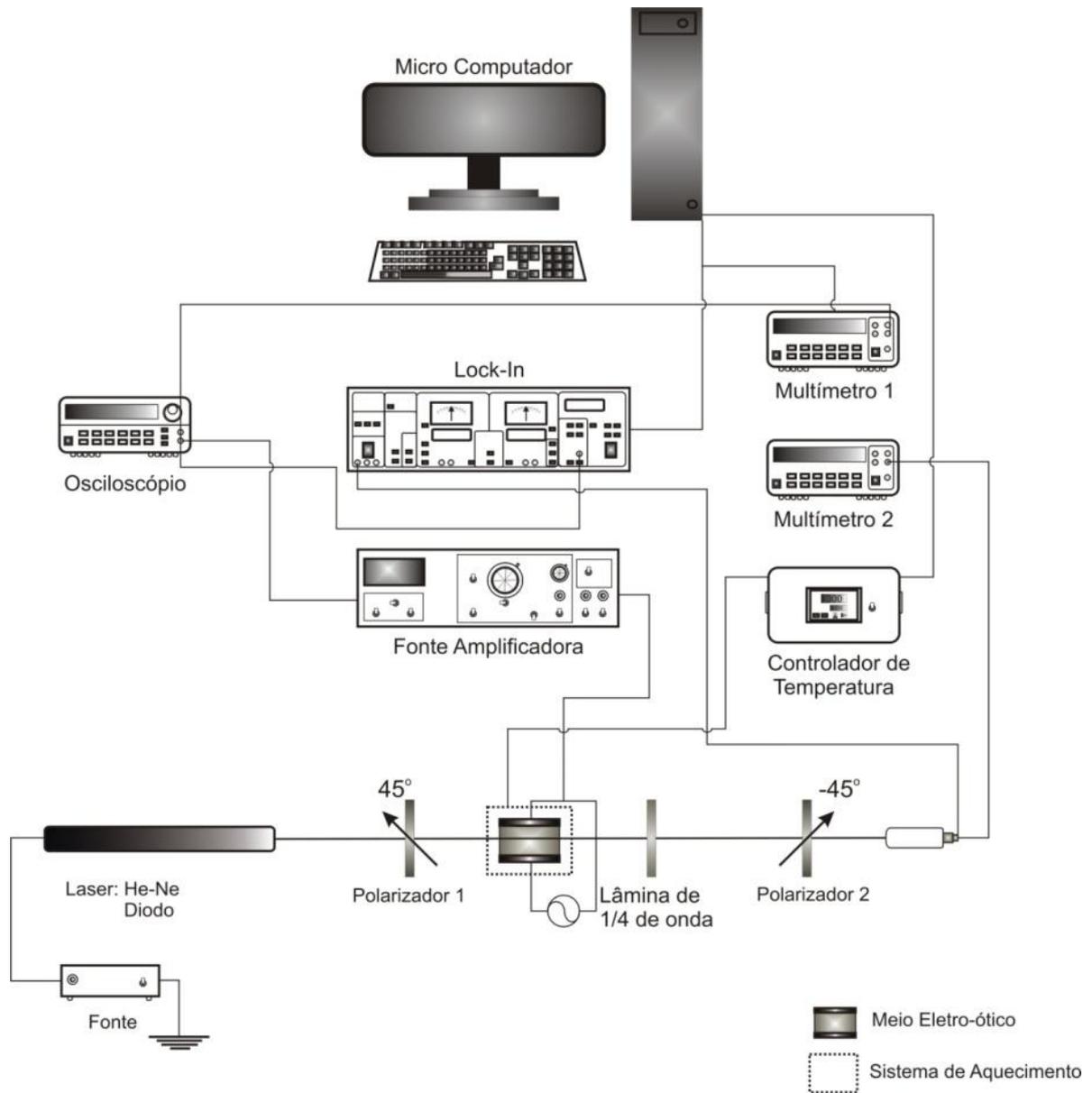
A caracterização eletro-ótica foi realizada nas amostras sem história elétrica (ou seja, não-polarizadas) medindo-se a birrefringência do meio produzida pela aplicação de um campo elétrico modulador. A montagem experimental baseia-se em um compensador Senarmont

⁴Construído pelo Dr. Evaristo Alexandre Falcão, durante seu estágio de pós-doutoramento no GCFerr, sob supervisão da Profa. Dra. Ducinei Garcia.

automatizado, como o representado na Figura 11. O sistema é composto por: um microcomputador (controle e captura de dados); um gerador de funções (como fonte do sinal modulador) Hewlett Packard (modelo 33119A), com limite de operação em 15MHz; um Lock-in (para filtragem e monitoramento do feixe transmitido) Stanford Research Systems (modelo SR530); dois fotodetectores Melles Griot e Newport (modelo 818-IR-L) para a captação da intensidade do feixe transmitido nas regiões do visível e infravermelho; respectivamente, dois multímetros digitais, Hewlett Packard (modelos 34401A) para a leitura da tensão do sinal de saída no fotodetector e digitalização da tensão aplicada à amostra, dois polarizadores; uma lâmina de $\frac{1}{4}$ de onda, própria ao comprimento de onda do laser utilizado, laser's de He-Ne (JDS, Uniphase, 632,8 nm, 19mW), He-Ne (NewPort, 1520nm, 1 mW, modelo 33141), ou de diodo (Phywe, 1310 nm, 5mW), um sistema de aquecimento, Figura 10, e um controlador de temperatura Flyever (Modelo FE5ORPN).

A manipulação dos dados, ou seja, basicamente da razão I_s/I_o em função dos diferentes parâmetros (frequência do campo modulador, temperatura, comprimento de onda e tipo de dopante), nessa montagem experimental, foi realizada com a aplicação dos modelos anteriormente descritos. A caracterização eletro-ótica em função da frequência foi realizada através da aplicação de um campo modulador alternado (a.c), em temperatura ambiente, seguindo passos de 5V da tensão aplicada em um intervalo de 5V a 100V. Anteriormente a cada medida, as amostras foram tratadas termicamente a 600 °C durante 30 minutos, sendo os processos de aquecimento e resfriamento realizados em taxas constantes de 2 °C/min, afim de que qualquer eixo polar remanescente pudesse ser descartado. Como fonte de luz utilizou-se um laser de He-Ne com linha de emissão em 632,8 nm. A birrefringência dos meios cerâmicos foi calculada em frequências de 5, 10, 20, 50, 100, 150, 200 e 250 Hz do campo modulador. Os limites, inferior e superior, da frequência foram escolhidos avaliando a sensibilidade do Lock-In (limite inferior) e o limite de amplificação do campo gerado pelo gerador de funções (99,7%) (limite superior). Os coeficientes eletro-óticos foram determinados a partir do ajuste da curva de Δn vs. E , calculada com a equação 30, utilizando o software de edição gráfica Origin Pro 8, segundo as equações 18 e 21. A caracterização em função do comprimento de onda foi realizada em temperatura ambiente e em comprimentos de onda de 632,8, 1310 e 1520nm, sendo utilizados como fonte de luz os lasers anteriormente citados e o comportamento birrefringente associado ao comportamento equação 6.

Figura 11- Ilustração, da montagem experimental de um compensador do tipo Senarmont, utilizado neste trabalho para a medida da variação da birrefringência em função do campo elétrico e temperatura.



Fonte: Elaborada pelo autor.

IV - Resultados e Discussões

Nesta seção são apresentados os resultados obtidos segundo as técnicas descritas na seção III.2 referentes à caracterização eletro-ótica em cerâmicas PLZT dopadas com elementos

da família dos íons terras-raras (1% em peso dos íons Nd^{+3} , Ho^{+3} , Er^{+3} , Tm^{+3} e Yb^{+3} ou Yb^{+2}). Os resultados obtidos, em função das variáveis comprimento de onda, frequência, número atômico do dopante utilizado e temperatura, foram analisados com o auxílio dos resultados obtidos nas caracterizações ferroelétricas e dielétricas desses materiais.

IV.3 - Propriedades Eletro-ópticas do PLZT:TR

IV.3.a- Caracterização Eletro-Óptica em Função da Frequência

As Figuras 12 e 13 ilustram a birrefringência da composição PLZT 9/65/35, devido aos efeitos Pockels e Kerr, respectivamente, em função da frequência do campo elétrico modulador. Nota-se, mais acentuadamente, para o caso do efeito Pockels na composição sem dopante (Figura 12), que a partir de certo valor de campo elétrico ($\approx 0,3 \text{ kV/cm}$) ocorre uma mudança de inclinação (taxa com que a birrefringência muda com o campo elétrico) na resposta linear, sendo mais intensa em baixos valores de frequência do campo elétrico. No caso da menor frequência analisada, de 5 Hz, por exemplo (alteração mais acentuada), o valor do coeficiente angular da reta na região em que $E > 0,3 \text{ kV/cm}$ é aproximadamente o dobro daquele da reta em $E < 0,3 \text{ kV/cm}$, enquanto que, para a frequência mais alta analisada, de 250 Hz, a diferença entre as duas inclinações é de apenas 30%. Tal resultado indica que a existência de mecanismos de polarização de ordem linear, de reorientação de domínios, por exemplo, ocorrem apenas a partir de campos elétricos cujas amplitudes são superiores a $0,3 \text{ kV/cm}$. Por sua vez, há uma dependência dinâmica para a taxa com que a birrefringência depende da amplitude do campo elétrico: quanto maior a frequência, independente da magnitude de E , menor é essa taxa. Dessa forma, para as frequências mais altas, a variação de Δn com E , entre as duas regiões de amplitude do campo elétrico, tendem a tornarem-se mais próximas.

Figura12 – Birrefringência, devido ao efeito Pockels, em função da amplitude do campo elétrico modulador ac de cerâmica de PLZT 9/65/35 sem dopante, para diferentes frequências.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Figura13 percebe-se que, no caso da contribuição quadrática para a birrefringência da cerâmica PLZT sem dopante, a influência da amplitude do campo elétrico quanto aos valores de $E < 0,3 \text{ kV/cm}$, e $E > 0,3 \text{ kV/cm}$ é menor. Porém, mesmo para esse efeito em que a polarização induzida é o mecanismo responsável, o mesmo comportamento observado na resposta linear em relação à frequência foi também observado, ou seja, quanto maior a frequência, menores são os valores de $\Delta n(E)$.

Figura13 - Birrefringência, devido ao efeito Kerr, em função do campo elétrico modulador alternado (ac) de cerâmica de PLZT 9/65/35, para diferentes frequências.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A diferença de variação da birrefringência entre amplitudes de $E \leq 0,3$ kV/cm e $E \geq 0,3$ kV/cm também foi observada para as cerâmicas de PLZT dopado com os íons terra-rara, como pode ser verificado na Figura14, em que se exemplifica esse comportamento de Δn vs. E , para a contribuição linear (Pockels) à birrefringência, na frequência de 5Hz, tendo sido escolhida essa frequência em virtude da maior intensidade do efeito em baixas frequências.

Percebe-se que o tipo de dopante é um fator relevante para a alteração do coeficiente entre os dois intervalos de campo elétrico. Acredita-se que esse fato se deva às diferentes interações entre dopante e matriz (geração de defeitos na estrutura), de tal forma que, segundo cada dopante, ocorrem diferentes intensidades na formação de mecanismos de polarização de ordem linear. Vale ainda lembrar que a amostra dopada com o íon Nd encontra-se num estado físico distinto das demais, uma vez que sua temperatura de freezing (T_F) está abaixo do intervalo de temperatura considerado, afetando, dessa maneira, possíveis tendências de comportamento, estas podendo ser refinadas ao se avaliar $\Delta n(T)$.

A quebra da continuidade da birrefringência em função do campo elétrico pode também ser observada no efeito Kerr tomando a birrefringência como uma função do quadrado do campo elétrico (Figura15), indicando então que os mecanismos de ordem linear produzem um

efeito dinâmico também na atividade dos mecanismos de ordem quadrática (mecanismos de indução). A existência dessa quebra tornou necessária a introdução de um fator de correção junto à equação 22 nas regiões onde a amplitude do campo elétrico externo é superior a 0,3 kV/cm, este simulando a existência de uma birrefringência natural ($\Delta n(\omega)$) com dependência na frequência do campo elétrico externo. De maneira análoga ao efeito linear, percebe-se, pelos desvios nos ajustes segundo a equação 22, que a influência dos mecanismos de polarização linear afeta a continuidade do efeito quadrático dependendo também do tipo de dopante utilizado.

Figura 14 – Birrefringência devido ao efeito Pockels, em função da amplitude do campo elétrico modulador (a_c), de cerâmicas de PLZT:TR, onde TR = (a) Nd; (b) Ho; (c) Er; (d) Tm; e (e) Yb.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura15 - Birrefringência, devido ao efeito Kerr, em função do quadrado do campo elétrico modulador alternado (ac) de cerâmica de PLZT 9/65/35, para diferentes frequências, nas cerâmicas de PLZT 9/65/35 e PLZT:TR, onde TR = (a) Nd.; (b) Ho; (c) Er; (d) Tm; e (e) Yb.

Fonte: Elaborada pelo autor

A Figura 16(a) e (b) ilustra os resultados dos ajustes lineares (equação 19) entre os intervalos de campo elétrico $0,1 \leq E \leq 0,3$ kV/cm, e $0,3 \leq E \leq 0,5$ kV/cm, respectivamente. Pode-se notar que, em termos de valores absolutos, os resultados obtidos para as amostras dopadas são, para as cerâmicas dopadas com os íons Nd, Ho e Er, menores que aqueles encontrados para a amostra pura. No entanto, o contrário acontece para as cerâmicas dopadas com os íons Tm e Yb. Nota-se, ainda, a ocorrência de uma dispersão dos valores relacionados à primeira derivada da birrefringência em relação ao campo elétrico externo em função do número atômico do íon dopante. Essa dispersão diminui juntamente com o aumento da frequência do campo modulador, diminuindo com o aumento do número atômico até o íon de número 68, a partir do qual é observado um claro aumento nessa relação. Esse comportamento pode ser associado ao tipo de defeito que está sendo gerado devido às ocupações desses íons nos sítios A e B. Sabe-se que existe uma dependência entre a ocupação dos sítios A e B e o número atômico do íon dopante (15). A ocupação acima de 50% dos íons Er, Ho e Nd no sítio B torna predominante a geração de vacâncias de chumbo, desfavorecendo a mobilidade dos dipolos, enquanto os íons túlio e itérbio tendem a gerar vacâncias de oxigênio, produzindo maior deformação da cela unitária e, por consequência, um aumento da resposta linear pela maior distorção dos parâmetros de rede (15).

Figura 16—Coeficiente da variação da birrefringência com a amplitude do campo elétrico em função do número atômico do íon terra-rara dopante, em cerâmicas de PLZT 9/65/35. Os valores dos coeficientes foram obtidos a partir do ajuste linear dos pontos experimentais das curvas Δn versus campo elétrico (como da Figura 14, para 5 Hz), para cada frequência, no intervalo (a) $E \leq 0,3$ kV/cm e (b) $E \geq 0,3$ kV/cm. As linhas pontilhadas referem-se ao valor encontrado para os limites inferior (5 Hz) e superior (250 Hz) do coeficiente para a cerâmica de PLZT 9/65/35 não dopada.

(a)

(b)

Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura17 ilustra, simultaneamente, as curvas de birrefringência devido aos efeitos Kerr e Pockels, nos limites inferior (5 Hz) e superior (250Hz) das frequências utilizadas em um comprimento de onda de 632,8 nm da radiação incidente. A birrefringência relativa às demais frequências foram omitidas a fim de facilitar a visualização dos resultados. Em todas as amostras estudadas, o caráter histerético, típico de materiais ferroelétricos, é evidenciado na observação do comportamento birrefringente de subida e descida. No entanto, dada a baixa intensidade dos campos utilizados, a diferença entre os caminhos de subida e descida é relativamente pequena, tornando-se menor à medida que a frequência do campo aplicado aumenta; tal comportamento é também evidenciado no comportamento ferroelétrico, observado nas curvas de histerese em (15), em que se evidencia uma diminuição dos valores da polarização remanescente, vistos na Tabela 2. Observa-se que, principalmente na amostra não dopada, o efeito quadrático (tipo Kerr), efeito de indução de dipolos, é predominante sobre o efeito linear (tipo Pockels), efeito de reorientação de dipolos, havendo então uma redução significativa desse efeito nas amostras dopadas. Nota-se que, na composição pura, a diferença entre o efeito linear e o quadrático está em torno de duas ordens de grandeza, enquanto que, para as cerâmicas dopadas, essa diferença é reduzida a uma ordem de grandeza. Esse comportamento pode ser justificado em virtude da influência que a ocupação de cada íons tem na célula unitária, onde íons de menor número atômico (maior raio iônico) ocupam preferencialmente os sítios A e íons de maior número atômico (menor raio iônico) ocupam preferencialmente o sítio B. É então possível concluir que a ocupação iônica no sítio A, com base no número atômico, tende a manter a prevalência da resposta quadrática, diminuindo juntamente com a resposta linear, até que, para certos valores de número atômico, aqueles correspondentes aos íons túlio e itérbio, a ocupação no sítio B favorece a resposta linear, em detrimento da resposta quadrática, a qual se deve pela distorção dos parâmetros de rede e conseqüente formação de dipolos permanentes. Esta é melhor observada na Figura18, na qual são apresentados os valores de birrefringência, em valor absoluto, obtidos em uma campo elétrico de aproximadamente 0,3 kV/cm.

Figura17 – Birrefringência quadrática (Kerr) e linear (Pockels) em função da amplitude do campo elétrico ($E < 0,3 \text{ kV/cm}$) em cerâmicas de (a) PLZT 9/65/35 e PLZT:TR 9/65/35, onde TR = (b) Nd; (c) Ho; (d) Er; (e), Tm; e (f) Yb, nas frequências 5 Hz e 250 Hz. As setas indicam os sentidos de subidas e decidas do campo elétrico.

Fonte: Elaborada pelo autor

Figura18 – Birrefringência efetiva para os efeitos quadrático (Kerr) e linear (Pockels) em função do número atômico do dopante utilizado, em cerâmicas PLZT:TR, onde TR = Nd, Ho, Er, Tm e Yb. As linhas tracejadas e pontilhadas correspondem aos valores da birrefringência devido aos efeitos Kerr e Pockels, respectivamente para uma amostra pura. As linhas que unem os pontos experimentais são um guia para os olhos.

Fonte: Elaborada pelo autor

Na Figura19 são apresentados os valores dos coeficientes eletro-óticos devidos ao efeito quadrático, calculados a partir da equação 22 e dos dados experimentais ilustrados na Figura17 (com acréscimo das demais frequências utilizadas), no intervalo de campo elétrico $0,1 \leq E \leq 0,3$ kV/cm. Similarmente ao comportamento birrefringente observado na Figura17, percebe-se a diminuição do coeficiente com o aumento da frequência do campo modulador. Com exceção dos coeficientes em baixas frequências ($f < 20$ Hz), é observada uma dependência praticamente linear entre os coeficientes R_c 's relativos e a frequência para todas as amostras cuja inclinação torna-se dependente do íon dopante, como observado na Figura19.

Figura19– R_c/R_{\max} em função da frequência ($E < 0,3 \text{ kV/cm}$) de cerâmicas de PLZR:TR, onde TR = Nd, Ho, Er, Tm e Yb.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Figura20 são observados os resultados dos ajustes lineares realizados a partir dos dados ilustrados na Figura19. Nota-se que não foi identificado nenhum padrão específico em relação à essa variável e o número atômico do dopante utilizado, no entanto, pode-se identificar que as amostras dopadas com os íons Ho e Yb apresentam maior variação do efeito quadrático em relação à frequência do que as amostras puras e dopadas com os íons Nd, Er e Tm. Esse efeito pode ocorrerem razão da formação de defeitos pontuais que inibem a mobilidade dos dipolos e, por consequência, a indução de dipolos devido ao efeito quadrático.

Figura20 – Variação do coeficiente Kerr com a frequência ($\Delta(Rc/R_{CMax})/\Delta f$) em função do número atômico do dopante utilizado das cerâmicas de PLZT 9/65/35 e PLZT:TR, onde TR = Nd; Ho; Er;; Tm; e Yb. A linha pontilhada representa o ajuste feito para a cerâmica PLZT não dopada.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Figura21 são apresentados os valores do coeficiente Kerr (efeito quadrático), calculados a partir da equação 22, como uma função do número atômico do íon dopante e em diferentes frequências, estes calculados nos intervalos de campo elétrico de $0,1 \leq E \leq 0,3$ kV/cm; na Figura 22 são apresentados os valores do coeficiente Kerr calculados no intervalo de campo elétrico de $0,3 \leq E \leq 0,5$ kV/cm. Os valores dos coeficientes obtidos para a cerâmica pura no intervalo $0,1 \leq E \leq 0,3$ kV/cm foi de $(0,48 \pm 0,05) \cdot 10^{-16} \text{ m}^2/\text{V}^2$ em uma frequência de 5Hz, e de $(0,34 \pm 0,04) \cdot 10^{-16} \text{ m}^2/\text{V}^2$ em uma frequência de 250 Hz. Já no intervalo de $0,3 \leq E \leq 0,5$ kV/cm, foram obtidos os valores de $(0,51 \pm 0,05) \cdot 10^{-16} \text{ m}^2/\text{V}^2$ em uma frequência de 5Hz e $(0,37 \pm 0,06) \cdot 10^{-16} \text{ m}^2/\text{V}^2$ em uma frequência de 250 Hz. É observado que a incorporação do dopante reduz substancialmente os valores dos coeficientes Kerr, os quais diminuem com o aumento do número atômico. De maneira análoga ao comportamento evidenciado na Figura16, percebe-se uma dependência entre a dispersão dos valores do coeficiente em função da frequência, esta também dependente do número atômico. Nota-se que a difusividade máxima ocorre nas amostras dopadas com os íons hólmio e itérbio, sendo que ambas podem apresentar raios iônicos intermediários em relação aos íons que normalmente ocupam os sítios A e B (chumbo – sítio A e zircônio e titânio - sítio B). A difusividade pode ocorrer devido à maior

probabilidade desses íons ocuparem ambos os sítios, afetando, dessa maneira, a mobilidade dos dipolos elétricos em razão da formação tanto de vacâncias de chumbo como de oxigênio.

Figura21 – Coeficiente Kerr como uma função do dopante utilizado, nas diversas frequências trabalhadas no intervalo de campo elétrico de $0,1\text{kV/cm} \leq E \leq 0,3\text{ kV/cm}$, em cerâmicas de PLZT:TR, onde TR = Nd, Ho, Er, Tm e Yb. A linha que une os pontos é apenas um guia para os olhos.

Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 22 – Coeficiente Kerr como uma função do dopante utilizado, nas diversas frequências trabalhadas no intervalo de campo elétrico de $0,3\text{ kV/cm} \leq E \leq 0,5\text{ kV/cm}$, em cerâmicas de PLZT:TR, onde TR = Nd, Ho, Er, Tm e Yb. A linha que une os pontos é apenas um guia para os olhos.

Fonte: Elaborada pelo autor

Na Figura 23 são observados os dados referentes à diferença entre os valores dos coeficientes eletro-óticos Kerr apresentados na Figura 22. Nota-se que, apesar do comportamento observado na Figura 22, ambos os intervalos de amplitude de campo elétrico considerado (a) $0,1 \text{ kV/cm} \leq E \leq 0,3 \text{ kV/cm}$ e (b) $0,3 \text{ kV/cm} \leq E \leq 0,5 \text{ kV/cm}$, são similares; a diferença entre eles revela uma clara dependência do número atômico do íon dopante, sendo mais acentuada nas amostras dopadas com os íons túlio e itérbio, estas tendo ocupação no sítio B, a qual favorece o efeito linear. Observa-se que o efeito de dispersão é similar àquele observado na Figura 16, referente ao efeito linear; no entanto, este é minimizado na cerâmica dopada com o íon neodímio.

Figura 23—Diferença entre os coeficientes Kerr (em valores relativos), nos intervalos de amplitude do campo elétrico (a) $0,1 \text{ kV/cm} \leq E \leq 0,3 \text{ kV/cm}$ e (b) $0,3 \text{ kV/cm} \leq E \leq 0,5 \text{ kV/cm}$, em função do número atômico, em cerâmicas de PLZT:TR, onde TR = Nd, Ho, Er, Tm e Yb. A linha que une os pontos é apenas um guia para os olhos.

Fonte: Elaborada pelo autor.

É possível notar, mais claramente, na Figura 22 (a) e (b), o comportamento anômalo da amostra dopada com o íon érbio em relação às demais amostras, na qual se observa a abrupta redução dos valores dos coeficientes Kerr. Acredita-se que esse comportamento antiferroelétrico observado nessa composição, Botero (15). A ocorrência dessa propriedade pode reduzir os valores da polarização remanescente afetando, então, a intensidade da resposta birrefringente do material.

IV.3.b Caracterização Eletro-Ótica em Função Comprimento de Onda

Na seção II.3, da introdução teórica, é observado que a relação entre o comprimento de onda e o índice de refração da radiação incidente é descrita pela fórmula de dispersão de Sellmeier, a qual prevê a diminuição dos valores do índice de refração com o aumento do comprimento de onda (32, 39, 40). Uma vez que a birrefringência de um material é expressa pela diferença entre os índices de refração dos eixos ordinário e extraordinário, e supondo que ambos os índices comportem-se segundo o descrito na fórmula de Sellmeier, supõe-se que os valores da birrefringência, ou da variação da birrefringência, sofrerão influências similares em relação ao comprimento de onda, como observado na Figura24, em que uma curva simulada ilustra o comportamento birrefringente em relação ao comprimento de onda para um material genérico.

Figura24 - Birrefringência como uma função do comprimento de onda. Curva simulada, em software de edição gráfica Origin versão 8, a partir da equação 6 para um material genérico.

Fonte: Elaborada pelo autor

Na Figura25 são apresentadas as curvas da birrefringência total (que considera o efeito eletro-ótico Pockels e Kerr) em função do comprimento de onda da radiação incidente para as cerâmicas não dopadas e dopadas com os íons neodímio e itérbio que, como previsto pela equação de Sellmeier, apresentam uma redução nos valores da birrefringência com o aumento

dos valores do comprimento de onda da radiação incidente. Na Figura26, são apresentadas as curvas da birrefringência total em função do comprimento de onda da radiação incidente para as cerâmicas dopadas com os íons hólmio, érbio e túlio, as quais não seguem o comportamento descrito pela equação de Sellmeier. Os valores da birrefringência, nesse caso configurado como efeito eletro-ótico transversal, são obtidos através de um valor efetivo, que considera a diferença entre os índices de refração nos eixos ordinário (n_o) e extraordinário (n_e). Desse modo, as variações dos índices de refração em função, nesse caso, do comprimento de onda, podem ser distintas para n_e e n_o , ou seja, o comportamento birrefringente em um mesmo comprimento de onda pode depender do eixo ótico considerado, de forma a haver comportamentos não previstos pela equação de Sellmeier. Pode-se notar que, entre o conjunto de amostras avaliadas, aquela sem dopante corresponde a que mais se aproxima do comportamento previsto (apesar do número reduzido de pontos utilizados na análise), ocorrendo um desvio desse comportamento nas amostras dopadas. Não se observa, a princípio, uma tendência clara de variação da birrefringência em função do comprimento de onda, considerando-se o tipo/efeito dos dopantes terras-raras utilizados. Sendo assim, propõe-se um estudo mais específico da variação da birrefringência em função do comprimento de onda, considerando suas variações direcionais, por meio da caracterização eletro-ótica em amostras sujeitas a campos elétricos estáticos (BIAS), ou polarizadas, no intento de relacionar o comportamento observado da birrefringência em detrimento do tipo de dopante utilizado.

Figura25 – Birrefringência em função do comprimento de onda da radiação incidente, em cerâmicas PLZT:TR, das amostras onde TR = Pura, Nd e Yb. A linha que une os pontos é apenas um guia para os olhos.

Figura26 - Birrefringência em função do comprimento de onda da radiação incidente, em amostras PLZT:TR, das amostras onde TR = Ho, Er e Tm. A linha que une os pontos é apenas um guia para os olhos.

Fonte: Elaborada pelo autor

IV.3.c Caracterização Eletro-Ótica em Função da Temperatura

Na Figura27, são apresentadas as curvas de birrefringência (devido ao efeito eletro-ótico linear, Pockels; quadrático, Kerr; e a soma dos efeitos, Pockels+Kerr, birrefringência total) em função da temperatura, obtidas através da configuração transversal para medidas do efeito eletro-ótico das amostras estudadas. Sabe-se que, em materiais ferroelétricos comuns, o valor máximo da birrefringência ocorre na mesma temperatura em que há um máximo da corrente piroelétrica, que pode ser ligeiramente inferior ao valor de temperatura no qual as amostras pré-polarizadas “perdem” a polarização remanescente (41, 42) para os materiais com transição de fase de segunda ordem, e/ou difusas. No caso dos ferroelétricos relaxores, a temperatura na qual se anulam os valores da polarização remanescente identifica também a temperatura de *freezing* desses materiais. Nesses casos, tanto a temperatura de *freezing* quanto a temperatura de máxima corrente piroelétrica são inferiores aos valores da temperatura de máxima permissividade elétrica. Como proposto por Dal-Young Kim nas referências (43, 44), em medidas de birrefringência em função da temperatura, foi acordado que há um máximo nos valores da variação da birrefringência em função da temperatura exatamente na temperatura de *freezing* de cerâmicas ferroelétricas de PLZT. Neste trabalho, o comportamento observado dos valores da birrefringência em função da temperatura é similar àqueles reportados por Dal-Young Kim, no entanto, os valores da temperatura, em que ocorre um máximo nos valores de birrefringência total (efeito Kerr+Pockels) são, em geral,

superiores àqueles encontrados para a temperatura de *freezing* dessas cerâmicas (Tabela 2), também mostradas nos gráficos da Figura27; porém, são muito próximos aos valores da temperatura de máxima permissividade dielétrica ($T_{M(\epsilon)}$), identificados nos gráficos da Figura27 e realçados na

Figura28, a qual relaciona a derivada térmica primeira da birrefringência como uma função da temperatura. É observado, tanto na Figura27 quanto na

Figura28, que para todo o conjunto de amostras a birrefringência, tanto devido ao efeito linear quanto ao quadrático, há a tendência de desaparecer em torno de 600 K, de forma que pode-se então associar essa temperatura ao real estado paraelétrico desses materiais. Na Figura27(f) é apresentado o comportamento da curva de birrefringência como função da temperatura da amostra dopada com o íon Yb, tanto não-polarizada quanto polarizada (a amostra foi polarizada em um campo de 1 kV/mm, durante 30 minutos, em temperatura de 80°C). Uma vez que todos os dipolos no material foram criados durante o processo de polarização, a resposta quadrática, devido à criação de dipolos, foi totalmente omitida, enquanto a resposta linear, devido à reorientação de dipolos, foi intensificada pelo aumento da intensidade dos vetores de dipolo durante o processo de polarização. Observou-se nessa curva, sinal da amostra polarizada, que os valores da birrefringência linear aumentaram em relação à amostra não-polarizada, aproximadamente dobrando em valor em torno das temperaturas de *freezing* ($T_{f(\epsilon)}$) e máxima permissividade dielétrica ($T_{M(\epsilon)}$) e triplicando em torno da temperatura de *Burns* (T_B). No entanto, apesar desse aumento, foram observadas inúmeras oscilações na resposta do sinal linear, havendo, então, a necessidade da estabilização desse sinal afim de se avaliar a influência da pré-polarização nesses efeitos para, por fim, associá-los ao tipo de dopante utilizado.

A

Figura29 ilustra a relação entre a temperatura de máximo valor da birrefringência total, T_{MB} , e o número atômico do dopante utilizado. A presença do dopante na rede cristalina desloca os valores de T_{MB} distanciando-os da máxima temperatura de *freezing* e, simultaneamente tendendo à estabilidade próxima à temperatura de máxima permissividade dielétrica. Ao avaliar a substituição iônica, observa-se que, à medida que os dopantes ocupam os sítios B da estrutura perovskita do PLZT (aumenta o número atômico), há um aumento dos valores de T_{MB} , comportamento este similar ao observado nos valores do campo coercitivo e polarização remanescente (Tabela 2).

Na

Figura30 são apresentados os resultados da diferença entre a temperatura de máxima permissividade dielétrica e máxima birrefringência ($(T_{M(\epsilon)} - T_{MB})$) com uma função do número atômico do dopante utilizado. A presença do dopante na rede cristalina reduz os valores dessa diferença em relação à amostra sem dopante, havendo, então, um aumento praticamente linear com o aumento do raio atômico. Esse aumento linear é somente quebrado pela amostra dopada com o íons érbio, como já citado anteriormente.

Figura27 – Birrefringência em função da temperatura das amostras cerâmicas PLZT pura (a) e PLZT:TR, onde TR = Nd (b), Ho (c), Er (d), Tm (e) e Yb (f)

Fonte: Elaborada pelo autor

Figura28 – $\delta\Delta n$ em relação à temperatura como uma função da temperatura, em cerâmicas de: (a) PLZT 9/65/35 e PLZT:TR 9/65/35, onde TR = (b) Nd, (c) Ho, (d) Er, (e) Tm, e (f) Yb.

Fonte: Elaborada pelo autor

Figura29 – Valores das temperaturas de máxima birrefringência (T_{MB}) em cerâmicas de PLZT 9/65/35 e PLZT:TR, onde TR = Nd, Ho, Er, Tm e Yb, dopadas com 1% em peso. A linha tracejada representa a T_{MB} referente à cerâmica PLZT sem dopante.

Fonte: Elaborada pelo autor

Figura30 – Diferença entre as temperaturas de máxima permissividade dielétrica ($T_{M(\epsilon)}$) e máxima birrefringência (T_{MB}) em cerâmicas de PLZT 9/65/35 e PLZT:TR 9/65/35, onde TR = Pura, Nd, Ho, Er, Tm e Yb dopadas com 1% em peso. A linha tracejada representa a diferença $T_{M(\epsilon)} - T_{MB}$ referente à cerâmica PLZT sem dopante.

Fonte: Elaborada pelo autor

VI - Conclusões

Neste trabalho realizou-se a caracterização eletro-ótica de cerâmicas de PLZT dopadas com os íons terras-raras neodímio, hólmio, érbio, túlio e itérbio, em função das variáveis frequência do campo elétrico modulador, comprimento de onda da radiação incidente e da temperatura. De maneira geral, foi observada a predominância do efeito tipo Kerr (quadrático) em detrimento do efeito tipo Pockels (Linear). Foi também constatado um efeito anômalo na resposta linear em função do campo elétrico modulador, o que gerou duas diferentes

intensidades de resposta em ambos os efeitos (Kerr e Pockels) dependendo do intervalo de amplitude do campo elétrico modulador em que a medida foi realizada.

A caracterização em função da frequência revelou a tendência de diminuição da birrefringência com o aumento da frequência do campo elétrico modulador, resultado este que concorda com o observado nesse conjunto de amostras do comportamento relativo à dependência entre a polarização remanescente e a frequência. Foi verificado que a dependência entre a birrefringência e frequência é também uma função do número atômico do íon dopante, sendo mais ou menos intensa segundo o tipo de ocupação. Nota-se que a dispersão presente no efeito Pockels é mais acentuada na cerâmica dopada com o íon neodímio, diminuindo na cerâmica dopada com hólmio, a partir do qual tende a elevar-se com o aumento do número atômico, exceto para a cerâmica dopada com o íon érbio. Já em se tratando da dispersão relacionada ao efeito Kerr, foi observada uma tendência de aumento na dispersão desde a cerâmica dopada com o número atômico, ocorrendo uma quebra dessa tendência na cerâmica dopada com érbio.

A análise em função do comprimento de onda revelou um comportamento contraditório daquele previsto em literatura. Acredita-se que essa quebra seja em razão das diferentes relações entre os índices de refração ordinário e extraordinário, o campo elétrico modulador e comprimento de onda da radiação incidente, não sendo evidenciada uma relação com o tipo de dopante utilizado.

Na análise da birrefringência em função da temperatura foram evidenciadas as temperaturas nas quais ocorrem os valores máximos das birrefringências para cada uma das composições. De maneira geral, é observada uma dependência entre os picos, positivo e negativo, das derivadas primeiras da birrefringência em relação à temperatura, estando associados às temperaturas de freezing e Burns, respectivamente. Nessa mesma análise, observou-se que, em torno de 600 K, esses materiais apresentam um comportamento típico de materiais paraelétricos.

Dos resultados obtidos nessas caracterizações, conclui-se a viabilidade do emprego da técnica de caracterização compensador Senarmont, sendo, de maneira geral, facilmente adaptável a outros intervalos de temperatura e outros materiais, havendo, portanto, a possibilidade de correlação entre os resultados das caracterizações eletro-ópticas com aquelas

realizadas nas caracterizações dielétricas, ferroelétricas e piroelétricas nesses e em outros sistemas.

VII – Propostas de Trabalhos Futuros

Estudos do comportamento birrefringente em amostras pré-polarizadas afim de verificar alterações no comportamento birrefringente e nos valores das temperaturas características observadas nas amostras não-polarizadas.

Estudo aprofundado das relações existentes entre o comportamento birrefringente e as variáveis aqui estudadas, a fim de determinar as causas das anomalias observadas.

Ampliação do intervalo de temperatura estudado afim de que sejam contempladas todas as temperaturas características do comportamento relaxor.

Aplicação do método e protocolo de caracterização utilizado neste trabalho em outros sistemas.

VIII –Bibliografia

1. BARDEEN, J.BRATTAIN, W.H. The Transistor, a Semi-Conductor Triode. **Physical Review**, v. 74, n. 2: p. 230-231, 1948.
2. HAERTLING, G.H. Ferroelectric ceramics: History and technology. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, n. 4: p. 797-818, 1999.
3. HAERTLING, G.H. Hot-Pressed Ferroelectric Lead Zirconate Titanate Ceramics for Electro-Optical Applications. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 49, n. 6: p. 564-8, 1970.
4. LEVINSON, L.M. **Electronic ceramics : properties, devices and applications**, New York: Marcel Dekker, 1988.

5. PARK, H.B., et al. 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.
6. DE CAMARGO, A.S.S., et al. 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, n. 24: p. 241112-1 - 241112-3, 2005.
7. DE CAMARGO, A.S.S., et al. Effect of Nd^{3+} concentration quenching in highly doped lead lanthanum zirconate titanate transparent ferroelectric ceramics. **Journal of Applied Physics**, v. 101, n. 5: p p.053111-1 - p.053111-4. 2007.
8. DE CAMARGO, A.S.S., et al. Structural and spectroscopic properties of rare-earth (Nd^{3+} , Er^{3+} , and Yb^{3+}) doped transparent lead lanthanum zirconate titanate ceramics. **Journal of Applied Physics**, v. 95, n. 4: p. 2135-2140, 2004.
9. DE CAMARGO, A.S.S., et al. Infrared to visible frequency upconversion temperature sensor based on Er^{3+} -doped PLZT transparent ceramics. **Solid State Communications**, v. 137, n. 1-2: p. 1-5, 2006.
10. SMOLENSKIĬ, G.A. **Ferroelectrics and related materials**, New York: Gordon and Breach Science Publishers, 1984.
11. DAMJANOVIC, D. Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics. **Reports on Progress in Physics**, v. 61, n. 9: p. 1267-1324, 1998.
12. NEWNHAM, R.E. **Properties of materials : anisotropy, symmetry, structure**, Oxford: Oxford University Press, 2005.
13. JAFFE, B. **Piezoelectric ceramics**, London: Academic Press, 1971.
14. BHALLA, A.S.;GUO, R.Y.ROY, R. The perovskite structure - a review of its role in ceramic science and technology. **Materials Research Innovations**, v. 4, n. 1: p. 3-26, 2000.
15. BOTERO, E.R. **Regras de ocupação e influência de dopantes trivalentes em matrizes cerâmicas transparentes de PLZT 9/65/35**, 2010, p. 140, Thesis (Doctorate in Physics) - Department of Physics, São Carlos Federal University São Carlos, 2010.
16. PAULING, L. Principles Determining the Structure of High-Pressure Forms of Metals - the Structures of Cesium(Iv) and Cesium(V). **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 86, n. 5: p. 1431-1433, 1989.
17. FERRARO, P.;GRILLI, S.DE NATALE, P., **Ferroelectric crystals for photonic applications including nanoscale fabrication and characterization techniques**: Springer series in materials science,, 2009, Springer,; Berlin. p. xviii, 422 p. ill. 24 cm.
18. HAERTLIN.GHLAND, C.E. Hot-Pressed $(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ Ferroelectric Ceramics for Electrooptic Applications. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 54, n. 1: p. 1-&, 1971.
19. UCHINO, K. **Ferroelectric devices**, New York: Marcel Dekker, 2000.

20. HEALD, M.A.MARION, J.B. **Classical electromagnetic radiation**, Victoria, Melbourne: Brooks/Cole, 1995.
21. FOX, M. **Optical properties of solids**, Oxford ; New York: Oxford University Press, 2001.
22. SZE, S.M.NG, K.K. **Physics of semiconductor devices**, Hoboken, N.J.: Wiley-Interscience, 2007.
23. KLEEMANN, W. The relaxor enigma - charge disorder and random fields in ferroelectrics. **Journal of Materials Science**, v. 41, n. 1: p. 129-136, 2006.
24. BOVTUN, V., et al. Structure of the dielectric spectrum of relaxor ferroelectrics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, n. 10-11: p. 1307-1311, 2001.
25. ISUPOV, V.A. Nature of physical phenomena in ferroelectric relaxors. **Physics of the Solid State**, v. 45, n. 6: p. 1107-1111, 2003.
26. GLAZOUNOV, A.E.TAGANTSEV, A.K. Direct evidence for Vogel-Fulcher freezing in relaxor ferroelectrics. **Applied Physics Letters**, v. 73, n. 6: p. 856-858, 1998.
27. PIRC, R.BLINC, R. Vogel-Fulcher freezing in relaxor ferroelectrics. **Physical Review B**, v. 76, n. 2: p. 2007.
28. SANTOS, I.A.EIRAS, J.A. Phenomenological description of the diffuse phase transition in ferroelectrics. **Journal of Physics-Condensed Matter**, v. 13, n. 50: p. 11733-11740, 2001.
29. GONNARD, P.TROCCAZ, M. Dopant Distribution between a and B Sites in Pzt Ceramics of Type-Abo3. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 23, n. 3-4: p. 321-326, 1978.
30. SHANNIGRAHI, S.R., et al. Effect of rare earth (La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er and Yb) ion substitutions on the microstructural and electrical properties of sol-gel grown PZT ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, n. 1: p. 163-170, 2004.
31. BORN, M.WOLF, E. **Principles of optics : electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light**, Cambridge: Cambridge University Press, 1997, 1980.
32. Didomeni .M, Wmple, SH. Oxygen-Octahedra Ferroelectrics .I. Theory of Electro-Optical and Nonlinear Optical Effects. **Journal of Applied Physics**, v. 40, n. 2: p. 720-&, 1969.
33. YARIV, A.YEH, P. **Optical waves in crystals : propagation and control of laser radiation**, New York ; Chichester: Wiley, 1984.
34. MOHR, D., et al. Solid state NMR as a new approach for the structural characterization of rare-earth doped lead lanthanum zirconate titanate laser ceramics. **Solid State Sciences**, v. 10, n. 10: p. 1401-1407, 2008.
35. KAMINOW, I.P.KOCH, T.L. **Optical fiber telecommunications IIIA**, San Diego, Calif. ; London: Academic Press, 1997.
36. ZHENG, Z.Q., et al. Optical properties of Er³⁺/Yb³⁺-codoped transparent PLZT ceramic. **Physica B-Condensed Matter**, v. 403, n. 1: p. 44-49, 2008.

37. YAMAMOTO, J.K. **Growth and Characterization of Ferroelectric Single Crystal Fibers Produced by the Laser Heated Pedestal Growth Technique**, 1990, p. 257, Thesis (Doctor of Philosophy) - Physics Department, Pennsylvania State University, Michigan, 1990.
38. TIPLER, P.A.MOSCA, G. **Physics for scientists and engineers**, New York: W.H. Freeman, 2003.
39. ABARKAN, M., et al. Frequency and wavelength dependencies of the electro-optic coefficients in SBN : 60 single crystal. **Applied Physics B-Lasers and Optics**, v. 91, n. 3-4: p. 489-492, 2008.
40. HE, C.J., et al. Wavelength dependence of electro-optic effect in tetragonal lead magnesium niobate lead titanate single crystals. **Journal of Applied Physics**, v. 100, n. 11: p. 113119-1 - 113119-4, 2006.
41. BURNS, G., et al. Ferroelectric (Pb,Ba)Nb₂O₆ near the Morphotropic Phase-Boundary. **Applied Physics Letters**, v. 57, n. 6: p. 543-544, 1990.
42. GUO, R. **Ferroelectric Properties of Lead Barium Niobate Compositions Near The Morphotropic Phase Boundary**, 1990, p. -, Pennsylvania, 1990.
43. KIM, D.Y.;CHOI, J.J.KIM, H.E. Random exchange-type electro-optic behavior of Pb_{0.865}La_{0.09}(Zr_{0.65}Ti_{0.35})O₃ relaxor ferroelectrics. **Applied Physics Letters**, v. 81, n. 4: p. 706-708, 2002.
44. KIM, D.Y.;CHOI, J.J.KIM, H.E. Birefringence study of the freezing mechanism of lanthanum-modified lead zirconate titanate relaxor ferroelectrics. **Journal of Applied Physics**, v. 93, n. 2: p. 1176-1179, 2003.