

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

Flávio Paulo Milton

Ferroelétricos Relaxores Canônicos: Um estudo a partir do efeito eletro-óptico em função da
temperatura

UFSCar – São Carlos

Novembro/2013

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

Flávio Paulo Milton

Ferrolétricos Relaxores Canônicos: Um estudo a partir do efeito eletro-óptico em função da temperatura

Tese para a obtenção do título de Doutor 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

Novembro 2013

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

M662fr Milton, Flávio Paulo.
Ferroelétricos relaxores canônicos : Um estudo a partir do
efeito eletro-óptico em função da temperatura / Flávio Paulo
Milton. -- São Carlos : UFSCar, 2015.
125 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos,
2013.

1. Ferroelétricos. 2. Propriedades dielétricas. 3. Efeito
eletro-óptico. 4. Perovskitas. 5. Materiais relaxores. I. Título.

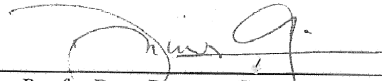
CDD: 537.2448 (20^a)

FLÁVIO PAULO MILTON

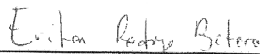
Tese de doutorado submetida à
Coordenação do Programa de Pós-
Graduação em Física, da
Universidade Federal de São
Carlos, como requisito parcial para
a obtenção do título de doutor em
ciências.

Aprovado em: 28 de novembro de 2013

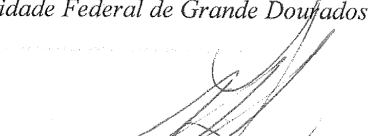
BANCA EXAMINADORA



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



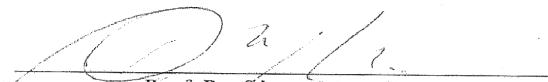
Prof. Dr. Ériton Rodrigo Botero
Universidade Federal de Grande Dourados - FCET



Prof. Dr. Manuel Henrique Lente
Universidade Federal de São Paulo



Prof. Dr. Tomaz Catunda
Universidade de São Paulo - IFSC



Prof. Dr. Sérgio Mergulhão
Universidade Federal de São Carlos - DF

Dedicatória

Dedico este trabalho a todos aqueles que me apoiaram durante mais esta etapa de minha vida, pais, irmão, irmã e amigos.

AGRADECIMENTOS

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

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

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

Aos amigos que conheci deste o início desta jornada Barbara Fraygola, Fábio Luiz Zabotto, Fernando Andrés L. Badillo e Ériton Rodrigo Botero pelo apoio, amizade, discussões e idéias referentes a este e outros trabalhos.

Aos amigos e colegas Flávia Regina Estrada, Diego Seiti, Rafael Rodrigo Paranhos Garofalo, Wagner Benicio Bastos, Alvaro, André Marino Golçalves, Carolina Nogueira, Daniel, Delfin Henrique Pérez (em memória), Isabel, Matheus Oliveira Corrêa, Roney, Thiago, Vitor, Washington Santa Rosa, Willian Junior do Nascimento, Lauro Freitas, Alexandre Mesquita, Lucas, Caique e Ricardo.

A Érika Regina M. Andreetta pela amizade e discussões realizadas durante todos os anos em que a conheci.

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

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

A 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 à CAPES pelo apoio financeiro.

RESUMO

Este trabalho revisita o sistema ferroelétrico relaxor titanato zirconato de chumbo modificado com lantânio (PLZT) a partir de investigações de suas propriedades eletro-ópticas, particularmente da variação da birrefringência induzida por campo elétrico, $\delta\Delta n(E)$. Foi considerada a evolução térmica de $\delta\Delta n(E)$, obtida pelos efeitos eletro-ópticos Kerr (quadrático) e Pockels (linear), para a determinação (ou validação) de possíveis temperaturas críticas, características de transições entre os estados paraelétrico (PE), ferroelétrico relaxor ergódico (FRE), ferroelétrico relaxor não-ergódico (FRNE) e ferroelétrico normal (FE), previstas para sistemas ferroelétricos relaxores. Tais temperaturas identificam as regiões que separam diferentes estados de correlação (estática e dinâmica) das nano-regiões polares (NRP) presentes nesses materiais. Para o estudo, foram utilizadas cerâmicas da composição $\text{La/Zr/Ti} = 9/65/35$, nomeado PLZT, que se localiza no ponto tricrítico do diagrama de fases. O efeito da dopagem neste sistema, com 1% em peso de óxidos de elementos terras-raras (Nd, Ho, Er, Tm e Yb) sobre o comportamento relaxor, também foi discutido. Como sistema de referência, foram utilizados protocolos de aquisição e tratamento de dados, que incluíram também resultados de medidas ferroelétricas, dielétricas e piroelétricas. Verificou-se que os resultados de $\delta\Delta n(E)$ para a resposta quadrática (efeito Kerr), em função da temperatura, permitem a determinação da temperatura de *freezing* (T_f), associada ora à transição FE-FRE e ora à FRE-FRNE; da temperatura associada àquela de máximo da permissividade elétrica ($T_{\epsilon/m}$); e da temperatura de Burns (T_B), associada à transição FRE-PE. Já a dependência de $\delta\Delta n(E)$, para a resposta linear (efeito Pockels), com a temperatura, permite a determinação da temperatura característica T^* , indicadora do ponto inicial de um estado correlacionado de curto e médio alcance das NRP, durante o resfriamento do material. Trata-se da primeira vez em que a resposta $\delta\Delta n(E)$ do efeito linear é aplicada à análise de sistemas como esse. Todas as temperaturas características puderam ser determinadas no sistema dopado, sendo observadas as mesmas peculiaridades para as respostas eletro-ópticas Kerr e Pockels. Contudo, os intervalos para as transições entre os estados polar e não-polar deslocaram-se, seguindo regras associadas à diferença entre o raio iônico do terra-rara em relação ao do cátion substituído na rede cristalina. Embora a dopagem tenha alterado as propriedades ferroelétricas, elétricas, dielétricas, piroelétricas e eletro-ópticas do sistema PLZT, em geral não foram observadas mudanças no comportamento relaxor.

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

ABSTRACT

This study revisits the lanthanum-modified lead zirconate titanate ferroelectric relaxor system (PLZT) by investigating its electro-optical properties, particularly the variation of birefringence induced by electrical field, $\delta\Delta n(E)$. The thermal evolution of $\delta\Delta n(E)$, obtained by the Kerr (quadratic) and Pockels (linear) electro-optical effects, was considered in the verification of possible critical temperatures predicted for the transitions between the paraelectric (PE), ergodic ferroelectric relaxor (EFR), non-ergodic ferroelectric relaxor (NEFR), and normal ferroelectric (FE) states. Such temperatures identify the regions that separate different correlation states (static and dynamic) from the polar nano-regions (PNR) present in these materials. This work made use of ceramics La/Zr/Ti = 9/65/35, which are located on the tricritical point of the PZLT phase diagram. The effect of doping with 1% weight of rare-earth oxides (Nd, Ho, Er, Tm e Yb) upon the relaxor behaviour was also investigated. The undoped material was used as a reference system in the elaboration of a protocol for data collection and treatment, which included the results of ferroelectric, dielectric and pyroelectric measurements. The $\delta\Delta n(E)$ results obtained for the quadratic response (Kerr effect) as a function of temperature were suitable for determining the *freezing* temperature (T_f) associated to the FE-FRE transition or to the FRE-FRNE transition, as well as the temperature associated to the maximum electrical permittivity ($T_{\epsilon'_{m}}$), and the Burns temperature (T_B) associated to the FRE-PE transition. Conversely, the dependence of $\delta\Delta n(E)$ to linear response (Pockels effect) as a function of temperature proved sensitive for determining the characteristic temperature T^* , which indicates the initial temperature for a correlated state of short and mid-range NRP reach during cooling of the material. All of these characteristic temperatures could be determined for the doped PLZT system as well, and the same behaviours were observed for the Kerr and Pockels electro-optical responses. It is worth noting that this is the first time the $\delta\Delta n(E)$ linear effect response is applied to the analysis of this system. However, the transition intervals between polar and non-polar states suffered changes according to rules associated to the difference between the ionic radii of rare-earth and the cation that had been replaced in the crystal structure. Although the ferroelectric, electric, dielectric, pyroelectric, and electro-optical properties of the PLZT system were clearly affected by doping, no significant changes in the relaxor behaviour could be observed.

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

Sumário

Introdução	19
Capítulo I - Cerâmicas Ferroelétricas Transparentes	22
Capítulo II - Fundamentos Teóricos: Da resposta Dielétrica à Ferroelétrica Relaxora.....	24
Seção II.1. - Do fenômeno Dielétrico ao Ferroelétrico.....	24
Seção II.2. - Do Ferroelétrico Normal ao Ferroelétrico Relaxor	28
Seção II.3. - Do efeito Eletro-óptico: propriedades naturais e induzidas (22, 42, 43).....	34
Capítulo III - Técnicas de Caracterização	40
Seção III.1. – Medidas de permissividade elétrica complexa (44-48).....	40
Seção III.2. - Corrente Piroelétrica (20, 22).....	42
Seção III.3. - Histerese Ferroelétrica (Circuito Sawyer-Tower) (49, 50)	44
Seção III.4. - Compensador Senarmont (Medidas da Birrefringência) (51-53)	46
Capítulo IV – Amostras cerâmicas de PLZT:TR 9/65/35	51
Capítulo V - Aquisição de dados e Análise de Resultados	52
Seção V.1.- Caracterização Piroelétrica.....	52
V.1 (a) – Objetivos, Montagem Experimental e Protocolo de Medida	52
V.1 (b) – Resultados Experimentais.....	55
Seção V.2. - Caracterização Dielétrica	60
V.2(a) – Objetivos, Montagem Experimental e Protocolo de Medida	60
V.2 (b) – Resultados Experimentais.....	62
Seção V.3. - Caracterização Ferroelétrica.....	66
V.3 (a) – Objetivos, Montagem Experimental e Protocolo de Medida	66
V.3 (b) – Resultados Experimentais.....	68
Seção V.4. - Caracterização Eletro-óptica	73
V.4 (a) – Objetivos, Montagem Experimental e Protocolo de Medida	73
V.4 (b) – Resultados Experimentais.....	76
Capítulo VI - Discussão de resultados	81
Seção VI.1 - Investigações na matriz PLZT 9/65/35	81
Seção VI.2 - Investigações no sistema PLZT:TR 9/65/35 (TR = Nd, Ho, Er, Tm e Yb).....	95
Conclusões	116

Índice de Figuras

Figura 1 - Publicações científicas em matérias Ferroelétricos e Ferroelétricos relaxores com propriedades ópticas e eletro-ópticas.	23
Figura 2- Diagrama de fases do PLZT, indicando simetrias cristalinas, respostas ferroelétricas (curvas de histerese), aplicações como dispositivos eletro-ópticos e formação de fases mistas (região cruzada).	23
Figura 3 – Dependência com a frequência de diversas contribuições à polarizabilidade de um meio material.....	25
Figura 4- (a)) Curva característica da dependência térmica da permissividade elétrica e do inverso da permissividade elétrica ilustrando a transição entre as fases ferroelétrica e paraelétrica e (b) Curva P vs. E 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 remanente (polarização a campo zero).	27
Figura 5 - (a) Curva característica da dependência térmica da permissividade elétrica e do inverso da permissividade elétrica ilustrando a transição entre as fases ferroelétrica relaxora ergódica/ferroelétrica relaxora não ergódica/Ferroelétrica (induzida por campo elétrico externo) e fases ferroelétrica relaxora ergódica/paraelétrica. (b) Curva P vs. E característica de sistemas ferroelétricos relaxores (ergódicos ou não ergódicos), descrevendo a relação não-linear entre o campo elétrico externo aplicado (E) e a polarização (P). Os pontos E_c e E_r correspondem, respectivamente, ao campo coercitivo (valor do campo aplicado no qual a polarização do material se anula) e à polarização remanente (polarização a campo elétrico externo nulo).....	32
Figura 6 – Esquema do diagrama de fase (E – T) para um sistema ferroelétrico relaxor indicando as condições de possível transição entre os estados paraelétrico, ferroelétrico relaxor ergódico/não ergódico/ferroelétrico.	32
Figura 7 - Formação e evolução das nano regiões polares em um sistema ferroelétrico relaxor revelando, sob condições de excitação térmica e elétrica os possíveis estados polares atingidos.	33

Figura 8 – Campo elétrico aplicado na direção 3(direção z do sistema cartesiano) induzindo anisotropia e estabelecendo um sistema de simetria 4mm.....	37
Figura 9 –Representação esquemática de um circuito Sawyer-Tower utilizada na obtenção de curvas de histerese ferroelétrica.	44
Figura 10 - Ilustração da montagem experimental do método de compensação Senarmont para a caracterização do efeito eletro-ótico transversal. Os componentes indicados por números estão descritos na Tabela 3.	46
Figura 11 - Intensidade de luz relativa em função da voltagem bias de um compensador Senarmont como o representado na Figura 10.	48
Figura 12– (a) Cerâmicas de PLZT pura e dopada com íons terras raras (neodímio(Nd), érbio(Er), hólmio(Ho), túlio(Tm) e itérbio(Yb)) e (b) configuração geométrica e disposição dos eletrodos nas amostras utilizadas.	51
Figura 13 - Representação esquemática do sistema utilizado para a caracterização piroelétrica, com equipamentos descritos em detalhes na Tabela 4.	53
Figura 14 - Corrente de despolarização térmica obtidas em amostras cerâmicas de PLZT (9/65/35) sem e com dopagem de íons terras-raras (TR = Nd, Ho, Er, Tm Yb), pré-polarizadas em campo de elétrico de 10 kV/cm, e taxa de aquecimento de 2 K/min.....	56
Figura 15 - Representação esquemática do sistema utilizado para a caracterização dielétrica.	60
Figura 16 - Permissividade elétrica relativa (partes real ϵ' e imaginária ϵ'') obtidas em amostras cerâmicas de PLZT 9/65/35 (Matriz) e PLZT:TR (9/65/35) dopadas com íons da série dos Lantani ...	63
Figura 17 - Representação esquemática do sistema utilizado para a caracterização ferroelétrica (obtenção das curvas de histerese ferroelétrica).	67
Figura 18 - Curvas características da resposta histeretica ferroelétrica (P vs. E) em função da temperatura (entre 296 K e 416 K) e da frequência do campo elétrico de excitação (em 2 mHz, 1 Hz, 10 Hz e 50 Hz), , obtidas em amostras cerâmicas de PLZT 9/65/35 (Matriz) e PLZT:TR (9/65/35) dopadas com íons da série dos Lantanideos (TR = Nd, Ho, Er, Tm Yb)	69

Figura 19 - Valores dos parâmetros característicos das curvas de histerese: Polarização Remanente (a), Polarização de Saturação (b) e Campo Coercitivo (E_c), obtidos, em temperatura ambiente, em amostras cerâmicas de PLZT 9/65/35 sem e com dopagem de íons terras-raras (TR = Nd, Ho, Er, Tm Yb). As linhas contínuas são apenas guias para os olhos.	71
Figura 20 – Representação esquemática da montagem experimental de um compensador dinâmico do tipo Senarmont, para as medidas da variação da birrefringência em função da temperatura, via efeito eletro-óptico.	75
Figura 21 – Variações térmicas de (a) $\delta\Delta n$ e (b) $d(\delta\Delta n)/dT$, normalizadas, no caso do efeito eletro-óptico quadrático (Kerr), em função da temperatura, para cerâmica de PLZT 9/65/35, em frequência de 200 Hz do campo elétrico de excitação e para diferentes taxas de aquecimento (1, 2 e 3 K/min).	77
Figura 22 - Variação de $\delta\Delta n$ em função da temperatura em campo elétrico a.c de excitação fixo (intensidade em 0.3 kV/cm e frequência de 200 Hz) para o efeito eletro-óptico quadrático (Kerr) e linear (Pockels), para cerâmicas de PLZT 9/65/35 sem e com dopagem de íons terras-raras (TR = Nd, Ho, Er, Tm Yb).	78
Figura 23– (a) Polarização remanente (P_r) em função da temperatura, obtida a partir das caracterizações piroelétrica e ferroelétrica (a partir dos ciclos de histerese em 1 Hz e 50Hz). (b) Ciclos de histerese ferroelétrica (obtidas em frequência de 1Hz do campo elétrico de excitação), para cerâmicas de PLZT 9/65/35.....	85
Figura 24 – Coeficiente piroelétrico em função da temperatura para cerâmica de PLZT:TR (TR = Nd), avaliado antes e após tratamento térmico em atmosfera de oxigênio.	86
Figura 25 - Dependência entre a temperatura de máximo da permissividade elétrica e a frequência utilizada na determinação da temperatura de transição (T_f) entre os estados FRE/FE e FRE/FRNE no sistema PLZT 9/65/35 sem dopagem.	86
Figura 26 – Corrente piroelétrica e variação da birrefringência (efeitos EO Pockels e Kerr, com campo elétrico a.c de excitação fixo em 0.3 kV/cm e frequência em 200 Hz) em função da temperatura, em cerâmicas de PLZT 9/65/35 não polarizada e pré-polarizada (sob campo d.c de 5 kV/cm).	87
Figura 27 – $d(\delta\Delta n)/dT$ Kerr em função da temperatura, em cerâmicas de PLZT 9/65/35, sem polarizar e pré-polarizada em campo elétrico d.c de 5 kV/cm.	87

Figura 28 - $d\Delta n/dT$ Pockels em função da temperatura, em cerâmicas de PLZT 9/65/35, sem polarizar e pré-polarizada em campo elétrico d.c de 5 kV/cm.	88
Figura 29 – Curvas em função da temperatura da parte real da permissividade elétrica e da variação da birrefringência induzida por campo (Pockels e Kerr), em 200 Hz, para cerâmica de PLZT 9/65/35 sem dopagem.	89
Figura 30 - Comparativo entre os valores absolutos da resposta eletro-óptica ($\delta\Delta n$) Pockels e Kerr em função da temperatura.	90
Figura 31 – Variações térmicas de $d(\delta\Delta n)/dT$ e de $\delta\Delta n$ da resposta eletro-óptica Pockels em cerâmicas de PLZT 9/65/35, realizadas em campo elétrico de excitação de 0,3kV/cm (r.m.s) e frequência de 200 Hz.	92
Figura 32 - Variação do parâmetro de rede obtido via caracterização estrutural (DRX) em função da temperatura.	93
Figura 33 - Variação térmica da permissividade elétrica imaginária (ϵ'') (obtida via impedânciometria complexa em frequência de 200 Hz do campo elétrico de excitação) onde: ϵ'' , símbolos cheios, corresponde a ϵ'' pura e ϵ''_{SC} , símbolos vazios, corresponde ϵ'' removidas as contribuições referentes a condutividade DC e ao pico característico da fase FRE, para o sistema PLZT 9/65/35. A linha tracejada representa a temperatura de anulação da resposta eletro-óptica Pockels.	93
Figura 34 – Variações térmicas de $d(\delta\Delta n(E, T))/dT$ das respostas eletro-óptica Kerr e susceptibilidade elétrica (χ) em função da temperatura (obtidas em frequência de 200 Hz do campo elétrico de excitação) em cerâmica de PLZT 9/65/35.	94
Figura 35- Variações térmicas das propriedades; (a) Polarização remanente (P_r) em função da temperatura obtida pelas caracterizações piroelétrica e ferroelétrica (a partir dos ciclos de histerese em 1 Hz e 50Hz); (b) Ciclos de histerese ferroelétrica (obtidas em frequência de 50 Hz do campo elétrico de excitação);(c) $d(\delta\Delta n(E, T))/dT$ (Pockels e Kerr) em função da temperatura com campo elétrico de excitação em intensidade de 0,35 kV/cm (r.m.s) e frequência de 200 Hz e (d) dependência entre a temperatura de máxima permissividade elétrica e a frequência do campo elétrico de excitação, em cerâmica de PLZT:Nd 9/65/35.	97

Figura 36- Variações térmicas das propriedades; (a) Polarização remanente (P_r) em função da temperatura obtida pelas caracterizações piroelétrica e ferroelétrica (a partir dos ciclos de histerese em 1 Hz e 50Hz); (b) Ciclos de histerese ferroelelétrica (obtidas em frequência de 50 Hz do campo elétrico de excitação);(c) $d(\delta\Delta n(E, T)/dT)$ (Pockels e Kerr) em função da temperatura com campo elétrico de excitação em intensidade de 0,3 kV/cm (r.m.s) e frequência de 200 Hz e (d) dependência entre a temperatura de máxima permissividade elétrica e a frequência do campo elétrico de excitação, em cerâmica de PLZT:Ho 9/65/35.....98

Figura 37- Variações térmicas das propriedades; (a) Polarização remanente (P_r) em função da temperatura obtida pelas caracterizações piroelétrica e ferroelétrica (a partir dos ciclos de histerese em 1 Hz e 50Hz); (b) Ciclos de histerese ferroelelétrica (obtidas em frequência de 50 Hz do campo elétrico de excitação);(c) $d(\delta\Delta n(E, T)/dT)$ (Pockels e Kerr) em função da temperatura com campo elétrico de excitação em intensidade de 0,3 kV/cm (r.m.s) e frequência de 200 Hz e (d) dependência entre a temperatura de máxima permissividade elétrica e a frequência do campo elétrico de excitação, em cerâmica de PLZT:Er 9/65/35.....99

Figura 38 - Variações térmicas das propriedades; (a) Polarização remanente (P_r) em função da temperatura obtida pelas caracterizações piroelétrica e ferroelétrica (a partir dos ciclos de histerese em 1 Hz e 50Hz); (b) Ciclos de histerese ferroelelétrica (obtidas em frequência de 50 Hz do campo elétrico de excitação);(c) $d(\delta\Delta n(E, T)/dT)$ (Pockels e Kerr) em função da temperatura com campo elétrico de excitação em intensidade de 0,3 kV/cm (r.m.s) e frequência de 200 Hz e (d) dependência entre a temperatura de máxima permissividade elétrica e a frequência do campo elétrico de excitação, em cerâmica de PLZT:Tm 9/65/35.....100

Figura 39 - Variações térmicas das propriedades; (a) Polarização remanente (P_r) em função da temperatura obtida pelas caracterizações piroelétrica e ferroelétrica (a partir dos ciclos de histerese em 1 Hz e 50Hz); (b) Ciclos de histerese ferroelelétrica (obtidas em frequência de 50 Hz do campo elétrico de excitação);(c) $d(\delta\Delta n(E, T)/dT)$ (Pockels e Kerr) em função da temperatura com campo elétrico de excitação em intensidade de 0,3 kV/cm (r.m.s) e frequência de 200 Hz e (d) dependência entre a temperatura de máxima permissividade elétrica e a frequência do campo elétrico de excitação, em cerâmica de PLZT:Yb 9/65/35.....101

Figura 40 - Permissividade elétrica (componente real) e variações da birrefringência (Pockels e Kerr) relativas em função da temperatura (em campo elétrico de excitação em intensidade de 0,3 kV/cm (r.m.s) e frequência de 200 Hz), em cerâmica de PLZT:Nd 9/65/35.....103

Figura 41- Permissividade elétrica (componente real) e variações da birrefringência (Pockels e Kerr) relativas em função da temperatura (em campo elétrico de excitação em intensidade de 0,3 kV/cm (r.m.s) e frequência de 200 Hz), em cerâmica de PLZT:Ho 9/65/35.....	103
Figura 42- Permissividade elétrica (componente real) e variações da birrefringência (Pockels e Kerr) relativas em função da temperatura (em campo elétrico de excitação em intensidade de 0,3 kV/cm (r.m.s) e frequência de 200 Hz), em cerâmica de PLZT:Er 9/65/35.....	104
Figura 43- Permissividade elétrica (componente real) e variações da birrefringência (Pockels e Kerr) relativas em função da temperatura (em campo elétrico de excitação em intensidade de 0,3 kV/cm (r.m.s) e frequência de 200 Hz), em cerâmica de PLZT:Tm 9/65/35.....	104
Figura 44- Permissividade elétrica (componente real) e variações da birrefringência (Pockels e Kerr) relativas em função da temperatura (em campo elétrico de excitação em intensidade de 0,3 kV/cm (r.m.s) e frequência de 200 Hz), em cerâmica de PLZT:Yb 9/65/35.....	105
Figura 45 – Curvas de ϵ'' e ϵ''_{SC} em função da temperatura, em cerâmica de PLZT:Nd 9/65/35 e T^* (obtida via caracterização eletro-óptica). A linha tracejada representa a temperatura de anulação da resposta eletro-óptica Pockels.....	106
Figura 46 – Curvas de ϵ'' e ϵ''_{SC} em função da temperatura, em cerâmica de PLZT:Ho 9/65/35 e T^* (obtida via caracterização eletro-óptica). A linha tracejada representa a temperatura de anulação da resposta eletro-óptica Pockels.....	107
Figura 47 – Curvas de ϵ'' e ϵ''_{SC} em função da temperatura, em cerâmica de PLZT:Er 9/65/35 e T^* (obtida via caracterização eletro-óptica). A linha tracejada representa a temperatura de anulação da resposta eletro-óptica Pockels.....	108
Figura 48 – Curvas de ϵ'' e ϵ''_{SC} em função da temperatura, em cerâmica de PLZT:Tm 9/65/35 e T^* (obtida via caracterização eletro-óptica). A linha tracejada representa a temperatura de anulação da resposta eletro-óptica Pockels.....	108
Figura 49 – Curvas de ϵ'' e ϵ''_{SC} em função da temperatura, em cerâmica de PLZT:Yb 9/65/35 e T^* (obtida via caracterização eletro-óptica). A linha tracejada representa a temperatura de anulação da resposta eletro-óptica Pockels.....	108

Figura 50 – Variações térmicas de $d(\delta\Delta n(E, T))/dT$ das respostas eletro-óptica Kerr e susceptibilidade elétrica (χ) em função da temperatura (obtidas em frequência de 200 Hz do campo elétrico de excitação) em cerâmica de PLZT:Nd 9/65/35.	109
Figura 51 – Variações térmicas de $d(\delta\Delta n(E, T))/dT$ das respostas eletro-óptica Kerr e susceptibilidade elétrica (χ) em função da temperatura (obtidas em frequência de 200 Hz do campo elétrico de excitação) em cerâmica de PLZT:Ho 9/65/35.	109
Figura 52 – Variações térmicas de $d(\delta\Delta n(E, T))/dT$ das respostas eletro-óptica Kerr e susceptibilidade elétrica (χ) em função da temperatura (obtidas em frequência de 200 Hz do campo elétrico de excitação) em cerâmica de PLZT:Er 9/65/35.	110
Figura 53 – Variações térmicas de $d(\delta\Delta n(E, T))/dT$ das respostas eletro-óptica Kerr e susceptibilidade elétrica (χ) em função da temperatura (obtidas em frequência de 200 Hz do campo elétrico de excitação) em cerâmica de PLZT:Tm 9/65/35.	110
Figura 54 – Variações térmicas de $d(\delta\Delta n(E, T))/dT$ das respostas eletro-óptica Kerr e susceptibilidade elétrica (χ) em função da temperatura (obtidas em frequência de 200 Hz do campo elétrico de excitação) em cerâmica de PLZT:Yb 9/65/35.	111
Figura 55 – Temperatura de máxima de $d(\delta\Delta n)/dT$, efeito eletro-óptico Kerr, em função do raio iônico efetivo do íon terra-rara, considerando sua incorporação nos sítios A e/ou B da rede cristalina perovskita do PLZT. A linha tracejada corresponde a mesma propriedade do sistema PLZT puro.	113
Figura 56 – Temperatura de máxima de $\delta\Delta n$, efeito eletro-óptico Kerr e Pockels, em função do raio iônico efetivo do íon terra-rara, considerando sua incorporação nos sítios A e/ou B da rede cristalina perovskita do PLZT. A linha tracejada corresponde a mesma propriedade do sistema PLZT puro. ...	114
Figura 57 – Temperatura de anulação de $d(\delta\Delta n)/dT$, efeito eletro-óptico Pockels, em função do raio iônico efetivo do íon terra-rara, considerando sua incorporação nos sítios A e/ou B da rede cristalina perovskita do PLZT. A linha tracejada corresponde a mesma propriedade do sistema PLZT puro. ...	114
Figura 58 – Temperatura de anulação de $d(\delta\Delta n)/dT$, efeito eletro-óptico Kerr, em função do raio iônico efetivo do íon terra-rara, considerando sua incorporação nos sítios A e/ou B da rede cristalina perovskita do PLZT. A linha tracejada corresponde a mesma propriedade do sistema PLZT puro.	115

Índice de Tabelas

Tabela 1: Tensor impermeabilidade e possibilidades de perturbação do sistema.	34
Tabela 2 - Efeito ópticos livres e perturbados (Perturbações: Térmicas, elétricas, magnéticas e mecânicas).....	36
Tabela 3–Relação de componentes utilizados na montagem do sistema de compensação Senarmont da Figura 10.	46
Tabela 4–Relação de equipamentos utilizados na montagem da técnica de caracterização piroelétrica representada na Figura 12.	54
Tabela 5–Temperaturas de máxima resposta piroelétrica (T_{pm}) obtidas a partir da análise da resposta piroelétrica em cerâmicas de PLZT 9/65/35 sem e com dopagem de íons terras raras (TR = Nd, Ho, Er, Tm e Yb).	59
Tabela 6 - Relação de equipamentos utilizados na montagem da técnica de caracterização dielétrica	61
Tabela 7 – Configuração do oscilador interno de excitação elétrica do impedâncímetro Agilent 4294A utilizado na caracterização dielétrica.	61
Tabela 8 - Relação de equipamentos utilizados na montagem da técnica de caracterização ferroelétrica (obtenção das curvas de histerse ferroelétrica).	67
Tabela 9 - Relação de equipamentos utilizados na montagem da técnica de caracterização eletro-óptica.	75
Tabela 10–Temperaturas características de transição entre os estados ferroelétrico normal/Ferroelétrico relaxor ergódico (obtidas pela técnica de caracterização piroelétrica) e entre os estados ferroelétrico relaxor ergódico/não-ergódico (obtidas pelas técnicas de caracterização dielétrica e de birrefringência).	110
Tabela 11 - Temperaturas de máximo das respostas dielétrica ($T_{m\epsilon'}$), eletro-óptica Kerr ($T_{m\delta\Delta nK}$) e eletro-óptica Pockels ($T_{m\delta\Delta nP}$), em cerâmicas de PLZT:TR 9/65/35 (TR = Nd, Ho, Er, Tm e Yb).105	

Tabela 12 - Temperatura característica da transição entre os estados ferroelétrico relaxor ergódico e paraelétrico determinadas pelas caracterizações dielétrica, $T_{B(\chi)}$, e eletro-óptica, $T_B(\delta\Delta n_K)$, em cerâmicas de PLZT:TR 9/65/35 (TR = Nd, Ho, Er, Tm e Yb). 111

Tabela 13 – Raios iônicos efetivos (ref) dos íons dopantes (Nd, Ho, Er, Tm e Yb), calculado a partir da média ponderada dos raios iônicos para o número de coordenação 6 (sítio B) e 12 (sítio A) e da ocupação relativa dos íons em cada sítio, obtido por refinamento estrutural..... 112

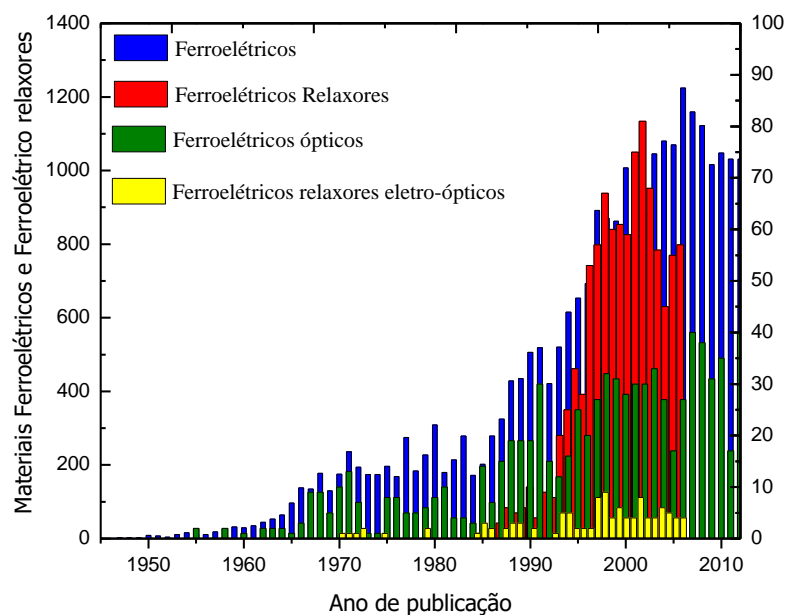
Introdução

Embora o nascimento da era tecnológica atual remonte a mais de meio século, desde a descoberta do transistor em 1948 nos laboratórios da Bell Telephone Bardeen (1), ainda hoje sua base se concentra em materiais monocristalinos de alta pureza. Entretanto, seu processamento é demasiado dispendioso tanto em tempo quanto em custo. Tais dificuldades conduziram pesquisas voltadas ao desenvolvimento de materiais alternativos com proeminentes propriedades elétricas, dielétricas, ferroelétricas, ópticas e eletro-ópticas, iniciando, assim, a era das cerâmicas eletrônicas, Haertling(2). Os estudos nesta nova classe surgiram praticamente em paralelo à hegemonia aplicada dos monocristais quando se verificou o fenômeno piezelétrico no composto cerâmico titanato de bário (BaTiO_3), descoberto por E. Wainer e N. Salomon (3). Porém, o real avanço em pesquisas voltadas a aplicabilidade das cerâmicas ferroelétricas se deu na década de 50, quando soluções sólidas de cerâmicas de zirconato de chumbo e titanato de chumbo (PbZrO_3 - PbTiO_3 , nomeado PZT), com estrutura perovskita (ABO_3), apresentaram os maiores coeficientes eletromecânicos entre os até então conhecidos compostos ferroelétricos (vale ressaltar que, anteriormente a estes eventos, poucos materiais com propriedades ferroelétricas eram conhecidos, destacando-se entre eles o sal de Rochelle (1920) (4) e o fosfato de potássio bi-hidrogenado (KDP) (1935)). Apesar do PZT já apresentar excelentes propriedades em relação aos materiais até então estudados, Smolenskii, em 1958, relata a descoberta de extraordinárias propriedades dielétricas em estruturas perovskitas complexas ($\text{Pb}(\text{B}_1\text{B}_2)\text{O}_3$, com B_1 e B_2 sendo cátions com valências diferentes) ampliando ainda mais as possibilidades de aplicação do composto PZT. Dada a alta aceitabilidade deste composto à inserção de novos íons o PZT foi modificado com o íon La^{3+} , nomeado PLZT, que quando sinterizado em condições específicas possibilitou a formação das primeiras cerâmicas ferroelétricas transparentes (CFT), habilitando então o novo composto a aplicações optoeletrônicas, Haertling (5). Além das propriedades e aplicações exploradas nos pouco mais de 40 anos desde sua descoberta, ao final da década de 1990 verificou-se que cerâmicas de PLZT são materiais passíveis de uso como matrizes hospedeiras para íons fotoluminescentes como, por exemplo, os da família dos lantanídeos (ou terras-raras), para aplicação em lasers de estado sólido (6-9), valorizando ainda mais suas perspectivas de aplicações. Em especial, para a razão molar $\text{La}/\text{Zr}/\text{Ti} = 9/65/35$, cerâmicas de PLZT exibem um comportamento atípico dos ferroelétricos convencionais, sendo caracterizado por uma transição de fase difusa, deslocamento da temperatura de máxima permissividade elétrica ($T_{\epsilon/m}$) como uma função da

frequência do campo elétrico de excitação assim como perda da polarização macroscópica e anisotropia (elétrica e óptica, entre outras) em condição de campo nulo. Dada a similaridade com o fenômeno observado em alguns materiais com ordenamento magnético (“spin glass”), sistemas como o do PLZT passaram a ser nomeados como ferroelétricos relaxores. Apesar desta similaridade, a origem do fenômeno ferroelétrico relaxor ainda é pouco compreendida, no entanto é consenso entre pesquisadores que o fenômeno se deve a criação de nano regiões com ordenamento polar cuja dinâmica é parcialmente explicada por teorias que abordam desde a formação de campos elétricos aleatórios (10) a diferentes temperaturas de Curie locais, Viehland et al. (11). Apesar do grande aumento no número de pesquisas realizadas na área dos ferroelétricos, evidenciada pelo aumento de publicações desde a década de 40, Figura 1, pesquisas voltadas a materiais ferroelétricos relaxores com propriedades eletro-ópticas, apesar do grande potencial de aplicações e estudos fundamentais, ainda representam uma pequena parte destas pesquisas.

Em se tratando do estudo fenomenológico do sistema ferroelétrico relaxor, diversas técnicas/fenômenos são utilizadas/explorados na determinação das temperaturas de transições de fase (Paraelétrica (PE)- Ferroelétrica Relaxora Ergódica (FRE) – Ferroelétrica Relaxora Não-Ergódica (FRNE)/Ferroelétrica Normal (FE) e seus respectivos estados polares (11, 12) (como por exemplo impedanciometria complexa, histerese ferroelétrica, corrente piroelétrica, análises óticas e etc.). Além das temperaturas de transição existem várias temperaturas características que são propostas para esses sistemas as quais definem condições de seus estados polares. Neste trabalho foi realizado um estudo do efeito eletro-óptico (EO) em sistemas PLZT dopados, sendo identificados e associados a cada um deles uma resposta específica do comportamento EO linear (Pockels) e não-linear (Kerr) cujos resultados foram também avaliados com base em interpretações de dados de medidas de outras propriedades desse material relaxor canônico. Objetivou-se, a partir dessa análise combinada entre propriedades E.O, dielétricas e ferroelétricas, explicações tentativas para elucidar certos fenômenos físicos desse intrigante material.

Figura 1 - Publicações científicas em matérias Ferroelétricos e Ferroelétricos relaxores com propriedades ópticas e eletro-ópticas.



Fonte: Elaborada pelo autor (gerada a partir de pesquisa realizada no software End Note X6 na base de dados “Web of Science” - 12/07/2013).

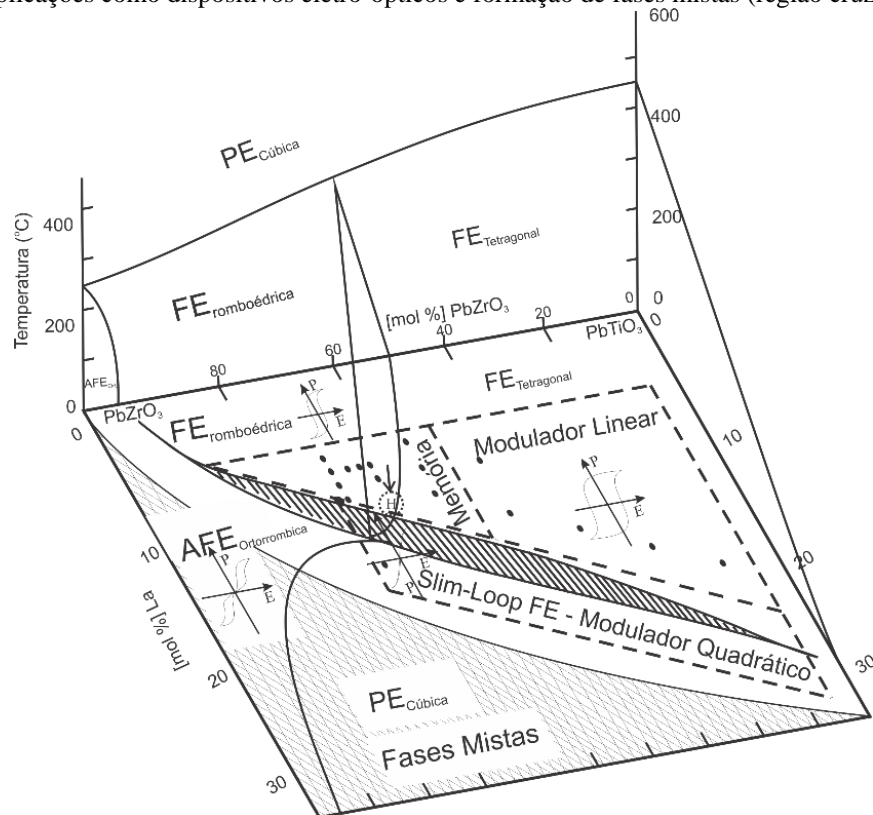
Capítulo I - Cerâmicas Ferroelétricas Transparentes

Sistemas ferroelétricos transparentes apresentam uma série de propriedades com aplicação direta na indústria optoeletrônica, podendo ser dado enfoque em áreas de telecomunicações, bélicas e médico/instrumental (13-15). Eles podem ser comercializados como monocristais e cerâmicos¹. Entre os fabricados na forma monocristalina, estão o niobato de lítio (LiNbO_3) e o tantalato de lítio (LiTaO_3). Ambos são muito utilizados em dispositivos eletro-ópticos (16). Apesar de sua excelente funcionalidade, dificuldades, tais como crescimento com boa homogeneidade óptica em grandes áreas e alto custo de processamento, fizeram com que pesquisas em cerâmicas transparentes fossem realizadas. Como resultado desses estudos, Land, em 1967, observou, em cerâmicas titanato zirconato de chumbo (PZT) translúcidas, uma dependência entre a luz transmitida e a magnitude/orientação da polarização ferroelétrica, revelando assim o potencial dos materiais cerâmicos eletrônicos à aplicação em dispositivos displays e de memória. No início da década de 70, Land e Haertling apresentaram promissores resultados nas propriedades ópticas e elétricas em cerâmicas de PZT dopado com bismuto, obtidas por processo de prensagem uniaxial a quente, possibilitando a obtenção de corpos com excelente controle sobre forma e tamanho, aliado ainda ao relativo baixo custo de processamento (5). No início da década de 70, pela primeira vez, foram produzidas cerâmicas ferroelétricas transparentes (CFT's) com excelente qualidade de transmissão óptica na região do visível ao infravermelho próximo mediante a adição de lantânio à matriz PZT (associado ao método de processamento por prensagem uniaxial a quente), denominado então como titanato zirconato de chumbo modificado com lantânio (PLZT). Dada a importância da descoberta, no ano seguinte, o diagrama de fases composicional do PLZT foi determinado (17). Uma adaptação deste diagrama está apresentada na Figura 2, onde se observam os efeitos tanto da temperatura quanto da concentração de lantânio em suas propriedades estruturais (simetria), ferroelétricas (P vs. E) e eletro-ópticas (resposta de modulação da luz), em temperatura ambiente, e estruturais (simetria) acima da ambiente. Em temperatura ambiente, nas regiões externas aos limites tracejados, a transparência do meio é comprometida de maneira a inviabilizar sua aplicação como elemento óptico e/ou eletro-óptico, quer seja pelo espalhamento por paredes de domínios ferroelétricos em regiões de baixa concentração de lantânio ou pela formação de fases mistas (espúrias) para altas concentrações de lantânio. Embora possa-se gerar

¹ Na verdade, o termo “cerâmica” vale para qualquer inorgânico não-metálico, mesmo na forma monocristalina. Porém, neste trabalho se utilizará o termo para definir inorgânicos não-metálicos policristalinos.

materiais com propriedades bem definidas em uma vasta região do diagrama, as composições de razão $La/Zr/Ti = 9/65/35$, em temperatura ambiente, são de especial interesse tanto acadêmico quanto prático por estar localizada em um ponto tricrítico do contorno de fase morfotrópico (simetrias: tetragonal, romboédrica e pseudo cúbica caracterizando um ponto tricrítico, indicado pela seta (letra H) na Figura 2). Neste ponto, quando empregado um método de síntese adequado, propriedades como alta transmitância ótica (2) e resposta eletro-óptica maximizada (13, 18) são obtidas devido a ocorrência do fenômeno conhecido como comportamento relaxor, identificado por anomalias no comportamento dielétrico mantidas por um estado polar existente mesmo acima da temperatura de máxima permissividade elétrica (contrário ao comportamento FE). Uma vez que a resposta relaxora é uma consequência do estado polar e este afeta diretamente a resposta eletro-óptica, essa classe de materiais torna-se de grande interesse no desenvolvimento de novos dispositivos opto-eletrônicos assim como um meio de avanços significativos na compreensão dos mecanismos que contribuem para a transição de fase difusa.

Figura 2- Diagrama de fases do PLZT, indicando simetrias cristalinas, respostas ferroelétricas (curvas de histerese), aplicações como dispositivos eletro-ópticos e formação de fases mistas (região cruzada).



Fonte: Adaptada das referências (2, 13, 17).

Capítulo II - Fundamentos Teóricos: Da resposta Dielétrica à Ferroelétrica Relaxora

Seção II.1. - Do fenômeno Dielétrico ao Ferroelétrico

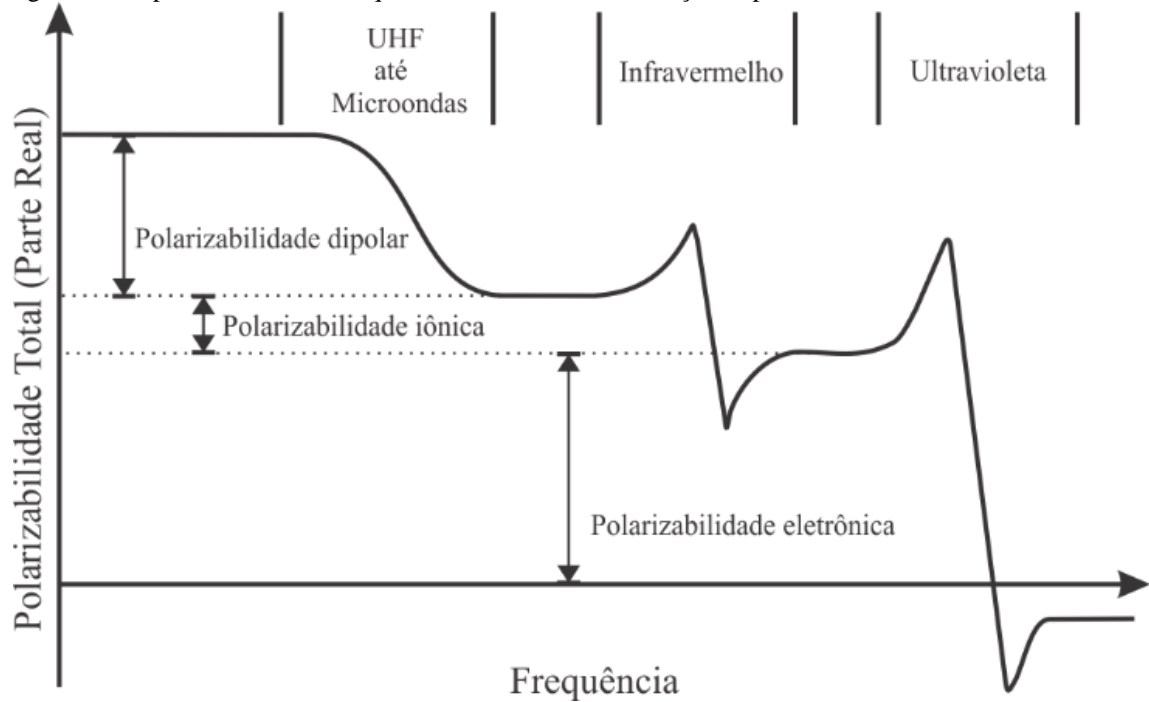
Quando um campo elétrico é aplicado sobre um meio, suas cargas sofrem a ação de forças coulombianas e, então, são redistribuídas em seu interior. Esta redistribuição pode ser caracterizada por uma grandeza conhecida como deslocamento elétrico, que em sua forma tensorial pode ser expressa por:

$$D_i = \varepsilon_{ij}E_j \quad \text{Equação 1}$$

onde D_i e E_j correspondem aos vetores deslocamento e campo elétrico e ε_{ij} corresponde ao tensor permissividade elétrica (tensor de segunda ordem).

Uma vez que D_i se dá pela resposta de diferentes portadores de carga (como cargas espaciais, moléculas polares e elétrons livres, por exemplo), a resposta dielétrica varia de meio a meio. Como consequência, diferentes comportamentos são observados quando esses meios experimentam diferentes variações temporais de E_j (frequência (ω)), como por exemplo ao aplicar-se um sinal senoidal com diferentes frequências. A origem dessas diferentes respostas a $E_j(\omega)$, está no tipo de polarizabilidade (α) do meio, relacionada desde a diferença entre as massas dos diferentes portadores de carga até as diferentes ligações de ordem elétrica e arranjo espacial. Na Figura 3 ilustra-se, resumidamente, alguns dos diversos tipos de respostas polares em seus respectivos domínios de frequência (19, 20).

Figura 3 – Dependência com a frequência de diversas contribuições à polarizabilidade de um meio material.



Fonte: Adaptada da referência (19).

No caso dos materiais ferroelétricos, a polarização se relaciona ao campo elétrico de excitação pelo tensor susceptibilidade elétrica χ_{ij} , equação 2:

$$P_i = \varepsilon_0 \chi_{ij} E_j \quad \text{Equação 2}$$

onde ε_0 corresponde à permissividade elétrica do vácuo e P_i corresponde à polarização macroscópica.

Manipulando-se adequadamente as equações 1 e 2 pode-se relacionar o deslocamento de cargas no meio a um possível estado de polarização por:

$$D_i = \varepsilon_{ij} E_j + P_i \quad \text{Equação 3}$$

Em se tratando de materiais com resposta ferroelétrica, este fenômeno pode ser observado em algumas das 32 classes cristalinas (2, 20) classificadas segundo os grupos de simetria que as definem (triclínico, monoclínico, ortorrômbico, tetragonal, romboédrico, hexagonal e cúbico). Dessas 32 classes, 21 são não-centrossimétricas, das quais 20 apresentam

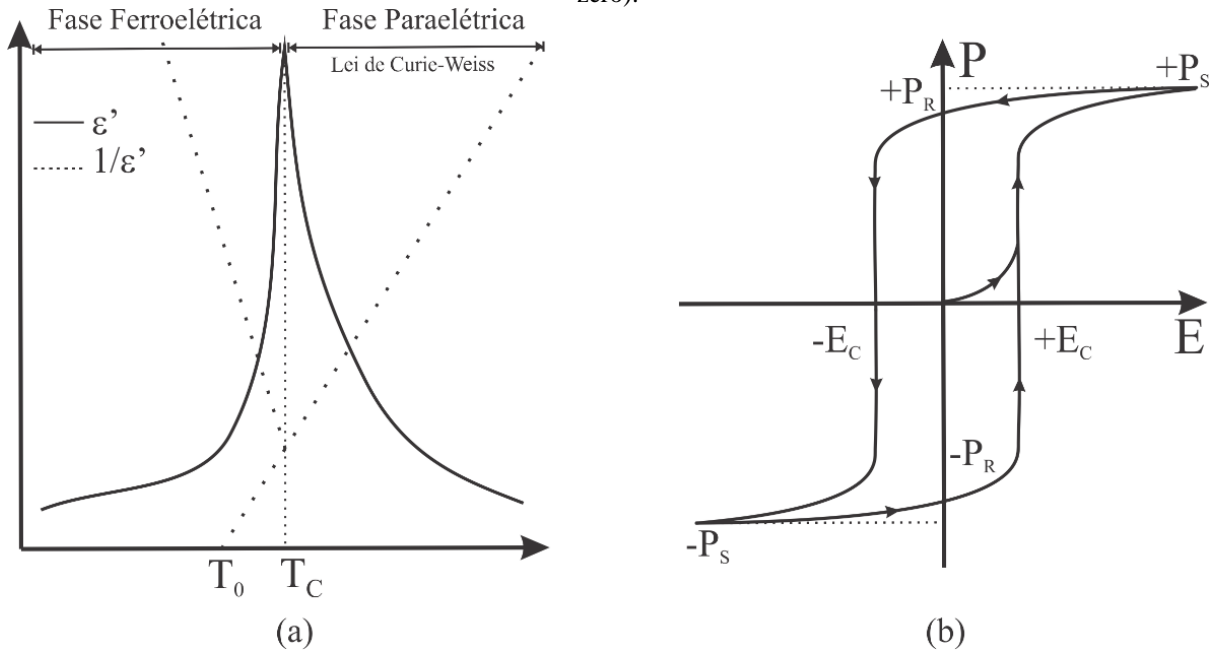
o fenômeno conhecido como piezoeletricidade (fenômeno correspondente ao acoplamento linear entre a tensão mecânica(stress) e a polarização elétrica (efeito piezolétrico direto), ou o acoplamento entre a deformação relativa (strain) e o campo elétrico, (efeito piezoeletrico inverso). Das 20 classes piezoeletricas citadas, 10 delas são piroelétricas (2, 21, 22), sendo caracterizadas por uma polarização espontânea (P_S) (reversível ou não), em dado intervalo de temperatura, cuja variação térmica caracteriza a corrente piroelétrica (I_p). Uma vez que o estado polar deve obedecer a um grupo pontual de simetria cristalina e, como consequência, deve desaparecer em uma transição entre grupos assimétricos e simétrico, uma transição entre um estado polar e não-polar de ser indicado pela anulação de I_p . Entre os piroelétricos, há aqueles cujo eixo polar pode ser revertido pela aplicação de um campo elétrico externo, conhecidos como materiais ferroelétricos. Essa classe apresenta 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), e acima da qual transiciona para um estado paraelétrico (23). Acima dessa temperatura, o comportamento da parte real da permissividade elétrica (ϵ') segue a lei de Curie-Weiss, Figura 4 (a), expressa pela relação

$$\epsilon' = \frac{C}{T-T_C} \quad \text{Equação 4}$$

onde C corresponde a uma constante independente da temperatura, conhecida como Constante de Curie-Weiss.

A resposta não-linear da polarização em função do campo elétrico externo aplicado (E), em $T < T_C$, típica de um material ferroelétrico, está representada na Figura 4. Uma curva de histerese ferroelétrica, de P vs. E, como o da Figura 4 (b), é obtida pela aplicação de um ciclo completo de um campo elétrico bipolar. Com o aumento de magnitude do campo, produz-se uma reorientação dos dipolos elétricos até um valor máximo, conhecido como polarização de saturação (P_S). Após a retirada do campo elétrico, os dipolos elétricos sofrem um processo de relaxação, no entanto não retornam às suas orientações originais mantendo uma polarização remanente (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 remanente(24).

Figura 4- (a) Curva característica da dependência térmica da permissividade elétrica e do inverso da permissividade elétrica ilustrando a transição entre as fases ferroelétrica e paraelétrica e (b) Curva P vs. E 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 remanente (polarização a campo zero).



Fonte: adaptada da referência (25).

Seção II.2. - Do Ferroelétrico Normal ao Ferroelétrico Relaxor

Quando avaliada a resposta dielétrica complexa de um sistema ferroelétrico relaxor (FR) alguns comportamentos anômalos, quando comparados a mesma propriedade de um sistema ferroelétrico Normal, são observados. A transição entre as fases polar e paraelétrica, esperada por ocorrer, no caso do ferroelétrico normal, em uma temperatura T_C próxima ao do máximo da permissividade elétrica, $T_{\epsilon/m}$, é observada somente em temperaturas muito superiores a esta. No caso de relaxores, observa-se apenas curvas de histerese do tipo “slim loop”, tanto acima como abaixo de $T_{\epsilon/m}$, Figura 5 (b). Em torno de $T_{\epsilon/m}$, ocorre a dispersão de ϵ' e ϵ'' com a frequência, como ilustrado na Figura 5(a), somente para o caso de ϵ' . Embora o comportamento ferroelétrico relaxor não seja totalmente compreendido, é consenso geral que ele se deve a presença de nano-regiões com ordenamento polar. A discussão sobre o tema evolui basicamente em quatro propostas:

1a - Smolensky (26) e Isupov (27) consideram um modelo pautado na ocorrência de flutuações composicionais químicas que promovem regiões com diferentes temperaturas de transição (T_C), sendo observada sob esta consideração uma gradual transição macroscópica. A partir deste modelo é factível a existência de múltiplas regiões com ordenamento polar e não-polar com gradual aumento da concentração da fase polar durante o resfriamento, abaixo de $T_{\epsilon/m}$. A distribuição de regiões polares e de temperaturas de transição seria responsável pelo alargamento do pico da permissividade elétrica, assim como pelo processo de relaxação (evidenciado pela dispersão da temperatura de pico em relação a frequência do campo elétrico de excitação).

2^a. - Cross (28) utiliza-se do modelo de flutuações de composições proposto por Smolensky, considerando analogias com o modelo de superparamagnetismo, tais como desordem dinâmica devido a reorientação polar aleatória. Em seu modelo, nomeado como superparaeletricidade, Cross considera ainda a estabilidade associada ao volume das regiões polares, analisando-a segundo o formalismo da energia livre. Enquanto o volume das regiões polares encontra-se em uma escala macroscópica, a energia de separação entre estados polares opostos é muito superior a energia de agitação térmica ($k_B T$), formando assim domínios ferroelétricos estáveis. No entanto, uma contínua redução em escala torna a barreira de energia igualável à $k_B T$, favorecendo regiões polares com orientações aleatórias (condição que reflete

a um protótipo de simetria cúbica sob investigações de difração de raios X e em frequências ópticas), validando o comportamento de Curie-Weiss em altas temperaturas.

3^a. - Viehland, M. Wutting e L. E. Cross (28), avançando um pouco mais, propõem uma analogia ao modelo spin glass, complementando o modelo de superparaelétricidade. Além de satisfazer o comportamento de Curie-Weiss observado em altas temperaturas ($T \gg T_{\epsilon m}$), inclui uma temperatura característica de congelamento da resposta de permissividade elétrica, em que os tempos de relaxação convergem à tempos macroscópicos. Neste modelo, regiões de ordenamento polar com interações de curto alcance, em altas temperaturas, têm sua dinâmica congelada em um estado não-ergódico, durante o processo de resfriamento, que analogamente aos sistemas ferromagnéticos é considerada como a temperatura de *freezing* (T_f) do material. Abaixo desta temperatura ocorreria o desenvolvimento de correlações de longo alcance entre os momentos superparaelétricos.

4^a. - Kleemann e colaboradores (29) por sua vez, propõem um modelo de campos elétricos alétorios onde regiões polares de baixa escala e simetria são formadas devido a inhomogeneidade química nos sítios ferroelétricos. Esta inhomogeneidade química inibiria um estado correlacionado de longo alcance, frustrando a formação de macro domínios ferroelétricos. Glinchuky e colaboradores (10, 30) reforçaram este modelo, considerando sistemas relaxores como sítios de dipolos elétricos aleatoriamente orientados, com vacâncias, entre outros defeitos, embebidos em uma fase paraelétrica, prevendo a coexistência de fases com diferentes grupos de simetria.

Embora essas propostas apresentem certas diferenças entre si, atualmente é consenso que as regiões de ordenamento polar existem em uma escala nanométrica e sua formação e desenvolvimento se dá, durante o resfriamento do material. Em temperaturas suficientemente altas, o meio encontra-se em uma fase paraelétrica não-polar. Durante o resfriamento, em uma temperatura conhecida como de Burns (T_B), inicia-se a nucleação de nano-regiões com ordenamento polar (NRP) promovendo a transição entre as fases polar e não-polar. Como T_B está acima da temperatura de máximo da permissividade elétrica, a lei de Curie-Weiss não é válida a partir de $T_{\epsilon m}$ para ferroelétricos relaxores, Figura 5 (a), mas sim a partir de T_B . No entanto, a resposta dielétrica (parte real) representada por um pico difuso em $T_{\epsilon m}$ pode ser ajustada pelo modelo fenomenológico de Santos-Eiras (31):

$$\varepsilon' = \frac{\varepsilon'_m}{1 + \left[\frac{(T - T_{\varepsilon'_m})}{\Delta} \right]^\xi}$$

Equação 5

onde ε'_m corresponde ao valor do máximo da permissividade elétrica local. O parâmetro ξ é associado ao caráter da transição, no qual $\xi = 1$ indica uma transição de fase ferroelétrica clássica, e $\xi = 2$ indica uma transição de fase difusa. O parâmetro Δ é considerado como aquele que indica o grau de difusividade da transição.

No processo de resfriamento de um ferroelétrico relaxor, a partir de T_B , mas ainda acima da temperatura do máximo da permissividade elétrica, credita-se uma outra temperatura característica: T^* . A existência de T^* foi primeiramente proposta por Viehland et al. (11), sendo interpretada como uma temperatura de Curie local. Já Dkhil et al. (32) a atribuíram a uma transição de fase do tipo Heinsberg-Ising associada a uma transição do tipo ordem-desordem dos cátions de Pb^{+2} . Interpretou-se que, para a região de temperaturas entre T_B e T^* , as nanoregiões polares não interagem entre si. Contudo, a partir de T^* , durante o resfriamento, inicia-se um estado de correlação ente as NRP. Tais interpretações partem de investigações de O. Svitelskiy et al. (33) e B. Dkhil et al. (34), por técnicas de análise óptica e estrutural, respectivamente.

Abaixo de T^* , os picos difusos da permissividade elétrica (real e imaginária), com dispersão com a frequência do campo elétrico de excitação, marcam a temperatura característica $T_{\varepsilon'_m}$, como já mencionado anteriormente. Ainda, abaixo dela, a temperatura característica (T_f) que, pode ser considerada uma transição entre os estados ferroelétrico relaxor ergódico e o estado ferroelétrico não-ergódico ou ferroelétrico relaxor ergódico e ferroelétrico normal (se induzido pela aplicação de um campo elétrico externo) (35). A resposta da permissividade elétrica em função da frequência do campo elétrico de excitação indica um amplo espectro de tempos de relaxação em torno de $T_{\varepsilon'_m}$, Figura 5(a). No entanto, a dependência de ε (componentes real e imaginária) com ω e a temperatura revela a ocorrência de uma mudança neste espectro de tempos, esperada para a transição entre os estados ferroelétrico relaxor ergódico (FRE) e não ergódico (FRNE) (36). Uma transição entre as fases FRE e ferroelétrica noamel (FE) ou FREN e FE pode ocorrer, irreversivelmente (do ponto de vista de reversão pela aplicação de campo elétrico), pela aplicação de um campo elétrico externo suficientemente intenso ($E \gg E_C$) (37), controlando-se a natureza de interação (de curto ou de longo alcance), Figura 6. A evolução do espectro de tempos de relaxação foi evidenciada

como seguindo um padrão exponencial com um tempo característico (τ_c), aumentando rapidamente a uma escala macroscópica a medida que a temperatura é reduzida, sendo expressa pela equação de Vogel Fulcher (38, 39):

$$\tau_c^{-1} = \tau_{c0}^{-1} \cdot e^{\frac{-E_0}{k(T-T_0)}} \quad \text{Equação 6}$$

onde τ_{c0} , E_0 , k e T_0 são constantes características do sistema analisado.

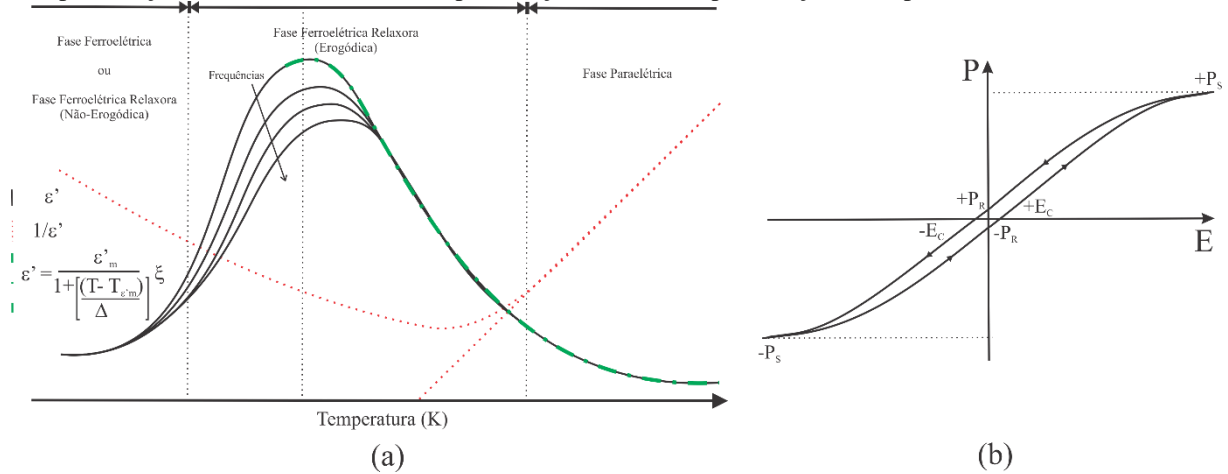
A partir desta relação pode-se utilizar de um dos parâmetros característicos da resposta dielétrica (temperatura de máxima permissividade elétrica ($T_{\epsilon'_{\text{m}}}$)), assim como um dos parâmetros de excitação elétrica (frequência do campo elétrico de excitação (ω)) para determinar a temperatura limite de convergência dos tempos de relaxação (40, 41). Assim, a equação 6 pode ser reescrita como:

$$\omega = \omega_0 \cdot e^{\frac{-E_A}{k_B(T_{\epsilon'_{\text{max}}}-T_{\text{VF}})}} \quad \text{Equação 7}$$

onde ω_0 , E_A , k_B e T_{VF} correspondem a frequência de Debye, a energia de ativação, a constante de Boltzmann e a temperatura de congelamento (ou seja, T_f).

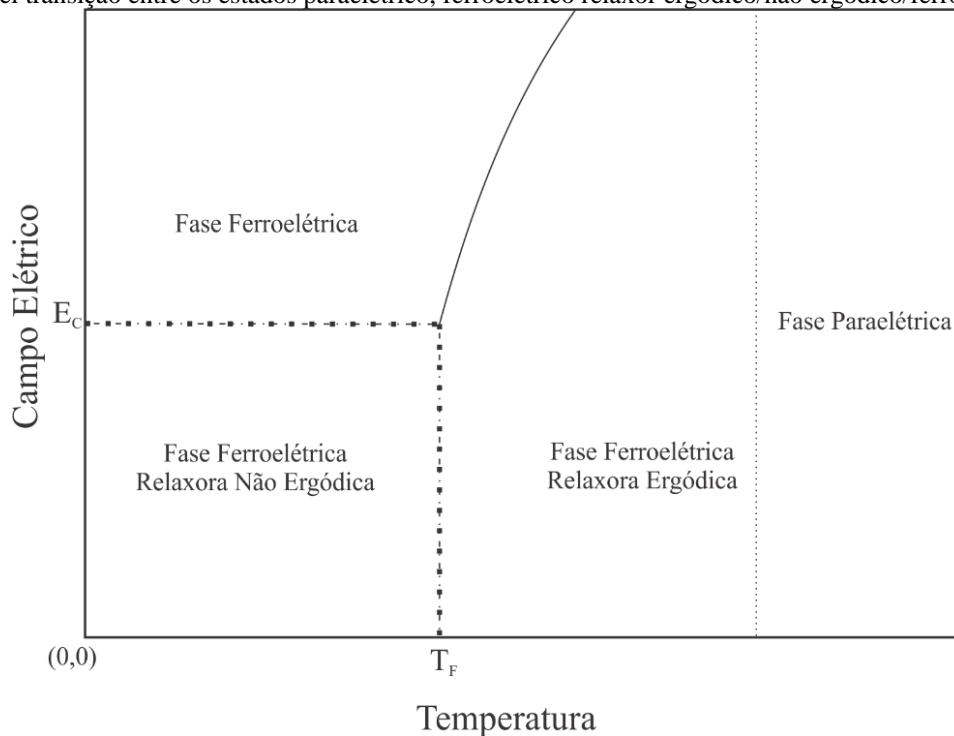
Uma visão pictórica da formação e evolução dos estados polares entre as fases paraelétrica, ferroelétrica relaxoras ergódica/não ergódica e ferroelétrica normal, identificados pelas curvas de histerese ferroelétrica e nano regiões polares, pode ser observada na Figura 7.

Figura 5 - (a) Curva característica da dependência térmica da permissividade elétrica e do inverso da permissividade elétrica ilustrando a transição entre as fases ferroelétrica relaxora ergódica/ferroelétrica relaxora não ergódica/Ferroelétrica (induzida por campo elétrico externo) e fases ferroelétrica relaxora ergódica/paraelétrica. (b) Curva P vs. E característica de sistemas ferroelétricos relaxores (ergódicos ou não ergódicos), descrevendo a relação não-linear entre o campo elétrico externo aplicado (E) e a polarização (P). Os pontos E_c e E_r correspondem, respectivamente, ao campo coercitivo (valor do campo aplicado no qual a polarização do material se anula) e à polarização remanente (polarização a campo elétrico externo nulo).



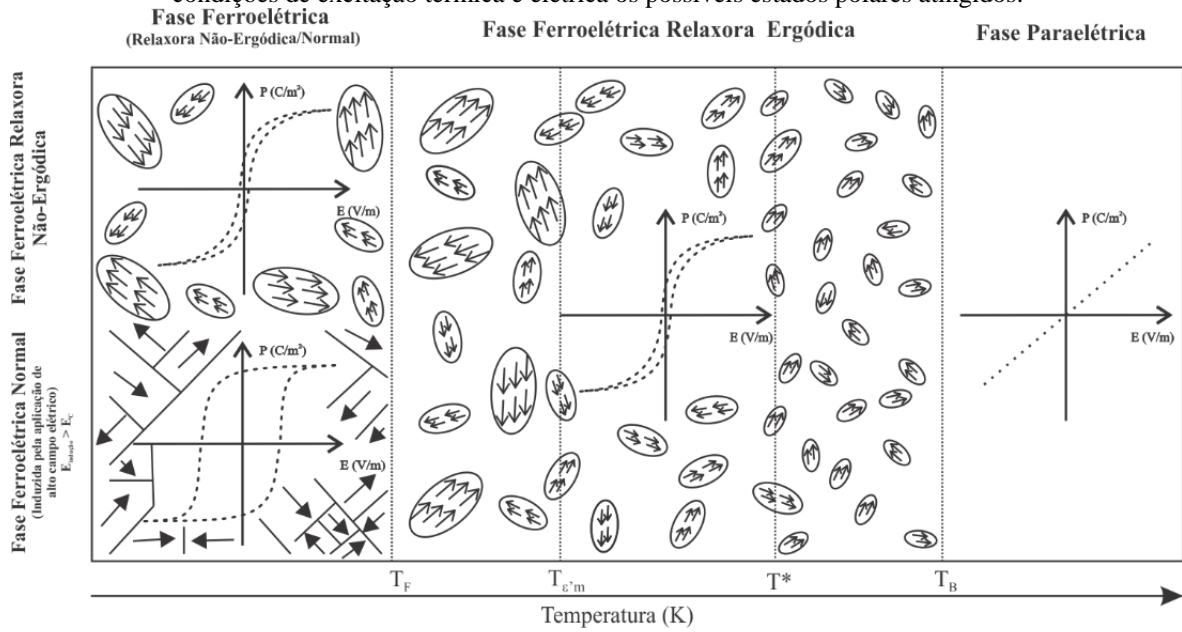
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 6 – Esquema do diagrama de fase (E – T) para um sistema ferroelétrico relaxor indicando as condições de possível transição entre os estados paraelétrico, ferroelétrico relaxor ergódico/não ergódico/ferroelétrico.



Fonte: Adaptada da referência(37).

Figura 7 - Formação e evolução das nano regiões polares em um sistema ferroelétrico relaxor revelando, sob condições de excitação térmica e elétrica os possíveis estados polares atingidos.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Seção II.3. - Do efeito Eletro-óptico: propriedades naturais e induzidas (22, 42, 43)

De maneira geral, uma onda eletromagnética pode ter suas propriedades de propagação alteradas ao atravessar um meio opticamente anisotrópico. Em particular, se o meio é polar, o estado de polarização da onda poderá variar, por exemplo, de plano para elipticamente polarizado. Certas classes de materiais permitem, pela aplicação de um campo elétrico externo, a manipulação de sua anisotropia óptica a partir do efeito eletro-óptico. Nesta seção, serão apresentadas duas contribuições para este efeito: Kerr e Pockels.

Seja o tensor impermeabilidade elétrica η_{ij} , onde os índices i e j correspondem à direção de uma dada perturbação e à direção da resposta do meio a esta perturbação, respectivamente. A descrição do comportamento desse tensor pode ser analisada segundo sua dependência com a temperatura (T) ou com a aplicação de campo elétrico (E), magnético (B) e de tensão mecânica (σ). Sob estas condições o tensor η_{ij} pode ser escrito das maneiras que se seguem na Tabela 1.

Tabela 1: Tensor impermeabilidade e possibilidades de perturbação do sistema.

Tensor	Perturbação
$\eta_{ij}(T)$	Temperatura
$\eta_{ij}(E)$	Campo Elétrico
$\eta_{ij}(B)$	Campo Magnético
$\eta_{ij}(\sigma)$	Tensão Mecânica

Fonte: Elaborada pelo autor

Considerando o número de perturbações no sistema e a ordem do efeito desejado, pode-se descrever o comportamento funcional segundo uma expansão multivariável em uma série de Taylor:

$$f(x_1, \dots, x_n) = \sum_{j=0}^{\infty} \left\{ \frac{1}{j!} \left[\sum_{k=1}^n (x_k - a_k) \frac{\partial}{\partial x'_k} \right]^j f(x'_1, \dots, x'_n) \right\}_{x'_1=a_1, \dots, x'_n=a_n} \quad \text{Equação 8}$$

Substituindo as variáveis T, E, B e σ em $f(x_1, \dots, x_n)$, expandindo a série até interações de segunda ordem (demais ordens são desconsideradas uma vez que o resultado da

perturbação é diversas ordens de grandeza menores as de primeira e segunda ordem) e impondo condições iniciais controladas experimentalmente ($E_0 = B_0 = \sigma_0 = 0$), a Equação 8 pode ser escrita como:

$$\eta_{ij}(T, E, B, \sigma) = \sum_{J=0}^2 \left\{ \frac{1}{J!} \left[\sum_{k=1}^4 (x_k - a_k) \frac{\partial}{\partial x'_k} \right]^J \eta_{ij}(x'_1, \dots, x'_4) \right\}_{x'_1=T_0, x'_2=0, x'_3=0, x'_4=0} \quad \text{Equação 9}$$

logo, para $J = 0, 1$ e 2 , tem-se:

$$J=0 \Rightarrow \frac{1}{0!} \eta_{ij}(T_0, 0, 0, 0)$$

$$J=1 \Rightarrow \frac{1}{1!} \left[\frac{\partial \eta_{ij}}{\partial T} \Delta T + \frac{\partial \eta_{ij}}{\partial E_k} E_k + \frac{\partial \eta_{ij}}{\partial B_s} B_s + \frac{\partial \eta_{ij}}{\partial \sigma_{mn}} \sigma_{mn} \right]$$

$$J=2 \Rightarrow \frac{1}{2!} \left[\frac{\partial^2 \eta_{ij}}{\partial T^2} \Delta T^2 + \frac{\partial^2 \eta_{ij}}{\partial E_k \partial E_l} E_k E_l + \frac{\partial^2 \eta_{ij}}{\partial B_s \partial B_s} B_s B_s + \frac{\partial^2 \eta_{ij}}{\partial \sigma_{mn} \partial \sigma_{pq}} \sigma_{mn} \sigma_{pq} \right] +$$

$$+ \left[\frac{\partial^2 \eta_{ij}}{\partial T \partial E_k} \Delta T E_k + \frac{\partial^2 \eta_{ij}}{\partial T \partial B_s} \Delta T B_s + \frac{\partial^2 \eta_{ij}}{\partial T \partial \sigma_{mn}} \Delta T \sigma_{mn} + \frac{\partial^2 \eta_{ij}}{\partial T \partial \sigma_{mn}} \Delta T \sigma_{mn} \right]$$

$$+ \left[\frac{\partial^2 \eta_{ij}}{\partial E_k \partial B_s} E_k B_s + \frac{\partial^2 \eta_{ij}}{\partial E_k \partial \sigma_{mn}} E_k \sigma_{mn} + \frac{\partial^2 \eta_{ij}}{\partial B_s \partial \sigma_{mn}} B_s \sigma_{mn} \right]$$

Desta expansão se pode determinar a influência, isoladamente, de cada perturbação, assim como o acoplamento entre elas, Tabela 2.

Tabela 2 - Efeito ópticos livres e perturbados (Perturbações: Térmicas, elétricas, magnéticas e mecânicas)

Equação	Resposta do Sistema
$\eta_{ij}(T_0, 0,0,0)$	Sistema não perturbado
$\frac{\partial \eta_{ij}}{\partial T} \Delta T + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \eta_{ij}}{\partial T^2} \Delta T^2$	Efeito termo-óptico de primeira e segunda ordens
$\frac{\partial \eta_{ij}}{\partial E_k} E_k + \frac{\partial^2 \eta_{ij}}{\partial E_k \partial E_l} E_k E_l$	Efeito eletro-óptico de primeira e segunda ordens
$\frac{\partial \eta_{ij}}{\partial B_s} B_s + \frac{\partial^2 \eta_{ij}}{\partial B_s \partial B_s} B_s B_s$	Efeito magneto-óptico de primeira e segunda ordens
$\frac{\partial \eta_{ij}}{\partial \sigma_{mn}} \sigma_{mn} + \frac{\partial^2 \eta_{ij}}{\partial \sigma_{mn} \partial \sigma_{pq}} \sigma_{mn} \sigma_{pq}$	Efeito piezo-óptico de primeira e segunda ordens
$\frac{\partial^2 \eta_{ij}}{\partial T \partial E_k} \Delta T E_k$	Efeito termo-eletro-óptico
$\frac{\partial^2 \eta_{ij}}{\partial T \partial B_s} \Delta T B_s$	Efeito termo-magneto-óptico
$\frac{\partial^2 \eta_{ij}}{\partial T \partial \sigma_{mn}} \Delta T \sigma_{mn}$	Efeito termo-piezo-óptico
$\frac{\partial^2 \eta_{ij}}{\partial E_k \partial B_s} E_k B_s$	Efeito eletro-magneto-óptico
$\frac{\partial^2 \eta_{ij}}{\partial E_k \partial \sigma_{mn}} E_k \sigma_{mn}$	Efeito eletro-piezo-óptico
$\frac{\partial^2 \eta_{ij}}{\partial B_s \partial \sigma_{mn}} B_s \sigma_{mn}$	Efeito magneto-piezo-óptico

Fonte: Elaborada pelo autor

Objetivando-se a compreensão de um sistema específico referente à pesquisa deste trabalho, considerar-se-á somente os termos da expansão que não incluem as perturbações dos campos magnético e de tensão mecânica ($B = \sigma = 0$). Assim, daqui em diante, o tensor impermeabilidade será analisado pela relação:

$$\eta_{ij}(E, T) = \eta_{ij}(T_0, 0) + \frac{\partial \eta_{ij}}{\partial T} \Delta T + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \eta_{ij}}{\partial T^2} \Delta T^2 + \frac{\partial \eta_{ij}}{\partial E_k} E_k + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \eta_{ij}}{\partial E_k \partial E_l} E_k E_l + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \eta_{ij}}{\partial T \partial E_k} \Delta T E_k$$

Equação 10

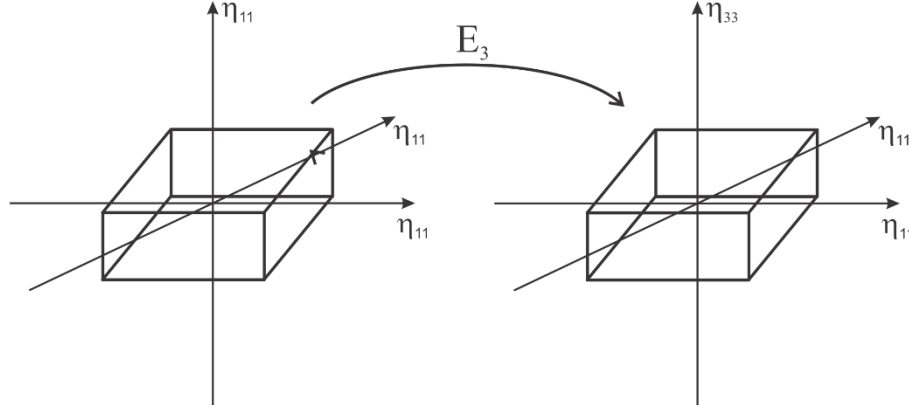
Efetuada as mudanças de variáveis $\frac{\partial \eta_{ij}}{\partial T} = t_{ij}$; $\frac{1}{2} \frac{\partial^2 \eta_{ij}}{\partial T^2} = q_{ij}$; $\frac{\partial \eta_{ij}}{\partial E_k} = r_{ijk}$; $\frac{1}{2} \frac{\partial^2 \eta_{ij}}{\partial E_k \partial E_l} = R_{ijkl}$; $\frac{1}{2} \frac{\partial^2 \eta_{ij}}{\partial T \partial E_k} = r_{ijk}^{(T)}$ a Equação 10 passa a ser escrita como:

$$\eta_{ij}(E, T) = \eta_{ij}(T_0, 0) + t_{ij} \Delta T + q_{ij} \Delta T^2 + r_{ijk} E_k + R_{ijkl} E_k E_l + r_{ijk}^{(T)} \Delta T E_k \quad \text{Equação 11}$$

Uma vez determinada a equação que rege a mudança do tensor $\eta_{ij}(E, T)$, aplica-se a esta os índices i e j inerentes a uma simetria cristalina específica. Para o caso de materiais policristalinos ferroelétricos (investigados neste trabalho), sob a aplicação de um campo elétrico externo, o sistema passa a apresentar simetria do tipo 4mm (tetragonal), equação 12. Na Figura 8 é apresentada a configuração do tensor η_{ij} , nas três direções cartesianas, antes e depois da aplicação do campo elétrico na direção 3:

$$\eta_{ij} = \begin{bmatrix} \eta_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \eta_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \eta_{33} \end{bmatrix} \quad \text{Equação 12}$$

Figura 8 – Campo elétrico aplicado na direção 3(direção z do sistema cartesiano) induzindo anisotropia e estabelecendo um sistema de simetria 4mm.



Fonte: Elaborada pelo autor

Com η_{11} e η_{33} dados por:

$$\eta_{11}(E, T) = \eta_{11}(T_0, 0) + t_{11} \Delta T + q_{11} \Delta T^2 + r_{11k} E_k + R_{11kl} E_k E_l + r_{11k}^{(T)} \Delta T E_k$$

Equação 13

$$\eta_{33}(E, T) = \eta_{33}(T_0, 0) + t_{33}\Delta T + \rho_{33}\Delta T^2 + r_{33k}E_k + R_{33kl}E_k E_l + r_{33k}^{(T)}\Delta T E_k$$

Equação 14

Considerando um campo elétrico aplicado na direção z, k = 3, as equações 13 e 14 passam a ser escritas como:

$$\eta_{11}(E, T) = \eta_{11}(T_0, 0) + t_{11}\Delta T + \rho_{11}\Delta T^2 + r_{113}E_3 + R_{1133}E_3^2 + r_{113}^{(T)}\Delta T E_3$$

Equação 15

$$\eta_{33}(E, T) = \eta_{33}(T_0, 0) + t_{33}\Delta T + \rho_{33}\Delta T^2 + r_{333}E_3 + R_{3333}E_3^2 + r_{333}^{(T)}\Delta T E_3$$

Equação 16

A partir daí, a variação do tensor impermeabilidade pode ser dada por:

$$\Delta\eta = \eta_{33}(E, T) - \eta_{11}(E, T)$$

$$\Delta\eta(E, T) = (\eta_{33}(T_0, 0) - \eta_{11}(T_0, 0)) + (t_{33} - t_{11})\Delta T + (\rho_{33} - \rho_{11})\Delta T^2 + (r_{333} - r_{113})E_3 + (R_{3333} - R_{1133})E_3^2 + (r_{333}^{(T)} - r_{113}^{(T)})\Delta T E_3$$

Equação 17

Objetivando-se a análise da resposta opticamente ativa do meio, torna-se necessário escrever a equação 15 em termos dos índices de refração (n). Para tanto, considera-se a relação $\eta_{ij} = (n_{ij})^{-2}$, diferenciando-a em relação a n:

$$\frac{\partial\eta_{ij}}{\partial n_{ij}} = \frac{\partial(n_{ij})^{-2}}{\partial n_{ij}} = -2(n_{ij})^{-3}$$

Podemos considerar, com boa aproximação que $\frac{\partial\eta_{ij}}{\partial n_{ij}} = \frac{\Delta\eta_{ij}}{\Delta n_{ij}}$, assim:

$$\Delta\eta_{ij} = -2(n_{ij})^{-3}\Delta n_{ij}$$

Equação 18

Substituindo a equação equação 18 na equação 17, obtém-se:

$$\begin{aligned}
n_{33}(T, E) - n_{11}(T, E) &= n_{33}(T_0, 0) - n_{11}(T_0, 0) - \frac{(n_{ij})^3(t_{33} - t_{11})}{2} \Delta T - \frac{(n_{ij})^3(q_{33} - q_{11})}{2} \Delta T^2 \\
&- \frac{(n_{ij})^3(r_{333} - r_{113})}{2} E_3 - \frac{(n_{ij})^3(R_{3333} - R_{1133})}{2} E_3^2 \\
&- \frac{(n_{ij})^3(r_{333}^{(T)} - r_{113}^{(T)})}{2} \Delta T E_3
\end{aligned}$$

Equação 19

Por critérios de facilidade de escrita realiza-se as seguintes mudanças de variáveis:

$t_{33} - t_{11} = t_c \Rightarrow$ coeficiente termo-óptico efetivo de primeira ordem

$q_{33} - q_{11} = q_c \Rightarrow$ coeficiente termo-óptico efetivo de segunda ordem

$r_{333} - r_{113} = r_c \Rightarrow$ coeficiente eletro-óptico efetivo de primeira ordem (coeficiente Pockels)

$R_{3333} - R_{1133} = R_c \Rightarrow$ coeficiente eletro-óptico efetivo de segunda ordem (coeficiente Kerr)

$r_{333}^{(T)} - r_{113}^{(T)} = r_c^{(T)} \Rightarrow$ coeficiente termo-eletro-óptico efetivo de primeira ordem

Reescrevendo a diferença entre os índices de refração nos eixos ordinário (plano perpendicular à direção de aplicação do campo elétrico) e extraordinário (direção paralela à direção de aplicação do campo elétrico), tem-se:

$$\begin{aligned}
\Delta n(T, E) = n_{33}(T, E) - n_{11}(T, E) &= \Delta n(T_0, 0) - \frac{(n_{ij})^3 t_c}{2} \Delta T - \frac{(n_{ij})^3 q_c}{2} \Delta T^2 - \frac{(n_{ij})^3 r_c}{2} E_3 - \\
&\frac{(n_{ij})^3 R_c}{2} E_3^2 - \frac{(n_{ij})^3 r_c^{(T)}}{2} \Delta T E_3
\end{aligned}$$

Equação 20

Capítulo III - Técnicas de Caracterização

Seção III.1. – Medidas de permissividade elétrica complexa (44-48)

Diversas técnicas podem ser utilizadas para a obtenção da resposta dielétrica. Entre elas está a impedanciometria complexa. Dado um capacitor de placas paralelas condutoras, com área A e espessura entre as placas d, tal que $\frac{A}{d} \gg 1$, a capacitância C pode ser relacionada por:

$$C = \epsilon_0 \epsilon \frac{A}{d} \quad \text{Equação 21}$$

onde C corresponde a capacitância, e ϵ_0 e ϵ às permissividades elétricas do vácuo e do material entre as placas.

Uma vez que, nas medidas de impedanciometria, o sinal a ser analisado é resultado da corrente induzida por uma diferença de potencial $V = V_0 e^{i\omega t}$, aplicada ao capacitor, e considerando que a carga acumulada Q no capacitor é dada por:

$$Q = CV \quad \text{Equação 22}$$

tem-se que:

$$I_C = \frac{dQ}{dt} = \frac{dCV}{dt} = CV_0 i\omega e^{i\omega t} \quad \text{Equação 23}$$

Por outro lado, uma contribuição em fase com a diferença de potencial, devido às perdas elétricas, é dada por:

$$I_p = \frac{\sigma AV}{d} = \frac{\sigma A}{d} V_0 e^{i\omega t} \quad \text{Equação 24}$$

onde σ corresponde à condutividade do material.

Considerando, então, a corrente total, tem-se:

$$I_{\text{total}} = CV_0 i\omega e^{i\omega t} + \frac{\sigma A}{d} V_0 e^{i\omega t} \quad \text{Equação 25}$$

ou

$$I_{\text{total}} = \left(iC\omega + \frac{\sigma A}{d} \right) V_0 e^{i\omega t} = \left(iC\omega + \frac{\sigma A}{d} \right) V \quad \text{Equação 26}$$

No caso de uma representação simples, de um circuito RC paralelo, $B = C\omega$ e $G = \frac{\sigma A}{d}$, obtém-se:

$$I_{\text{total}} = (G + iB)V \quad \text{Equação 27}$$

onde $G + iB$ correspondem a admitância do circuito (Y).

Como a admitância pode ser analisada em termos da permissividade elétrica complexa pela relação:

$$Y = \omega \frac{(i\varepsilon' + \varepsilon'')}{\varepsilon_0} C_0 \quad \text{Equação 28}$$

encontra-se que:

$$\varepsilon' = \frac{Bd}{\omega \varepsilon_0 A} \quad \text{Equação 29}$$

$$\varepsilon'' = \frac{Gd}{\omega \varepsilon_0 A} \quad \text{Equação 30}$$

Assim, curvas das partes real e imaginária da permissividade elétrica em função da temperatura e da frequência (relevantes para o estudo dos materiais ferroelétricos relaxores, como deste trabalho) podem ser obtidas a partir da análise da impedância (ou admitância) complexa do material.

Seção III.2. - Corrente Piroelétrica (20, 22)

Como comentado anteriormente, os materiais ferroelétricos são uma subclasse dos materiais conhecidos como piroelétricos. Os piroelétricos estão divididos em dois grupos: primário (caracterizados pela alteração da polarização com a temperatura, mas sem alterações dimensionais), e secundário (caracterizados pela alteração da polarização acompanhada de mudanças dimensionais). Uma vez que o efeito piroelétrico envolve a redistribuição de cargas, pode-se abordar o problema através do deslocamento elétrico (D) descrito como uma função da temperatura e deformação dimensional (D(T, x)). Afim de descrever a completa relação para o deslocamento elétrico considera-se também a deformação dimensional como dependente da temperatura e da tensão mecânica (x(T, σ)):

$$dD = \left(\frac{\partial D}{\partial x}\right)_T dx + \left(\frac{\partial D}{\partial T}\right)_x dT \quad \text{Equação 31}$$

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial \sigma}\right)_T d\sigma + \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_\sigma dT \quad \text{Equação 32}$$

Substituindo a equação 31 na equação 32 e considerando a tensão mecânica constante, obtém-se:

$$dD = \left(\frac{\partial D}{\partial x}\right)_T \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_\sigma dT + \left(\frac{\partial D}{\partial T}\right)_x dT \quad \text{Equação 33}$$

Diferenciando a equação 33 em relação a temperatura, tem-se que:

$$\left(\frac{dD}{dT}\right) = \left(\frac{\partial D}{\partial x}\right)_T \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_\sigma + \left(\frac{\partial D}{\partial T}\right)_x \quad \text{Equação 34}$$

onde o segundo termo à direita corresponde ao efeito piroelétrico primário e o segundo termo ao efeito piroelétrico secundário. Multiplicando o numerador e o denominador do primeiro termo à direita da equação 34 por $d\sigma$, a temperatura constante, e rearranjando convenientemente os termos da equação resultante, encontra-se que:

$$\left(\frac{dD}{dT}\right) = \left(\frac{\partial D}{\partial \sigma}\right)_T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial x}\right)_T \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_\sigma + \left(\frac{\partial D}{\partial T}\right)_x \quad \text{Equação 35}$$

Na ausência de um campo elétrico externo pode-se aproximar $D \approx P$, logo, logo a equação 35 é expressa por:

$$\left(\frac{dP}{dT}\right) = \left(\frac{\partial P}{\partial \sigma}\right)_T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial x}\right)_T \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_\sigma + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_x \quad \text{Equação 36}$$

A equação 36 representa a dependência de uma corrente de despolarização térmica com contribuições piezoelétrica $\left(\left(\frac{\partial P}{\partial \sigma}\right)_T\right)$, elástica $\left(\left(\frac{\partial \sigma}{\partial x}\right)_T\right)$, termoelástica $\left(\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_\sigma\right)$ e piroelétrica do grupo primário $\left(\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_x\right)$.

A corrente de despolarização térmica pode ser obtida pela aquisição da corrente elétrica gerada pela alteração da polarização remanente com a temperatura, medida pela descarga do sistema capacitivo (amostra). A corrente gerada pela descarga capacitiva pode ser medida em um resistor de referencia (R_o) associado em serie com o a amostra e então vinculada à corrente de despolarização térmica pela relação:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{i}{A} \left(\frac{dT}{dt}\right)^{-1} \quad \text{Equação 37}$$

onde A corresponde à área da amostra (recoberta com material condutivo), T a temperatura, t ao tempo e i a corrente medida em R_o .

Integrando a equação 37, em relação a temperatura, obtém-se a polarização remanente (P_r) na amostra:

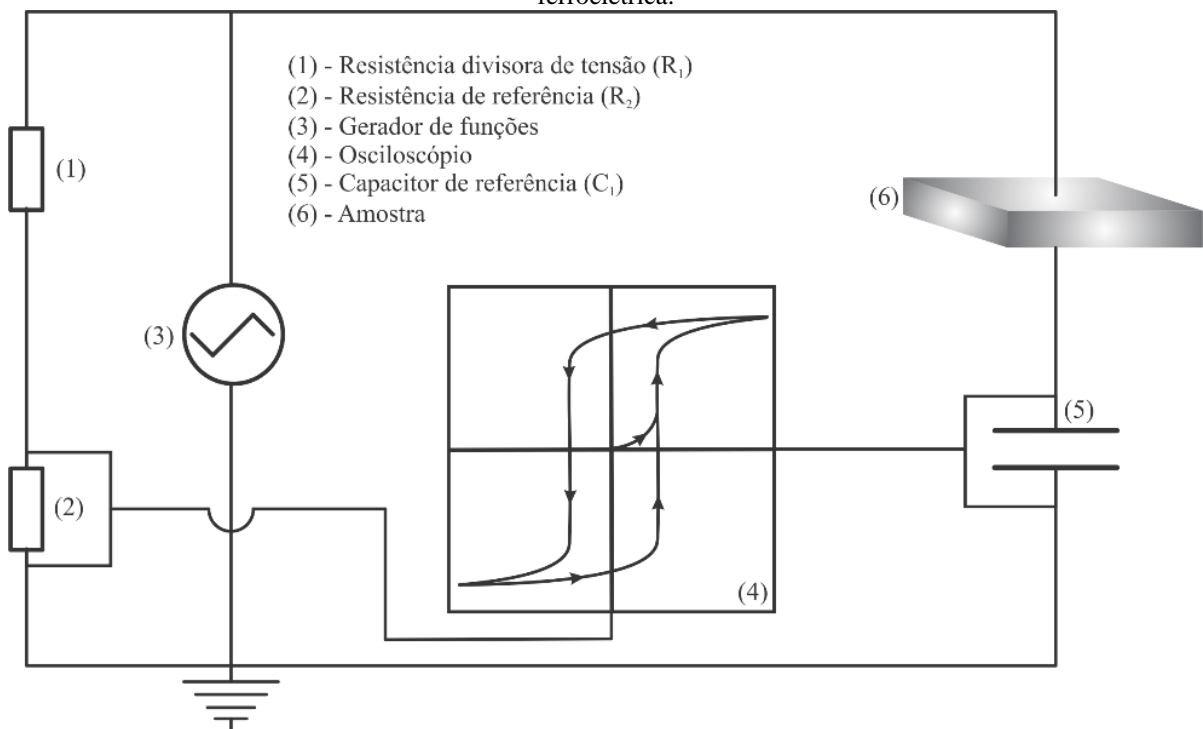
$$P_r = P_o - \frac{1}{A} \left(\frac{dT}{dt}\right)^{-1} \int i dt \quad \text{Equação 38}$$

onde P_o corresponde a polarização inicial.

Seção III.3. - Histerese Ferroelétrica (Circuito Sawyer-Tower) (49, 50)

A obtenção da curva P vs. E, Figura 4 (b), pode ser realizada a partir de uma ponte resistiva/capacitiva conhecida como circuito Sawyer-Tower, Figura 9. Esta técnica foi realizada pela primeira vez para medir os ciclos de histerese ferroelétrica no Sal de Rochelle, em 1921(51).

Figura 9 –Representação esquemática de um circuito Sawyer-Tower utilizada na obtenção de curvas de histerese ferroelétrica.



Fonte: Adaptado da referencia (49).

Os parâmetros da curva P vs. E são obtidos pela quantização da carga armazenada nos capacitores C_1 e C_2 , onde C_1 corresponde a um capacitor comercial (Capacitor de referência) e, C_2 , ao material que se deseja estudar (amostra). As relações para carga, capacitância e tensão elétrica aplicada podem ser expressas por:

$$C_1 = \frac{Q_1}{V_1} \quad \text{Equação 39}$$

$$C_2 = \frac{Q_2}{V_2} \quad \text{Equação 40}$$

onde Q_1 , Q_2 , V_1 e V_2 correspondem às cargas acumuladas e às tensões aplicadas em C_1 e C_2 , respectivamente.

Dada a disposição dos capacitores no circuito (associação em série), tem-se:

$$Q_2 = Q_1 = C_2 V_2 = C_1 V_1 \quad \text{Equação 41}$$

Considerando a relação entre a carga acumulada e o deslocamento elétrico, tem-se:

$$D = \frac{Q_1}{A} \quad \text{Equação 42}$$

Como $Q_1 = Q_2$:

$$D = \frac{Q_2}{A} = \frac{C_2 V_2}{A} = \frac{C_1 V_1}{A} \quad \text{Equação 43}$$

Considerando a relação entre o deslocamento elétrico e a polarização em um material dielétrico, tal que $E\epsilon_0 \ll P$, tem-se:

$$D = \epsilon_0 E + P \approx P \quad \text{Equação 44}$$

Substituindo a equação 44 na equação 43, encontra-se que:

$$P = \frac{C_1 V_1}{A} \quad \text{Equação 45}$$

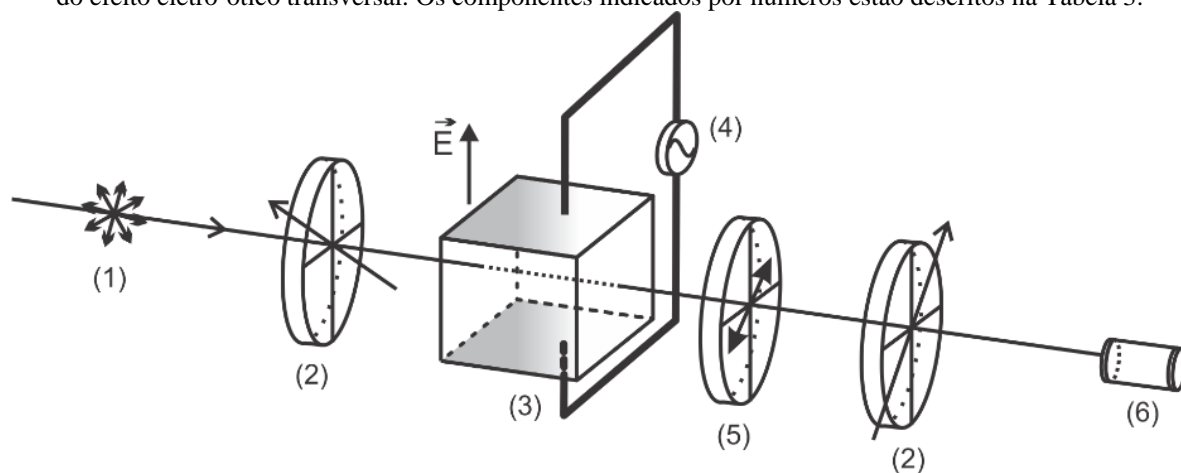
Por sua vez, o campo aplicado a amostra pode ser calculado pela razão entre a tensão aplicada a amostra e a distância entre seus eletrodos:

$$E = \frac{V_2}{d} \quad \text{Equação 46}$$

Seção III.4. - Compensador Senarmont (Medidas da Birrefringência) (51-53)

Utilizado para avaliar a resposta birrefringente via efeito eletro-óptico, o método dinâmico Senarmont permite a obtenção da variação da birrefringência com a aplicação de um campo elétrico externo alternado. Na Figura 10 está esquematicamente representada a montagem experimental do método Senarmont, cujos componentes estão listados na Tabela 3.

Figura 10 - Ilustração da montagem experimental do método de compensação Senarmont para a caracterização do efeito eletro-ótico transversal. Os componentes indicados por números estão descritos na Tabela 3.



Fonte: Adaptada da referencia (51).

Tabela 3–Relação de componentes utilizados na montagem do sistema de compensação Senarmont da Figura 10.

Componente	Quantidade
Fonte de luz monocromática (1)	1
Polarizadores (2)	2
Elemento eletro-ótico (3)	1
Gerador de funções (4)	1
Lâmina de 1/4 de onda ($L_{1/4}$) (5)	1
Fotodetector (6)	1

Fonte: Elaborada pelo autor.

Utilizando a lei de Malus, a intensidade de luz relativa transmitida pelo sistema da Figura 10, sem a lâmina de 1/4 de onda e o campo de modulação, pode ser escrita como:

$$\frac{I_s}{I_o} = \text{sen}^2 \left(\frac{\Gamma}{2} \right)$$

Equação 47

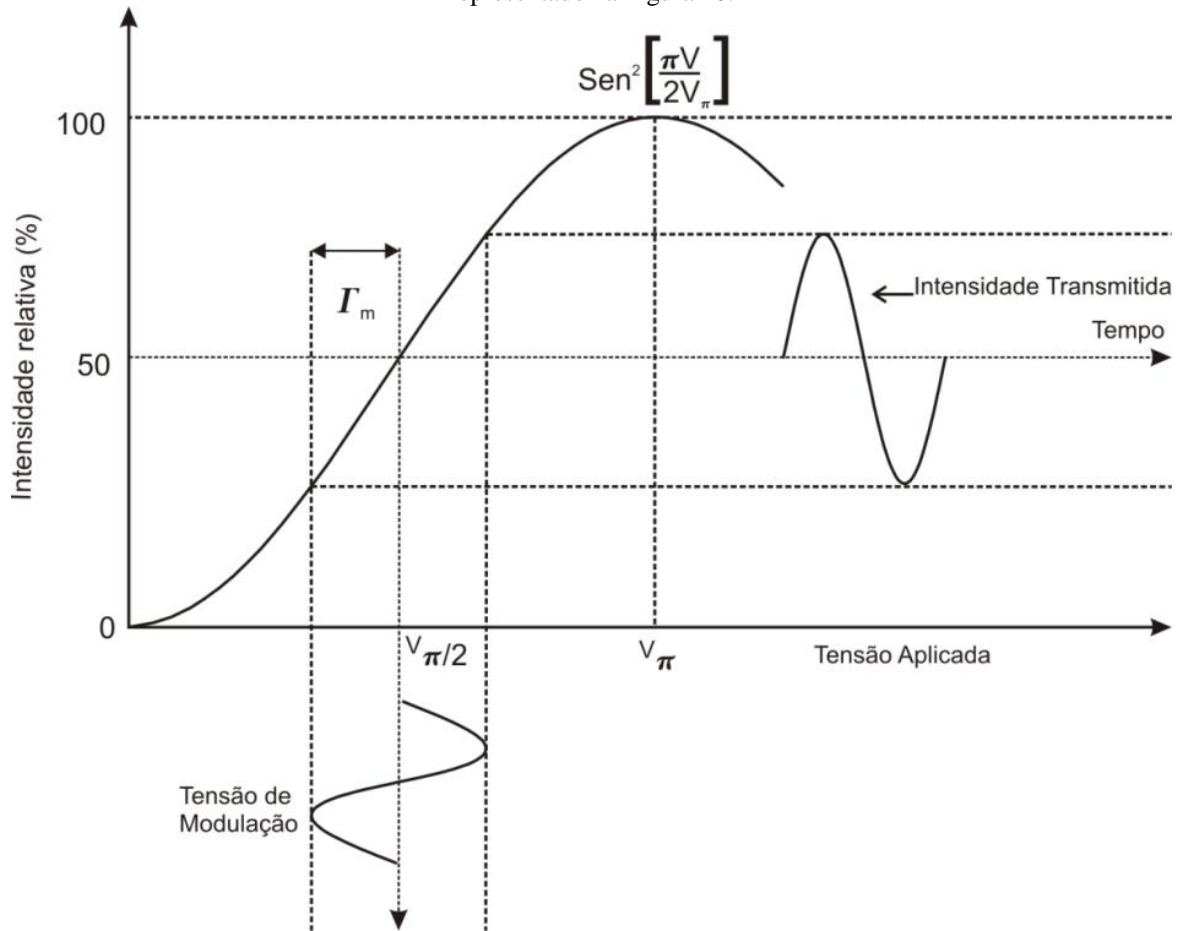
onde I_s , I_o e Γ correspondem à intensidade do feixe de luz de saída, à intensidade do feixe de luz incidente e ao atraso de fase total do sistema, respectivamente. Por esta relação, existe uma condição para a qual a luz transmitida é máxima (situação em que o atraso de fase gerado pelo material eletro-óptico rotaciona de $\pi/2$ o eixo de polarização da luz). Esta condição é atingida para uma determinada voltagem, $V = V_\pi$, como representada na curva de intensidade de luz relativa versus tensão, aplicada em um compensador Senarmont da Figura 10. Neste caso, a equação 47 pode ser reescrita, no caso do efeito eletro-ótico linear, (Capítulo II - Seção II.3.) como:

$$\frac{I_s}{I_o} = \text{sen}^2 \left(\frac{\pi V}{2 V_\pi} \right)$$

Equação 48

Nesta configuração, a lâmina de um quarto de onda é posicionada de forma a introduzir uma diferença de fase tal que a birrefringência natural do sistema seja compensada. Nesta condição posiciona-se o analisador de maneira que o sistema passa a operar na região de tensão igual a $V_\pi/2$, adequada para um regime linear do sinal de resposta, obtendo-se o perfil de intensidade de luz transmitida em função do sinal modulador como o ilustrado nos detalhes da Figura 11.

Figura 11 - Intensidade de luz relativa em função da voltagem *bias* de um compensador Senarmont como o representado na Figura 10.



Fonte: Adaptada da referência (54).

Escrevendo Γ como uma função do atraso de fase, introduzido pela lâmina de $\frac{1}{4}$ de onda ($\pi/2$), e do atraso devido ao campo externo de modulação ($\Gamma_m \sin(\omega t)$) a intensidade de luz relativa do sistema passa a ser descrita como:

$$\frac{I_s}{I_o} = \text{sen}^2\left(\frac{1}{2}\left(\frac{\pi}{2} + \Gamma_m \text{sen}(\omega t)\right)\right) \quad \text{Equação 49}$$

Considerando então $\Gamma_m \ll 1$, condição obtida com voltagens de modulação relativamente pequenas ($V \ll V_{\pi}$), a equação 49 pode ser reescrita como:

$$\frac{I_s}{I_o} \approx \frac{1}{2}(1 + \Gamma_m \text{sen}(\omega_m t)) \quad \text{Equação 50}$$

Re-escrevendo a intensidade de luz relativa de saída da equação 48, agora, em função do campo elétrico, tem-se que:

$$\frac{I_s}{I_o} = \text{sen}^2\left(\frac{\pi E}{2E_\pi}\right) \quad \text{Equação 51}$$

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

$$\frac{I_s}{I_o} = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\pi E_o}{E_\pi} \cos(\omega_m t)\right) \quad \text{Equação 52}$$

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 que:

$$\frac{I_s}{I_o} = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\pi E_o^2}{2E_\pi^2} \cos(2\omega_m t)\right) \quad \text{Equação 53}$$

Pelas equações 52 e 53, a intensidade relativa do feixe de saída é uma função de ω no caso do efeito eletro-ótico linear (Pockels), e de 2ω , no quadrático (Kerr), permitindo assim realizar medidas separadas da resposta de variação da birrefringência devida ao efeito linear e devida ao efeito quadrático.

Como a diferença de fase total pode ser escrita por:

$$\Gamma = \frac{2\pi l}{\lambda} \Delta n \quad \text{Equação 54}$$

onde 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:

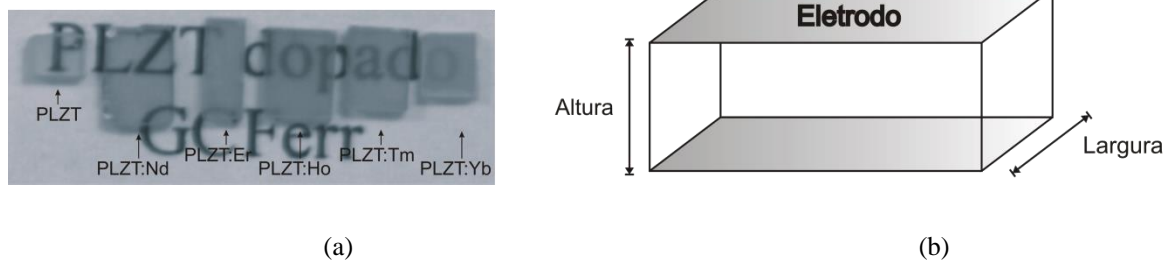
$$\Delta n (I_s) = \frac{\lambda}{2\pi l} \frac{I_s}{I_o} \quad \text{Equação 55}$$

Portanto, no caso da determinação dos coeficientes eletro-óticos Kerr e Pockels, utiliza-se a equação 20 (removendo-se a contribuição térmica) em combinação com os resultados obtidos com a equação 55.

Capítulo IV – Amostras cerâmicas de PLZT:TR 9/65/35

As amostras cerâmicas utilizadas neste trabalho foram desenvolvidas no Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas, do DF-UFSCar, durante o projeto de doutoramento do Dr. Ériton Rodrigo Botero. As amostras foram obtidas a partir da técnica convencional de mistura de óxidos cujos detalhes de processamento podem ser obtidos em (55). Na Figura 12 (a) são visualizadas as amostras cerâmicas, onde se pode notar, a olho nu, a alta qualidade ótica em termos da transmissão em linha destes materiais. As amostras em questão foram preparadas em geometria retangular Figura 12 (b), com faces paralelas, polidas óticamente em pasta de diamante ($3\mu\text{m}^2$) e tratadas termicamente a $600\text{ }^\circ\text{C}$ durante um período de 30 minutos, sob uma taxa de aquecimento e resfriamento de $2.0\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Os contatos elétricos (eletrodos) foram depositados com tinta prata com cura em $590\text{ }^\circ\text{C}$.

Figura 12– (a) Cerâmicas de PLZT pura e dopada com íons terras raras (neodímio(Nd), érbio(Er), hólmio(Ho), túlio(Tm) e itérbio(Yb)) e (b) configuração geométrica e disposição dos eletrodos nas amostras utilizadas.



Fonte: Elaborada pelo autor

² A escolha da granulometria ($3\ \mu\text{m}$) da pasta de diamante utilizada no processo de polimento é realizada devida a maximização dos efeitos de polimento em relação a qualidade ótica desejada.

Capítulo V - Aquisição de dados e Análise de Resultados

Neste capítulo serão apresentados os resultados das caracterizações elétrica, ferroelétrica, dielétrica, piroelétrica e eletro-óptica obtidos para matriz PLZT (9/65/35) e para o sistema PLZT dopado com ions da série dos lantanídeos (PLZT:TR (TR = Nd, Ho, Er, Tm e Yb)).

Seção V.1.- Caracterização Piroelétrica

V.1 (a) – Objetivos, Montagem Experimental e Protocolo de Medida

Como discutido anteriormente, a corrente piroelétrica se origina em alterações na intensidade do vetor polarização, induzidas por variações de temperatura. Dois importantes parâmetros devem ser considerados na análise dos dados de medida de corrente piroelétrica: a temperatura em que ocorre o máximo da corrente (T_{pm}) e a de sua subsequente anulação (T_{p0}). Neste trabalho, utilizou-se da configuração experimental ilustrada na Figura 13 (similar ao proposto por Byer e Roundy (56) e detalhada por Lubomirsky e Stafsudd (57)), com detalhamento dos equipamentos na Tabela 4, e seguiu-se o protocolo de medidas abaixo:

1° - Aquecimento, sob taxa de 5K/min, até uma temperatura próxima a temperatura de máxima permissividade elétrica ($T_{\epsilon/m}$), visando a maximização da reorientação dipolar (vale ressaltar que os efeitos de despolarização por agitação térmica, para estas composições e nas condições realizadas, não apresentam contribuição significativa).

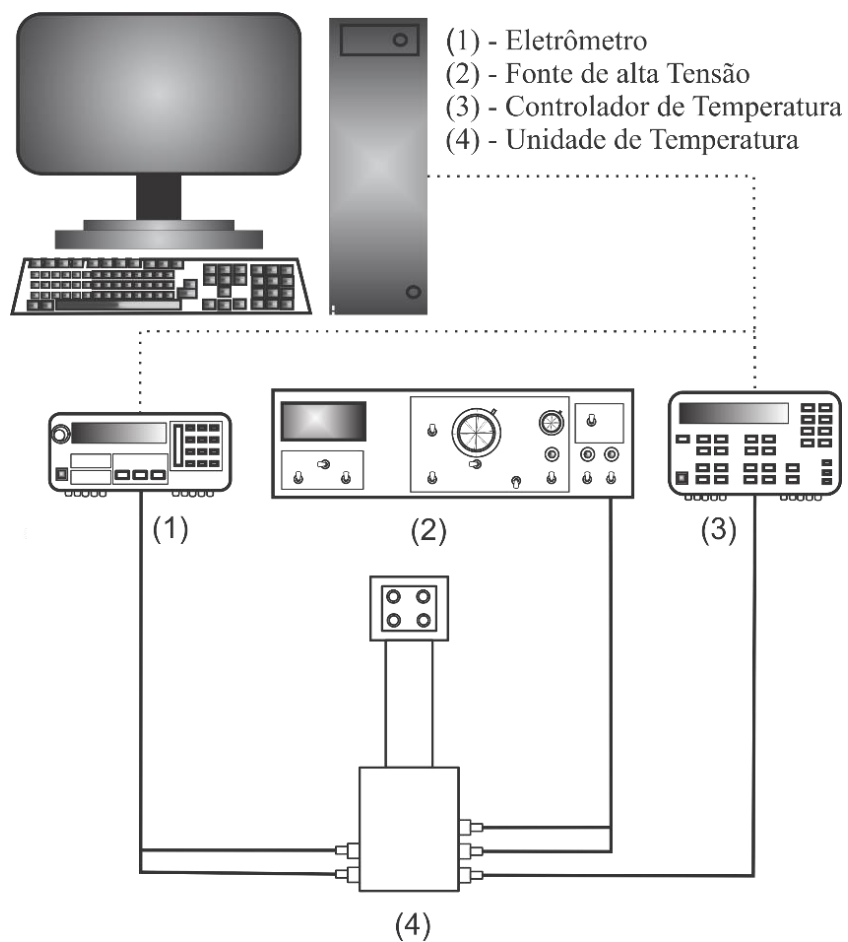
2° - Aplicação de um campo elétrico d.c por período de 30 minutos, visando a máxima polarização do material (testes realizados em laboratório indicam que a reorientação dipolar não se altera em tempos superiores a 30 minutos).

3° - Resfriamento, sob taxa de 5K/min, até temperaturas criogênicas, mantendo o campo elétrico externo aplicado (a aplicação do campo elétrico externo faz-se necessária para manter a orientação polar durante o resfriamento).

4° - Remoção do campo externo e subsequente eliminação de cargas residuais (remoção de cargas espaciais mantendo temporariamente a amostra em condição de curto circuito por alguns minutos).

5° - Aquecimento, sob taxa de 2K/min, e aquisição da corrente de despolarização térmica.

Figura 13 - Representação esquemática do sistema utilizado para a caracterização piroelétrica, com equipamentos descritos em detalhes na Tabela 4.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 4–Relação de equipamentos utilizados na montagem da técnica de caracterização piroelétrica representada na Figura 12.

Equipamento	Marca	Modelo
Eletrômetro	Keythley	617
Fonte de alta tensão	Trek	610D
Controlador de temperatura	Scientific Instruments	9650
Unidade de Temperatura	APD Cryogenics	DE-202A

Fonte: Elaborada pelo autor.

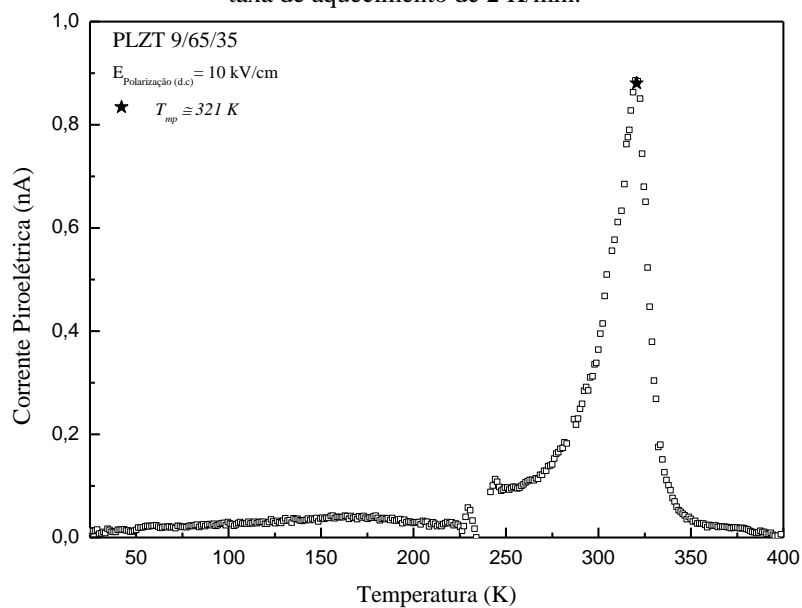
V.1 (b) – Resultados Experimentais

Nas Figura 14 (a, b, c, d, e e f) são apresentados as curvas da corrente de despolarização térmica (corrente piroelétrica (I_p)) das cerâmicas de PLZT 9/65/35 sem e com dopagem de íons terras raras (PLZT:TR – TR = Nd, Ho, Er, Tm e Yb). Um material ferrolétrico apresenta, durante a transição para a fase paraelétrica, em $T = T_C$, um pico na corrente piroelétrica (58). No entanto, em um sistema ferroelétrico relaxor a temperatura de pico da corrente piroelétrica não caracteriza uma transição ferro-paraelétrica. Afim de se determinar a temperatura T_{pm} , foi realizado um ajuste com uma função de pico ($y = y_o + A \cdot e^{\left(\frac{-1}{2} \left[\frac{(x-x_c)}{w}\right]^2\right)}$) nas curvas de I_p vs. T. A partir das curvas da polarização P_R em função da temperatura, integradas dos dados da corrente piroelétrica, foi determinada a temperatura em que o sistema tem a polarização remanente macroscópica nula (T_{p_0}), utilizando um ajuste linear na região compreendida entre as inflexões existentes em torno de T_{pm} , como proposto por Viehland (59).

De maneira geral foram obtidos perfis em que T_{pm} e T_{p_0} puderam ser facilmente identificados a partir dos ajustes propostos, com exceção da amostra dopada com o íon túlio (Tm). A aquisição de dados para esta amostra apresentou problemas, tanto na determinação de T_{pm} quanto de T_{p_0} , sem que pudesse ser atribuída uma razão específica. Os valores da corrente de despolarização (os menores obtidos na série) ficaram no limiar de sensibilidade do equipamento (eletrômetro), tornando o sinal instável. Por outro lado, como a unidade de temperatura (criostato) limita-se, em altas temperaturas, a 400 K, T_{p_0} foi determinada por extrapolação do ajuste linear. A partir dessas considerações, o parâmetros T_{pm} , em todas as composições, foram determinados e são apresentados na Tabela 5³.

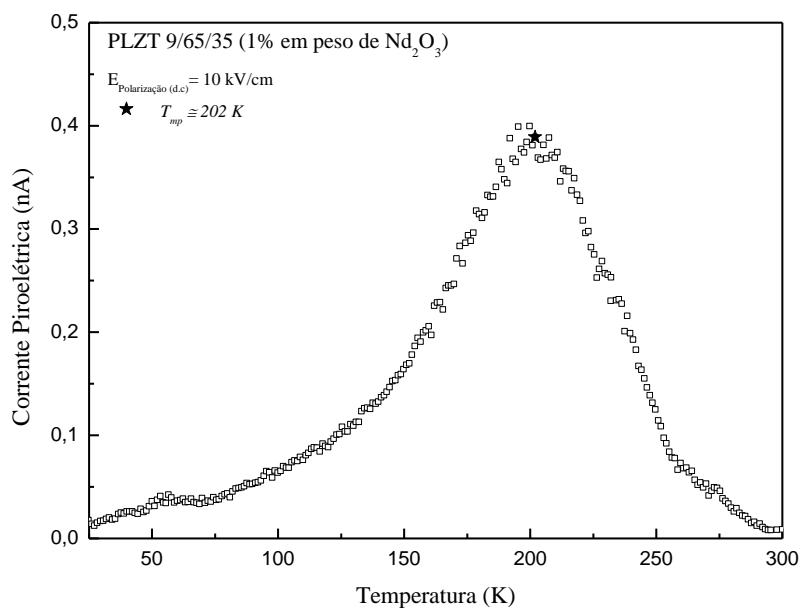
³ Os valores de T_{p_0} para todas as composições são apresentados na seção discussão de resultados.

Figura 14 - Corrente de despolarização térmica obtidas em amostras cerâmicas de PLZT (9/65/35) sem e com dopagem de íons terras-raras (TR = Nd, Ho, Er, Tm Yb), pré-polarizadas em campo de elétrico de 10 kV/cm, e taxa de aquecimento de 2 K/min.



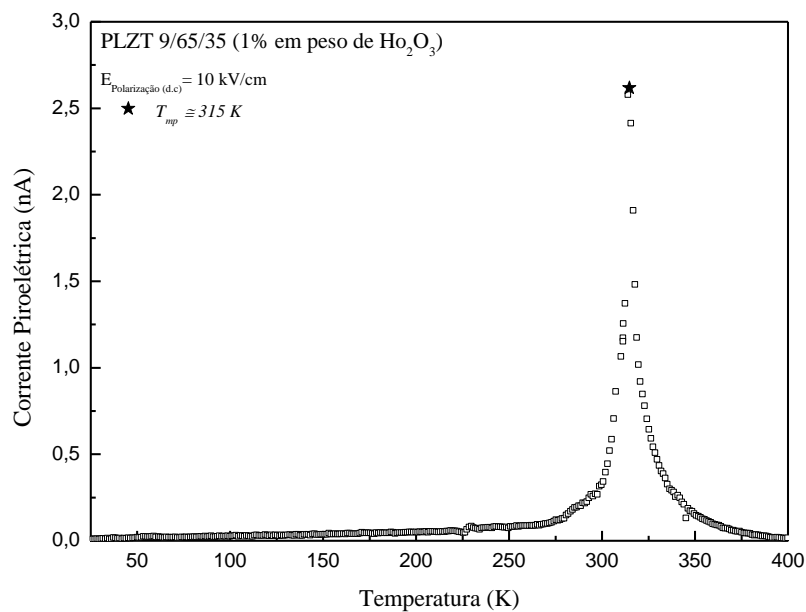
(a)

Fonte:Elaborada pelo autor.



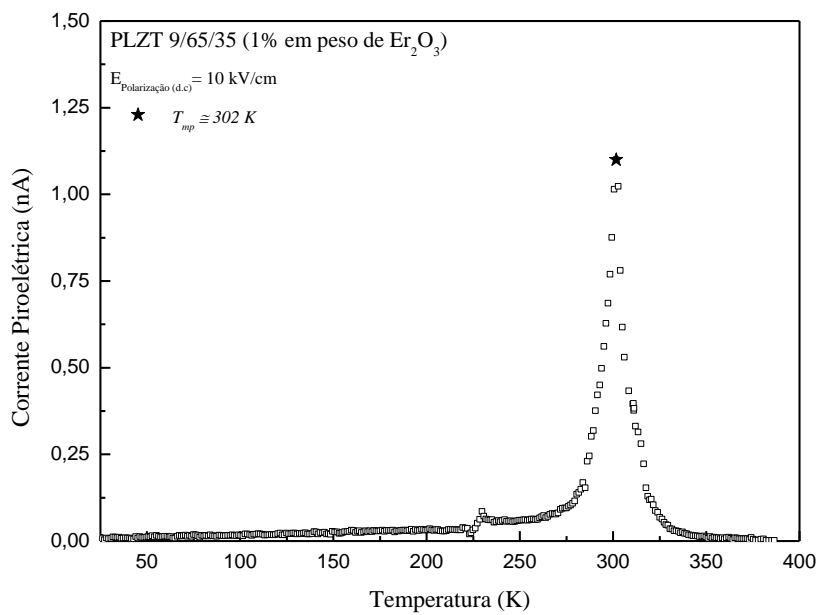
(b)

Fonte:Elaborada pelo autor.



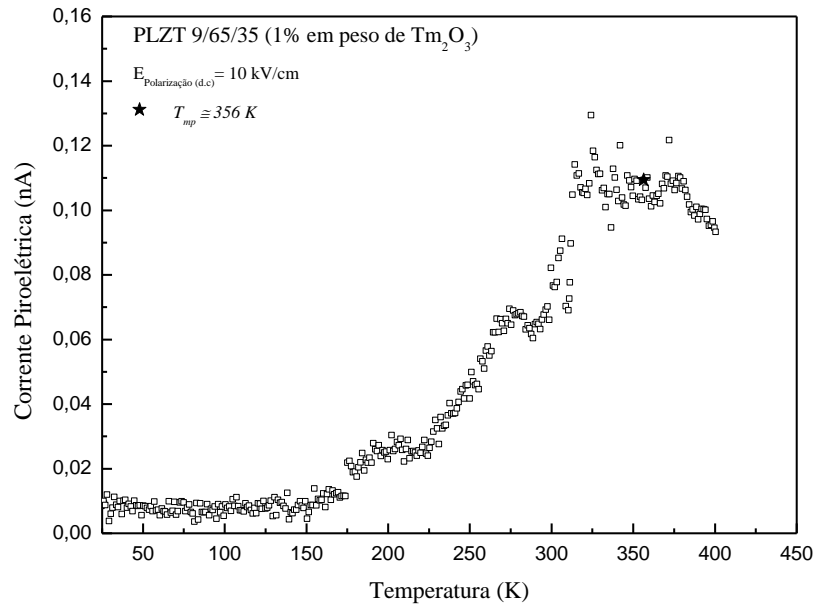
(c)

Fonte:Elaborada pelo autor.



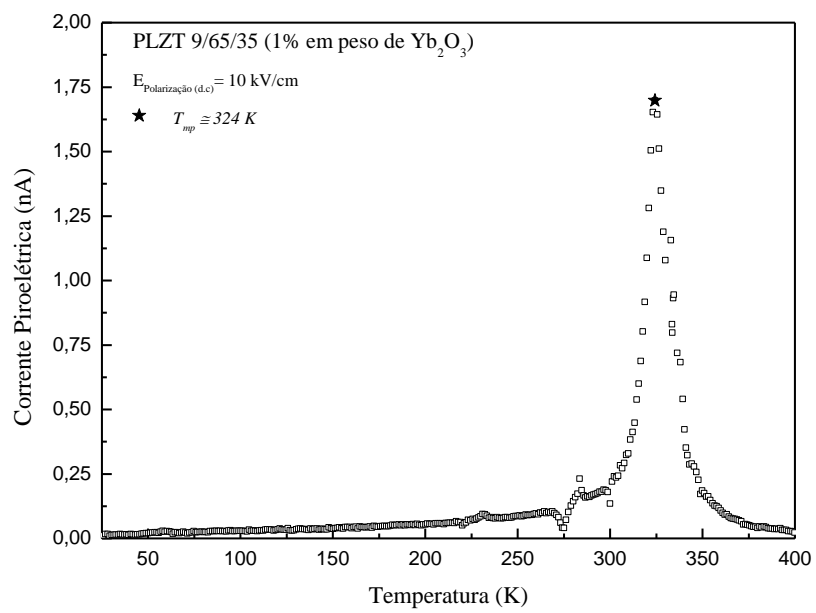
(d)

Fonte:Elaborada pelo autor.



(e)

Fonte:Elaborada pelo autor.



(f)

Fonte:Elaborada pelo autor.

Tabela 5–Temperaturas de máxima resposta piroelétrica (T_{pm}) obtidas a partir da análise da resposta piroelétrica em cerâmicas de PLZT 9/65/35 sem e com dopagem de íons terras raras (TR = Nd, Ho, Er, Tm e Yb).

Composição	T_{pm} (K)
PLZT 9/65/35	321
PLZT:Nd	202
PLZT:Ho	315
PLZT:Er	302
PLZT:Tm	356
PLZT:Yb	324

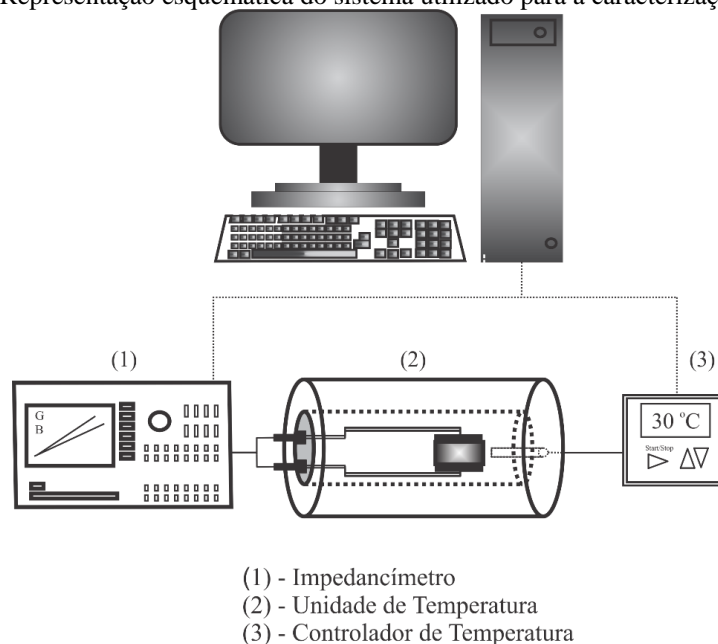
Fonte: Elaborada pelo autor.

Seção V.2. - Caracterização Dielétrica

V.2(a) – Objetivos, Montagem Experimental e Protocolo de Medida

Como discutido anteriormente, em se tratando de materiais ferroelétricos e ferroelétricos relaxores a resposta dielétrica, quando avaliada no domínio das temperaturas e frequências, revela importantes parâmetros que definem tanto a transição entre os estados polar/não-polar (temperaturas de máxima permissividade elétrica ($T_{\epsilon/m}$) e de Burns (T_B)), como a forma como a transição ocorre (grau de difusividade (Δ) e caráter relaxor (ξ)) (Capítulo II - Seção II.1.e Seção II.2.). Em especial, a caracterização dielétrica pode ser utilizada na determinação da temperatura de transição entre os estados ferroelétrico e ferroelétrico relaxor, evidenciando a convergência dos tempos de relaxação a tempos macroscópicos. Com o objetivo da obtenção desses parâmetros, a permissividade dielétrica, real e imaginária, foi medida via espectroscopia de impedância complexa (Capítulo III - Seção III.1.), utilizando a configuração experimental ilustrada na Figura 15, (detalhes dos componentes da montagem são apresentados na Tabela 6). Foram realizadas medidas durante o aquecimento e o resfriamento, sob taxa de 2K/min, desde temperatura ambiente à temperaturas superiores a $T_{\epsilon/m}$, e conjunta aquisição dos valores da susceptância e da condutância (a configuração do oscilador de excitação utilizado nesta caracterização encontra-se na Tabela 7).

Figura 15 - Representação esquemática do sistema utilizado para a caracterização dielétrica.



Fonte: elaborada pelo autor.

Tabela 6 - Relação de equipamentos utilizados na montagem da técnica de caracterização dielétrica

Equipamento	Marca	Modelo
Impedâncímetro	Agilent	4294 ^a
Controlador de temperatura	Flyever	FE50RP
Unidade de Temperatura	GCFErr	---

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 7 – Configuração do oscilador interno de excitação elétrica do impedâncímetro Agilent 4294A utilizado na caracterização dielétrica.

Configuração do Oscilador	
Intervalo de frequência	100 Hz à 1 MHz
Nível	500 mV

Fonte: Elaborada pelo autor.

V.2 (b) – Resultados Experimentais

Nas Figura 16 (a, b, c, d, e e f) são apresentados as curvas de permissividade elétrica (componentes real (ϵ') e imaginária (ϵ'')) em função da temperatura, sob condição de resfriamento. Numa análise qualitativa do tipo de transição, se conferem as seguintes características em cada uma das composições:

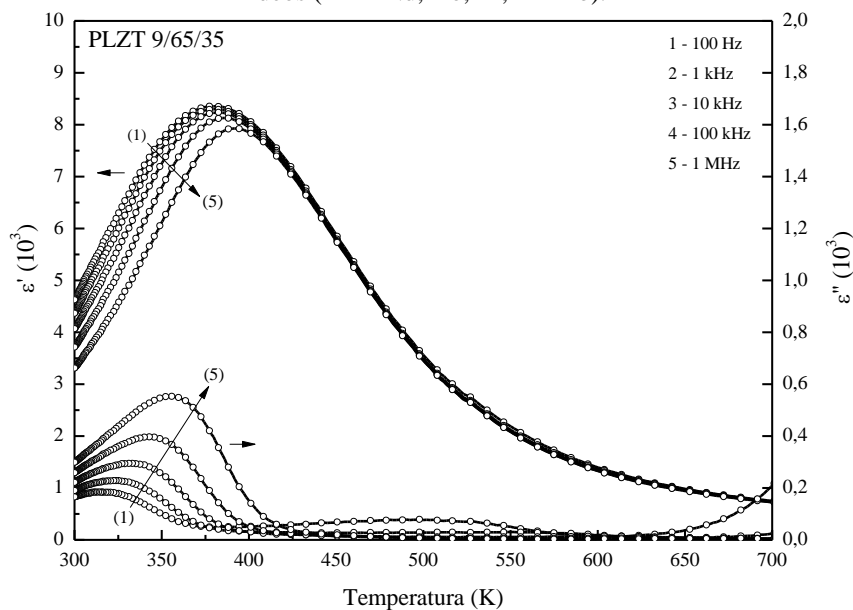
1° - Amplo pico de ϵ' e ϵ'' em função da temperatura;

2° - Dispersão de ϵ' e ϵ'' em função da frequência, evidenciada pelo deslocamento relativo das temperaturas de máximo da permissividade elétrica em diferentes frequências; e

3° - Relações inversas entre a dispersão com a frequência e temperatura de máximo da permissividade elétrica para ϵ' e ϵ'' , assim como a não coincidência de seus picos nas mesmas frequências de análise.

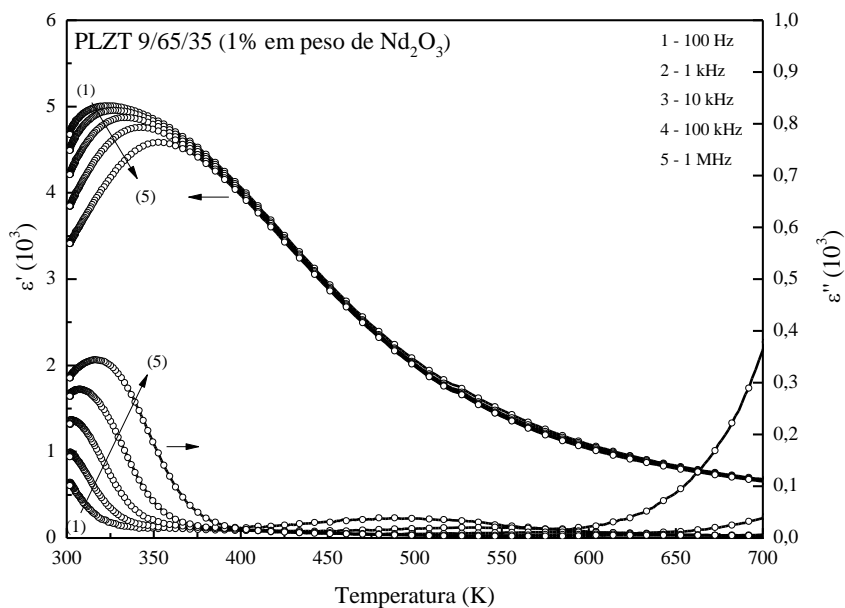
O conjunto de características acima citadas são tipicamente observadas em sistemas ferroelétricos Relaxores (60, 61). Utilizando a equação fenomenológica de Santos-Eiras (equação 5), a equação de Curie-Weiss (equação 4) e a equação de Vogel Fulcher (Equação 7), diversos parâmetros característicos puderam ser determinados a partir dos resultados observados na Figura 16, os quais serão apresentados e discutidos mais adiante.

Figura 16 - Permissividade elétrica relativa (partes real ϵ' e imaginária ϵ'') obtidas em amostras cerâmicas de PLZT 9/65/35 (Matriz) e PLZT:TR (9/65/35) dopadas com íons da série dos Lantânios (TR = Nd, Ho, Er, Tm Yb).



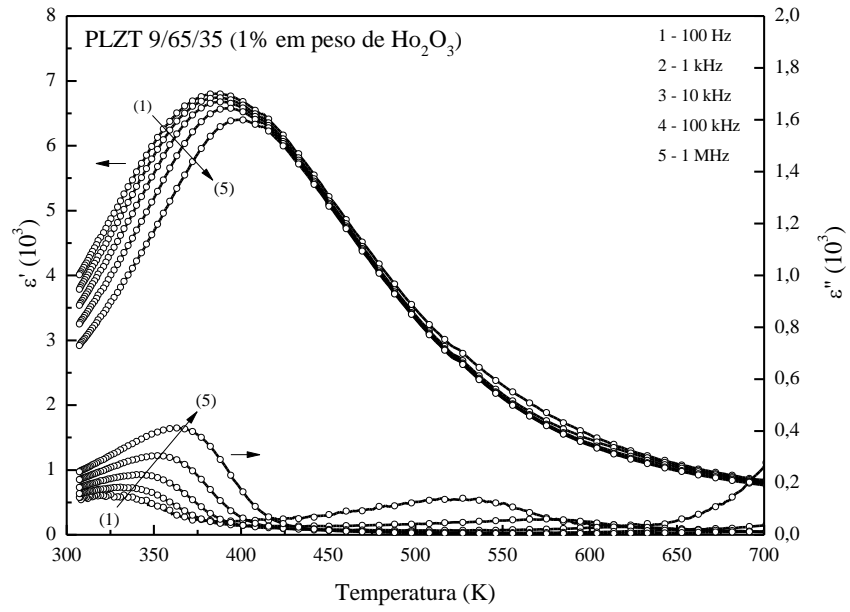
(a)

Fonte:Elaborada pelo autor.



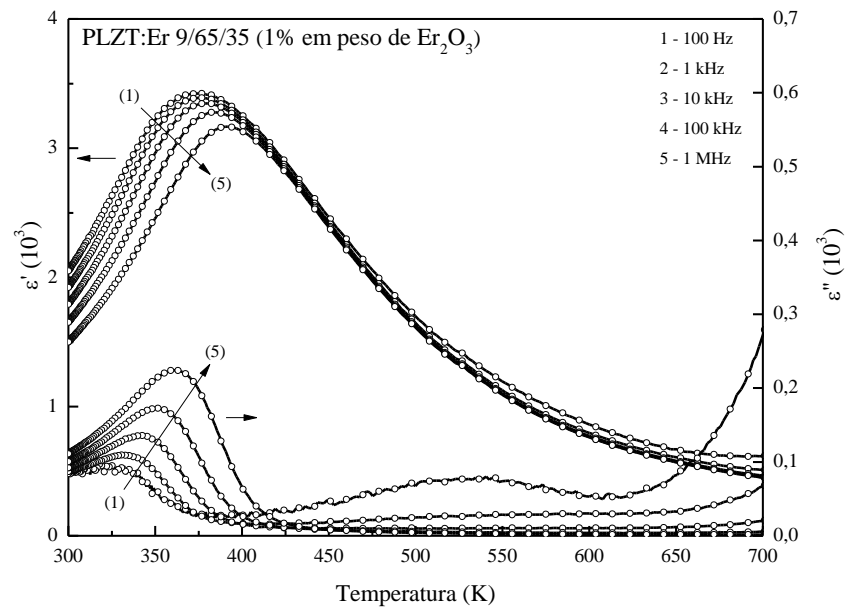
(b)

Fonte:Elaborada pelo autor.



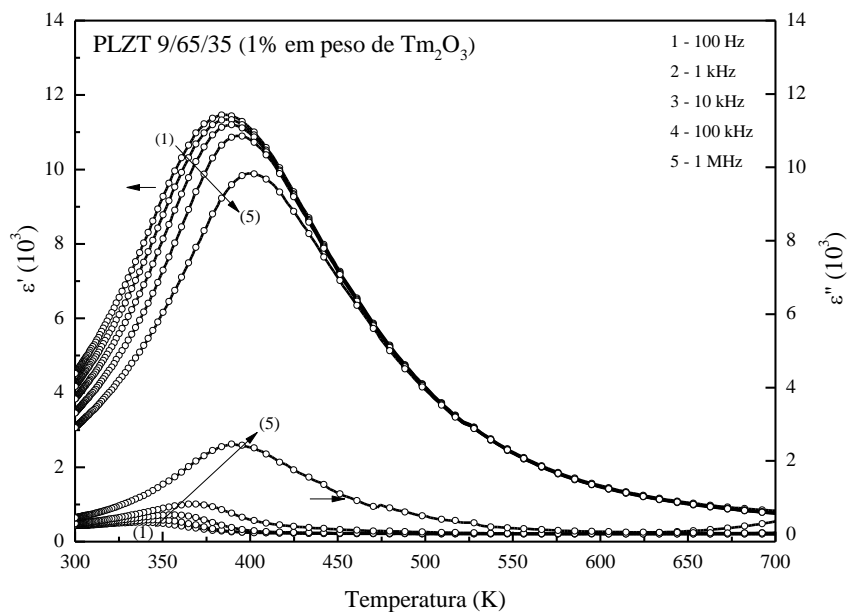
(c)

Fonte:Elaborada pelo autor.



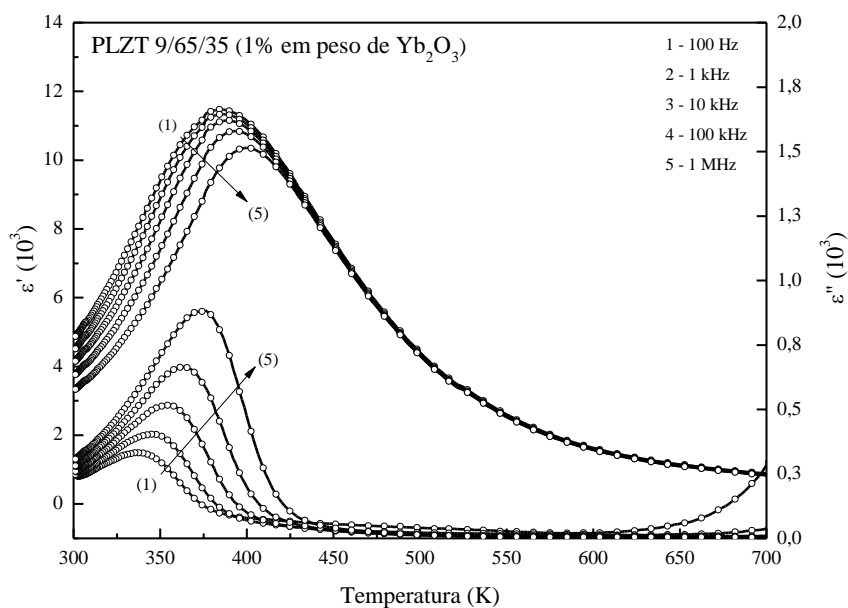
(d)

Fonte:Elaborada pelo autor.



(e)

Fonte:Elaborada pelo autor.



(f)

Fonte:Elaborada pelo autor.

Seção V.3. - Caracterização Ferroelétrica

V.3 (a) – Objetivos, Montagem Experimental e Protocolo de Medida

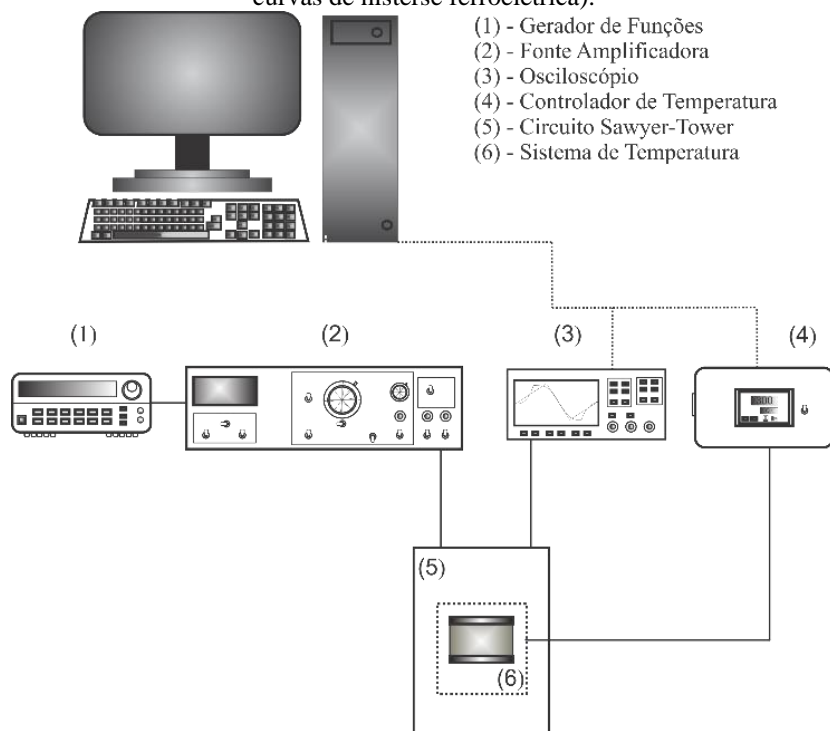
Os resultados de análise das curvas de histerese ferroelétrica, podem auxiliar na determinação das temperaturas características de transição entre os estados ferroelétrico/paraelétrico e ferroelétrico normal/ferroelétrico relaxor ergódico (Capítulo II - Seção II.1 e Seção II.2). Em ambos os casos uma mudança significativa no formato da curva histerética ocorre durante a transição. Objetivando-se o apoio dessa análise para os estudos deste trabalho, ciclos de polarização em função do campo elétrico, para diferentes temperaturas e frequência do campo elétrico externo, foram obtidos com um circuito Sawyer-Tower (Capítulo III - Seção III.3.), utilizando a configuração experimental ilustrada na Figura 17 (detalhes dos componentes da montagem são apresentados na Tabela 8), seguindo, para tanto, o seguinte protocolo de medida:

1° - Aplicação de campo a.c e subsequente aquisição da polarização e campo elétrico aplicado (a frequência do campo elétrico foi alterada entre 100 mHz e 50 Hz);

2° - Aquecimento da amostra, a taxa de 1 K/min, e subsequente estabilização da temperatura; e

3° - Repetição do passo 1° a cada 10 K, entre 300 K e 420 K.

Figura 17 - Representação esquemática do sistema utilizado para a caracterização ferroelétrica (obtenção das curvas de histerse ferroelétrica).



Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 8 - Relação de equipamentos utilizados na montagem da técnica de caracterização ferroelétrica (obtenção das curvas de histerse ferroelétrica).

Equipamento	Marca	Modelo
Gerador de Funções	Agilent	4294A
Fonte Amplificadora	Trek	610A
Osciloscópio	Hewlett Packard	54645A
Controlador de temperatura	Flyever	FE50RP
Circuito Sawyer-Tower	GCFErr	---
Unidade de Temperatura	GCFErr	---

Fonte: Elaborada pelo autor.

V.3 (b) – Resultados Experimentais

Nas Figura 18 (a, b, c, d, e e f) são apresentadas as curvas de histerese ferroelétrica em função da temperatura (em intervalos de aproximadamente 300 K à 410 K) e da frequência do campo elétrico de excitação (de 200 mHz à 50 Hz) em amostras cerâmicas de PLZT sem e com dopagem de terras-raras (TR = Nd, Ho, Er, Tm Yb). Quando observadas as relações P vs. E, em temperatura ambiente, três tipos distintos de resposta ferroelétrica são evidenciadas, sendo elas:

1° - Comportamento ferroelétrico normal (histerese aproximadamente quadrada) (Figura 18 (a, c, e e f), melhor visualizadas em temperatura ambiente).

2° - Comportamento ferroelétrico relaxor (histerese do tipo “slim loop” (Figura 18(b), visualizadas em todas as temperaturas analisadas).

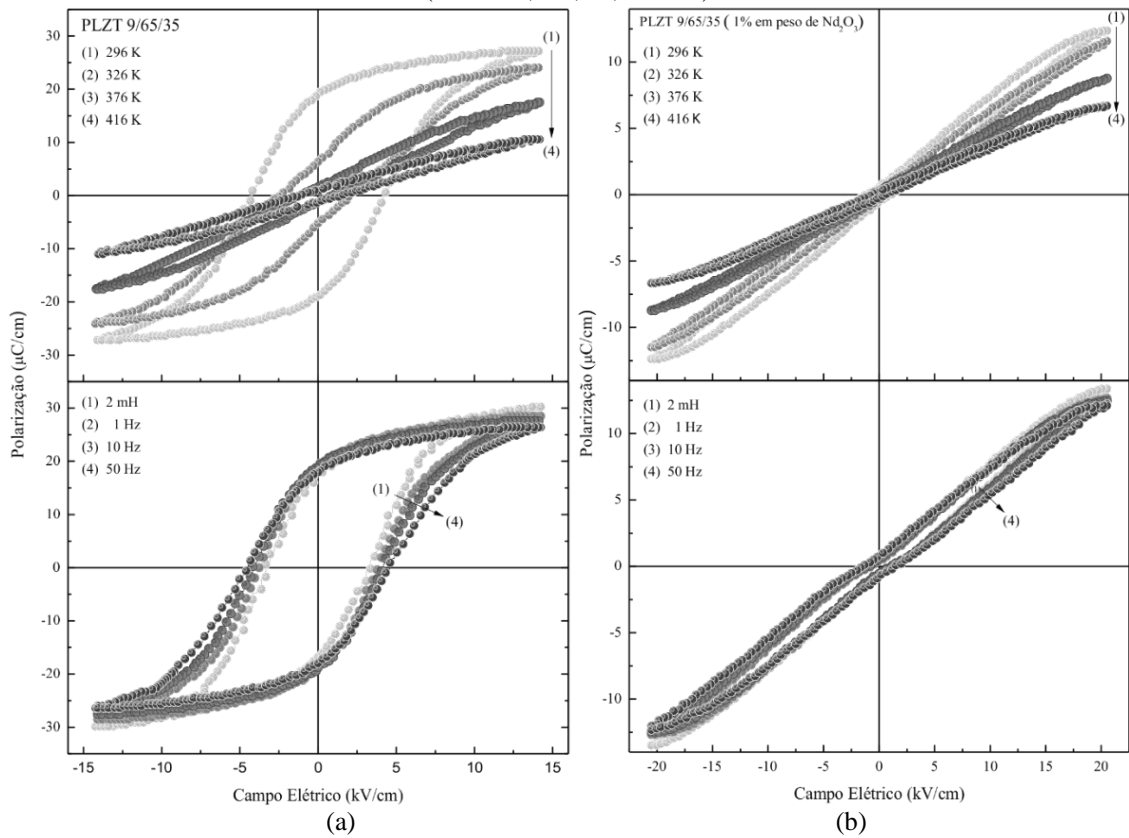
3° - Comportamento do tipo antiferroelétrico (histereses quadradas com “afunilamento” nas proximidades de campo nulo) (Figura 18(d), melhor visualizadas em temperatura ambiente).

Pelas curvas da Figura 18 é evidente a ocorrência de um processo de transição entre dois estados com distintas características polares (ainda que incompleto em algumas composições). A evolução térmica dos parâmetros característicos campo coercitivo e polarizações remanente e de saturação, sob condição de aquecimento, conduz à uma transição entre uma fase ferroelétrica caracterizada por altos valores de P_s , P_r e E_c (histereses “quadradas”) à uma fase ferroelétrica caracterizada com baixos valores de P_s , P_r e E_c (histereses “Slim Loop”). Evidencia-se também, em cada composição, no limite de alta temperatura, a aproximação de sua respectiva temperatura de transição entre os estados ferroelétrico normal e relaxor ergódico.

Mesmo em estados ferroelétricos distintos, os parâmetros característicos E_c , P_r e P_s demonstraram forte dependência em relação a frequência do campo elétrico de excitação (f), Figura 19 (a, b e c). Em todas as composições, no intervalo de mHz, foi verificado o rápido aumento progressivo de P_r e E_c , enquanto P_s sofre um decréscimo. Neste caso, o aumento de P_r e E_c pode ser atribuído às contribuições condutivas de defeitos e cargas espaciais, enquanto

que a redução de P_s pode ser associada à descarga do capacitor devido aos processos de relaxação dessas cargas espaciais. Em frequências superiores a esta escala (mHz), em geral, foi averiguada a tendência de estabilidade dessas propriedades⁴ sendo, então, consideradas como frequências com chaveamentos suficientemente rápidos para contabilizar unicamente as contribuições ferroelétricas.

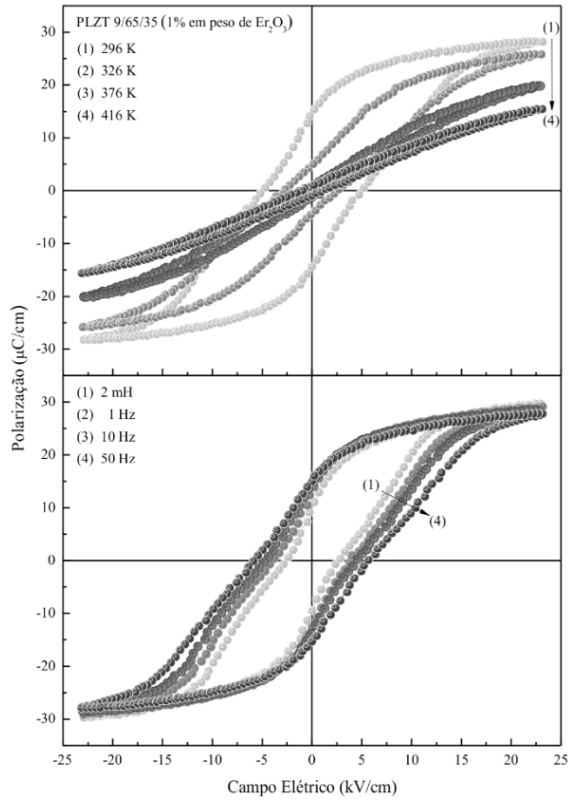
Figura 18 - Curvas características da resposta histerética ferroelétrica (P vs. E) em função da temperatura (entre 296 K e 416 K) e da frequência do campo elétrico de excitação (em 2 mHz, 1 Hz, 10 Hz e 50 Hz), obtidas em amostras cerâmicas de PLZT 9/65/35 (Matriz) e PLZT:TR (9/65/35) dopadas com íons da série dos Lantanídeos (TR = Nd, Ho, Er, Tm Yb).



Fonte: Elaborada pelo autor

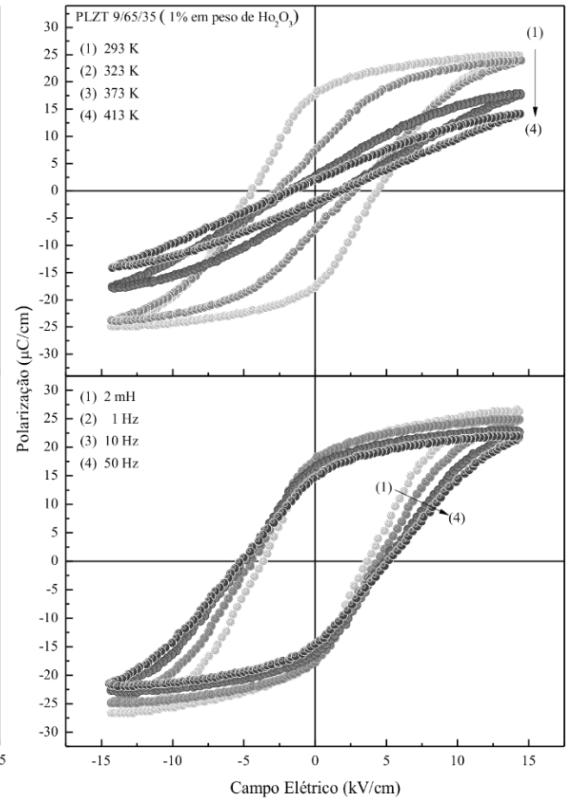
Fonte: Elaborada pelo autor

⁴Como excessão são observadas flutuações nos dados obtidos para a composição dopada com o íon Nd. Estas flutuações se devem ao fato de que, no intervalo de temperatura analisado, esta composição encontrava-se já transicionada a uma fase com histereses do tipo *slim loop*, fazendo com que os valores de medidas de suas propriedades (tensões medidas no circuito Sawyer-Tower, Capítulo III - Seção III.3. - Histerese Ferroelétrica (Circuito Sawyer-Tower) (49, 50)) ficassem no limite de precisão do equipamentos de aquisição.



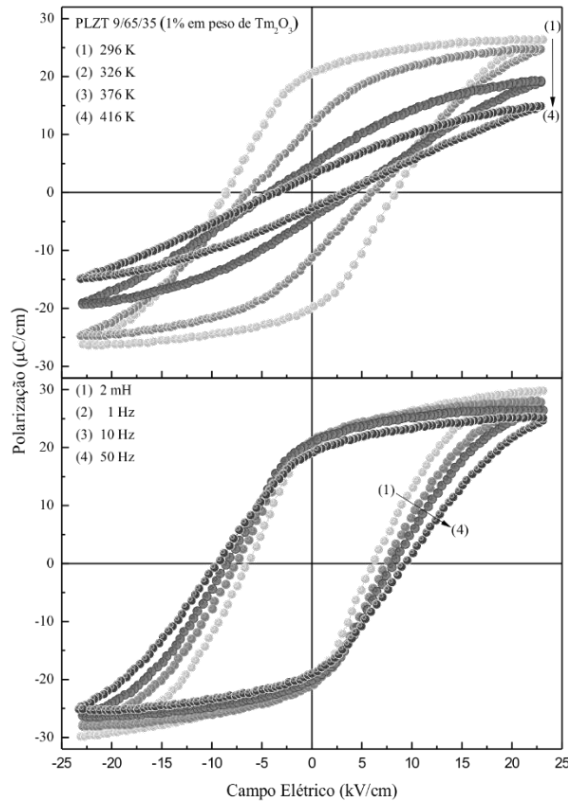
(c)

Fonte: Elaborada pelo autor



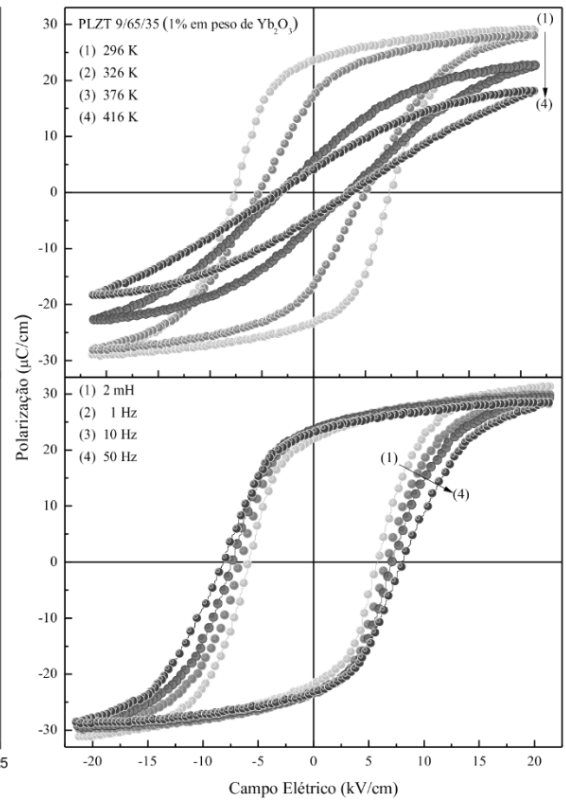
(d)

Fonte: Elaborada pelo autor



(e)

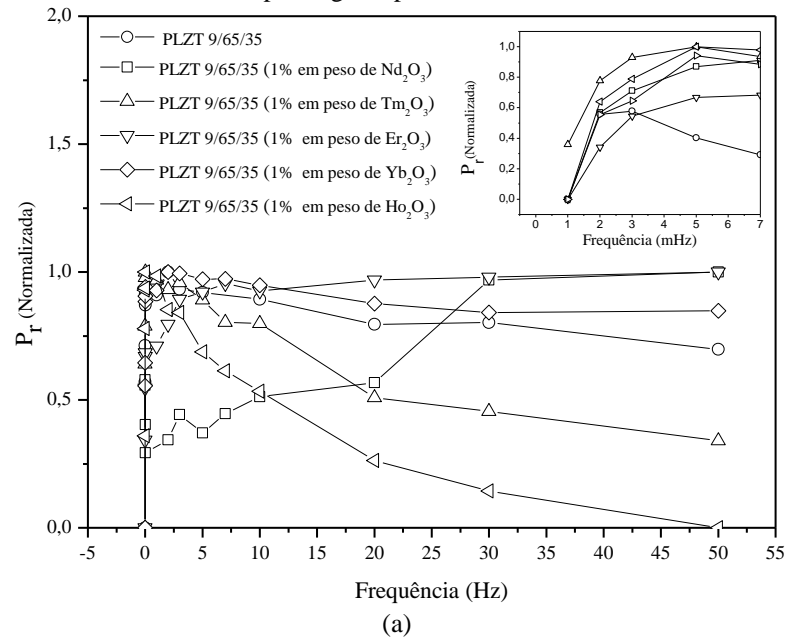
Fonte: Elaborada pelo autor



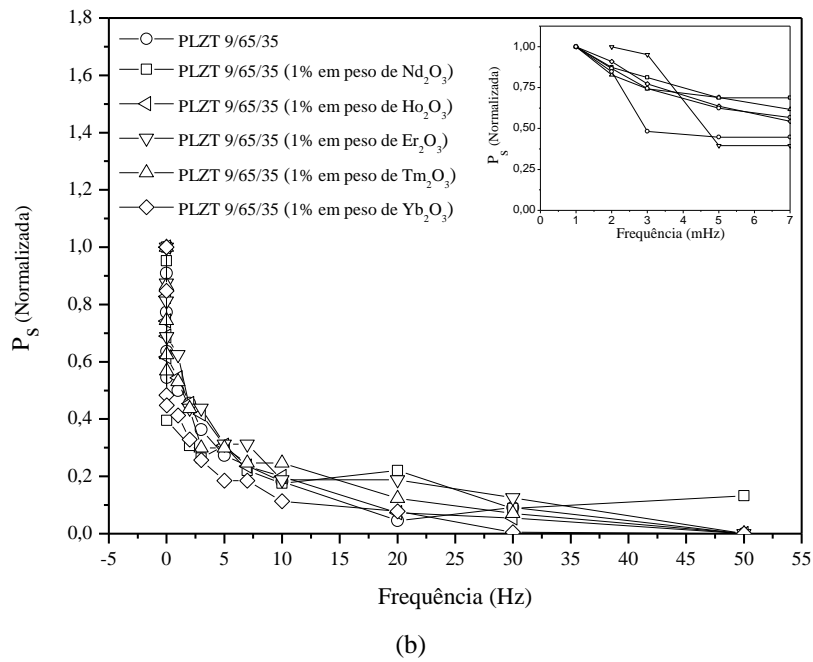
(f)

Fonte: Elaborada pelo autor

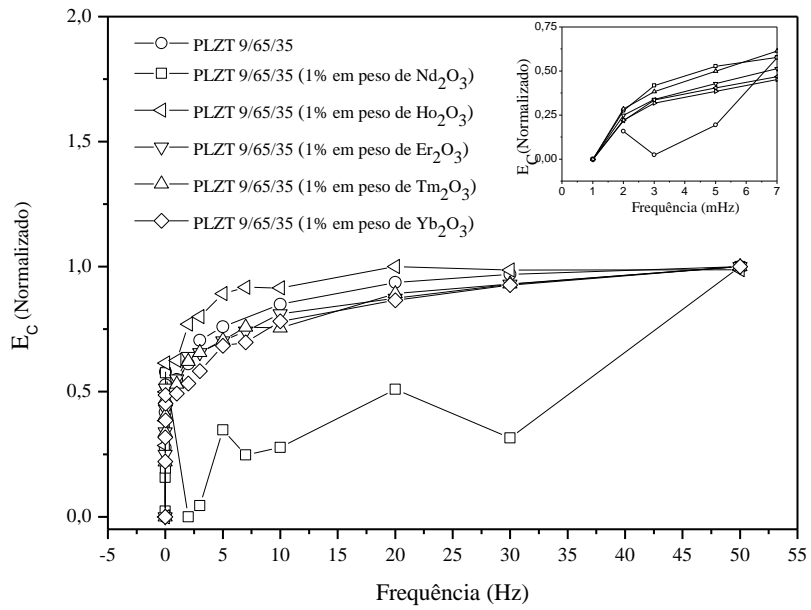
Figura 19 - Valores dos parâmetros característicos das curvas de histerese: Polarização Remanente (a), Polarização de Saturação (b) e Campo Coercitivo (E_c), obtidos, em temperatura ambiente, em amostras cerâmicas de PLZT 9/65/35 sem e com dopagem de íons terras-raras (TR = Nd, Ho, Er, Tm Yb). As linhas contínuas são apenas guias para os olhos.



Fonte: Elaborada pelo autor



Fonte: Elaborada pelo autor



(c)

Fonte: Elaborada pelo autor.

Seção V.4. - Caracterização Eletro-óptica

V.4 (a) – Objetivos, Montagem Experimental e Protocolo de Medida

Como comentado anteriormente, o comportamento do tensor permissividade elétrica (ϵ_{ij}) pode ser regido pelo estado elétrico (fase polar) em que o meio se encontra (como por exemplo, ferroelétrico, ferroelétrico relaxor ergódico ou não-ergódico, e paraelétrico). Uma vez que o tensor impermeabilidade elétrica (η_{ij}) é uma função de ϵ_{ij} , a birrefringência é diferentemente influenciada por cada uma dessas fases. Afim de avaliar as alterações sofridas pela birrefringência em cada uma das possíveis fases dos sistemas analisados neste trabalho, utilizou-se a caracterização do efeito eletro-óptico (alteração da birrefringência via campo elétrico) em função da temperatura. A análise dos resultados foi realizada tomando as temperaturas em que ocorreram os valores de máximo de $\delta\Delta n$ ($T_{m\delta\Delta nP}$ e $T_{m\delta\Delta nK}$), os valores máximos das derivadas térmicas de $\delta\Delta n$ ($T_{m(d(\delta\Delta n)/dT)_P}$ e $T_{m(d(\delta\Delta n)/dT)_K}$), e a anulação da variação da birrefringência com a temperatura ($T_{(d(\delta\Delta n)/dT)_{P_0}}$ e $T_{(d(\delta\Delta n)/dT)_{K_0}}$), nos casos do efeito eletro-óptico quadrático (Kerr) e linear (Pockels), respectivamente. A caracterização foi realizada utilizando a técnica dinâmica do compensador Senarmot (Capítulo III - Seção III.4.), Figura 20 e Tabela 9, seguindo o protocolo descrito abaixo:

- 1° - Posicionamento e alinhamento do laser e do fotodetector;
- 2° - Posicionamento e alinhamento dos dois polarizadores, perpendicularmente ao feixe laser, entre a fonte laser e o fotodetector;
- 3° - Alinhamento do polarizador (P_1) em 45°;
- 4° - Alinhamento do polarizador ($P_{2-Analisador}$) em -45°;
- 5° - Posicionamento e alinhamento da mostra, perpendicularmente ao feixe laser, entre P_1 e $P_{2-Analisador}$;
- 6° - Posicionamento e alinhamento da lâmina de $\frac{1}{4}$ de onda entre a amostra e $P_{2-Analisador}$. Após a inserção da lâmina de $\frac{1}{4}$ a mesma é rotacionada até que a

intensidade do feixe na saída, após ser transmitido por todos os elementos, atinja valor máximo ;

8° - Rotaciona-se P_2 -Analisador para determinar da intensidade de saída de operação $((\text{Intensidade máxima} + \text{intensidade mínima})/2)$;

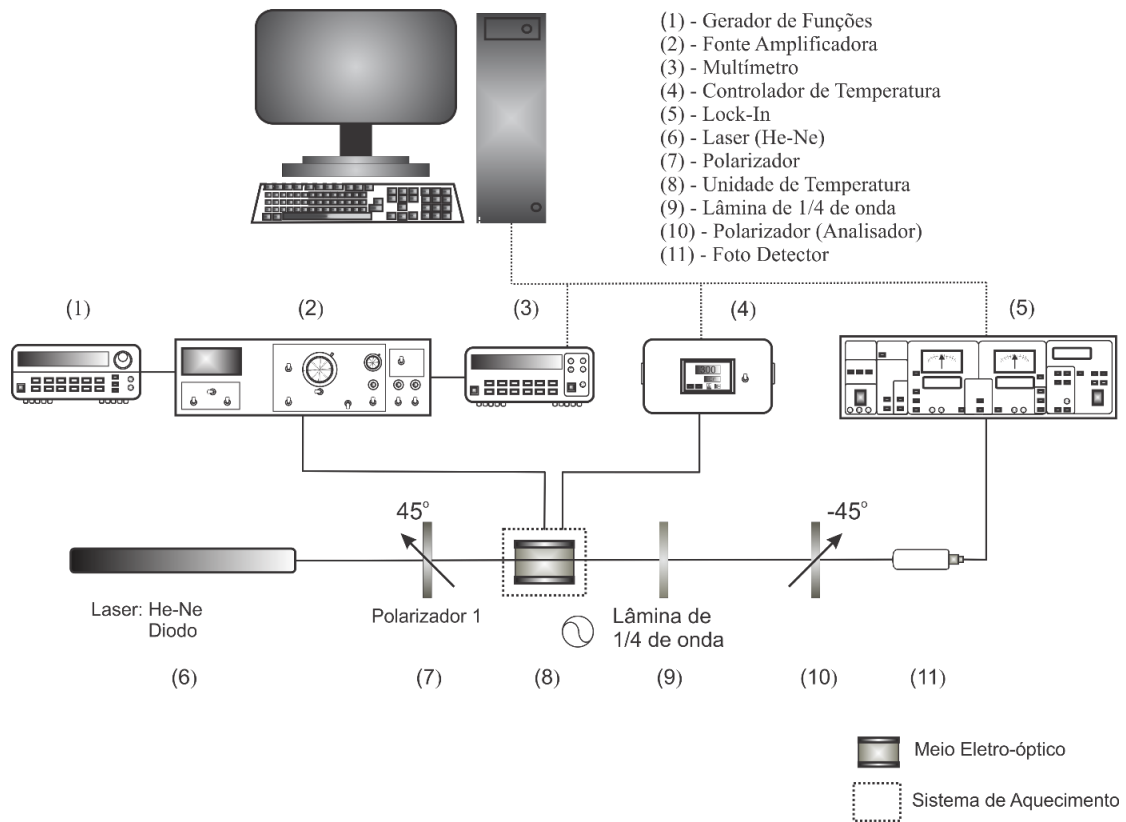
7° - Seleção da frequência do sinal elétrico a ser aplicado na amostra registrando, simultaneamente, a intensidade do feixe de saída e da tensão aplicada;

8° - Verificação da existência das respostas Pockels e/ou Kerr no sistema analisado, selecionando f ou $2f$ no lock-in para a resposta Pockels ou Kerr, respectivamente;

9° - Fixação da intensidade e da frequência do campo desejado à ser aplicado na amostra e;

10° - Aquecimento do sistema (de ambiente a 650K), sob taxa constante de 2 k/min, capturando simultaneamente a intensidade do feixe de saída e a temperatura do sistema.

Figura 20 – Representação esquemática da montagem experimental de um compensador dinâmico do tipo Senarmont, para as medidas da variação da birrefringência em função da temperatura, via efeito eletro-óptico.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 9 - Relação de equipamentos utilizados na montagem da técnica de caracterização eletro-óptica.

Equipamento	Marca	Modelo
Gerador de Funções	Hewlett Packard	33120A
Fonte Amplificadora	Trek	610A
Multímetro	Hewlett Packard	34401A
Controlador de Temperatura	Flyever	FE50RP
Lock-In	Stanford Research Systems	SR530
Fonte Laser	JDS Uniphase	1135
Polarizadores	Melles Griot	---
Unidade de Temperatura	GCFerr	---
Lamina de ¼ de onda	Melles Griot	---
Foto detector	Melles Griot	---

Fonte: Elaborada pelo autor.

V.4 (b) – Resultados Experimentais

No capítulo II - Seção II.3. foi discutida a possibilidade de efeitos ópticos tanto com origens naturais quanto induzidas, podendo ser oriundos de perturbações mecânicas, elétricas, magnéticas e térmicas. Após diversas considerações sobre a natureza dos materiais estudados neste trabalho (não-magnéticos), assim como a metodologia aplicada na realização das experimentações (tensão mecânica constante) foram eliminadas contribuições mecânicas e magnéticas, no entanto, contribuições térmicas ainda se mantêm como uma possibilidade. Na Figura 21 20 (a) são apresentadas as curvas de variação térmica da resposta eletro-óptica Kerr, obtidas em 200 Hz e com intensidade de 0,35 kV/cm do campo elétrico de excitação, em cerâmica de PLZT 9/65/35. A variação da temperatura se deu em taxas de 1, 2 e 3 K/min. O perfil dos pontos experimentais foram ajustados segundo uma função de pico⁵ (enumerada como equação 56), para a análise de sua derivada com a temperatura. A utilização desta função de pico teve como objetivo obter uma função diferenciável no intervalo de temperatura considerado para a obtenção de pontos característicos como as temperaturas de máxima e de anulação de $\delta\Delta n$ assim como as temperaturas das máximas variações térmicas de $\delta\Delta n$. Como pode ser observado, a resposta birrefringente mostra-se reproduzível em qualquer uma das taxas utilizadas.

Nas Figura 22 (a, b, c, d, e e f) são apresentadas as curvas características da resposta birrefringente devida aos efeitos eletro-ótico linear e quadrático (Pockels e Kerr) (Seção II.3.), respectivamente, sob campo elétrico de excitação em frequência de 200 Hz e intensidade de 0,35 kV/cm, em amostras cerâmicas de PLZT:TR 9/65/35 (TR: Nd, Ho, Er, Tm e Yb). Em todas as composições foi observada a ocorrência simultânea de ambos os efeitos. A partir dessas curvas, algumas inferências podem ser levantadas sobre o comportamento birrefringente desses sistema:

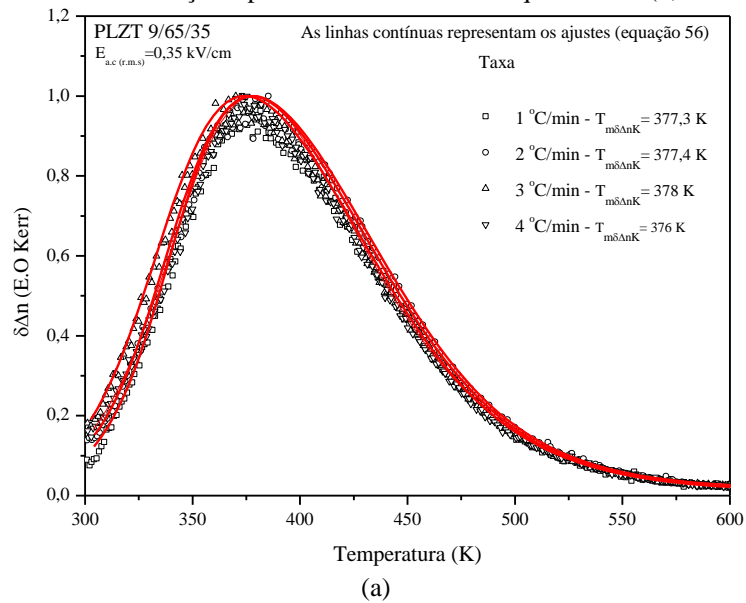
1º - em todos os casos, as curvas de variação da birrefringência são similares, com a resposta quadrática superior à resposta linear;

$${}^5y = y_0 + A * \left[\frac{1}{1 + e^{\left(\frac{(x-x_c + \frac{w_1}{2})}{w_2} \right)}} \right] * \left[1 - \frac{1}{1 + e^{\left(\frac{(x-x_c + \frac{w_1}{2})}{w_3} \right)}} \right] \quad y_0 = \text{offset}, A = \text{Amplitude}, x_c = \text{"x"} \text{ do centro}, w_1, w_2 \text{ e } w_3 = \text{pesos- equação 56}$$

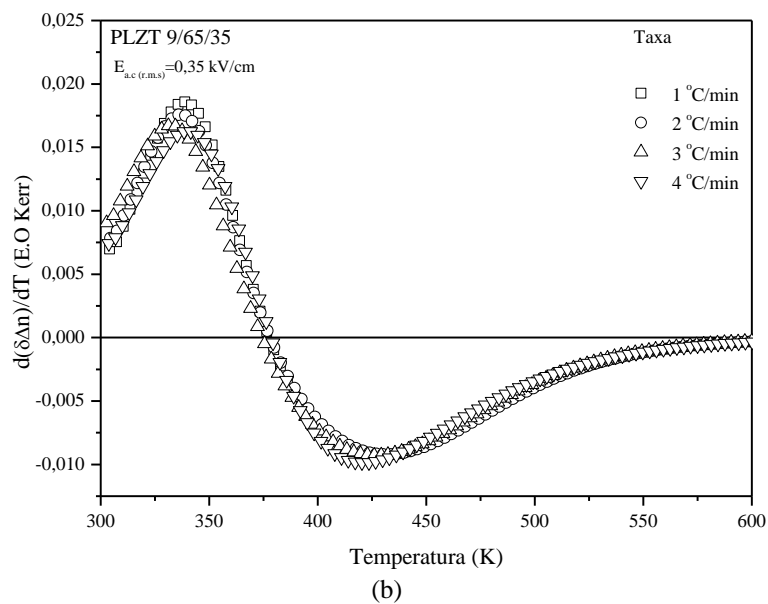
2° - a existência de ambos os efeitos ocorrem simultaneamente em um amplo intervalo de temperatura, no entanto, a resposta linear desaparece muito antes da resposta quadrática; e

3° - Os picos da variação da birrefringência não ocorrem simultaneamente. O pico da resposta linear ocorre a mais baixas temperaturas do que o pico da resposta quadrática. No entanto, há diferenças entre os deslocamentos relativos dependendo do dopante utilizado.

Figura 21 – Variações térmicas de (a) $\delta\Delta n$ e (b) $d(\delta\Delta n)/dT$, normalizadas, no caso do efeito eletro-óptico quadrático (Kerr), em função da temperatura, para cerâmica de PLZT 9/65/35, em frequência de 200 Hz do campo elétrico de excitação e para diferentes taxas de aquecimento (1, 2 e 3 K/min).

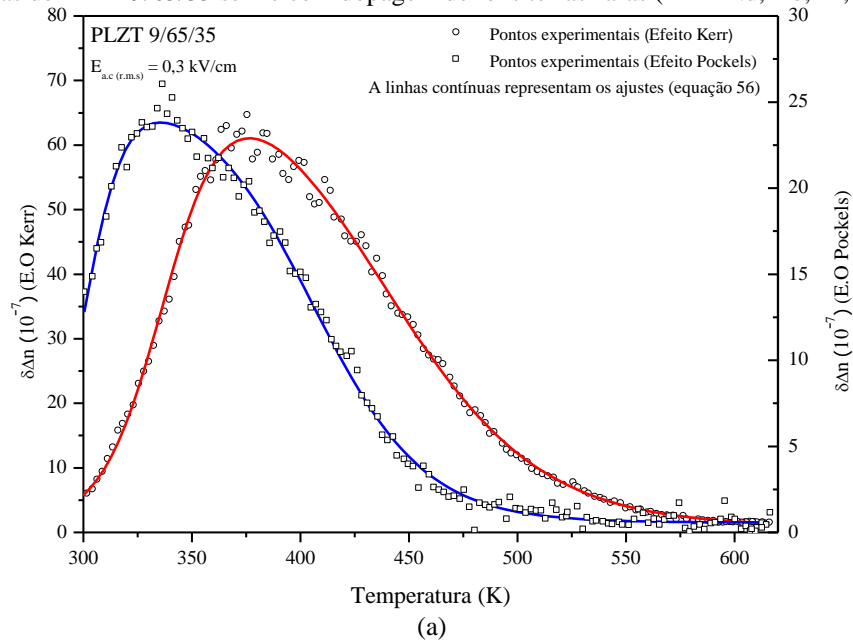


Fonte: Elaborada pelo autor

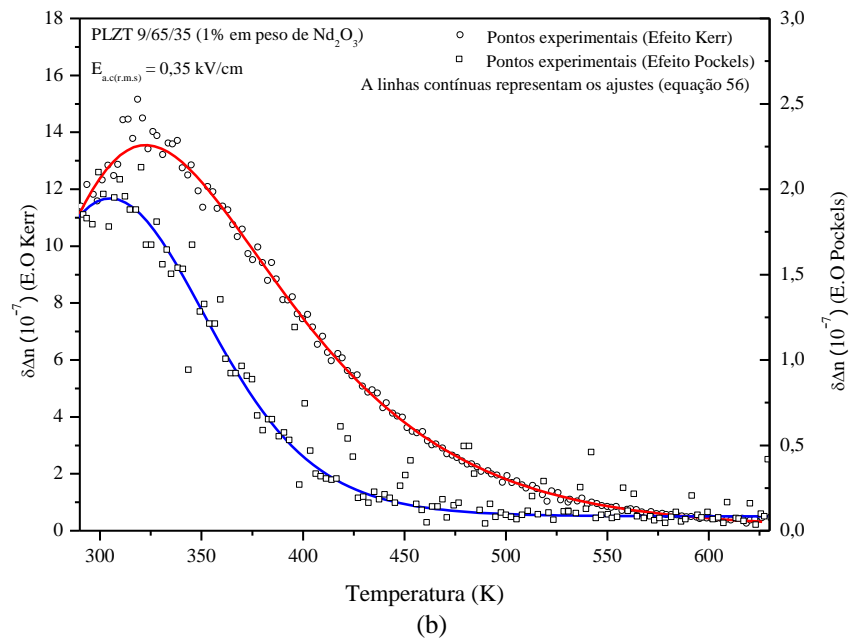


Fonte: Elaborada pelo autor

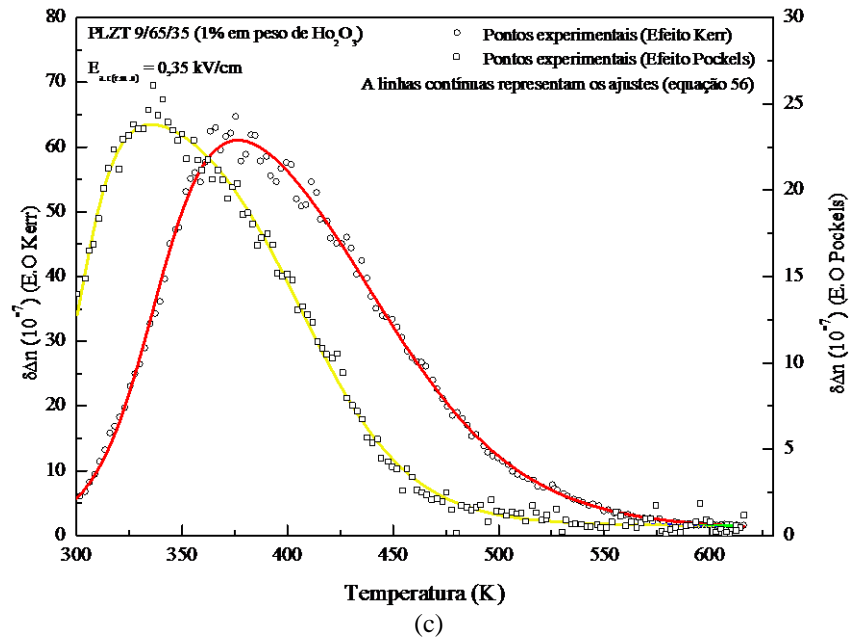
Figura 22 - Variação de $\delta\Delta n$ em função da temperatura em campo elétrico a.c. de excitação fixo (intensidade em 0.3 kV/cm e frequência de 200 Hz) para o efeito eletro-óptico quadrático (Kerr) e linear (Pockels), para cerâmicas de PLZT 9/65/35 sem e com dopagem de íons terras-raras (TR = Nd, Ho, Er, Tm Yb).



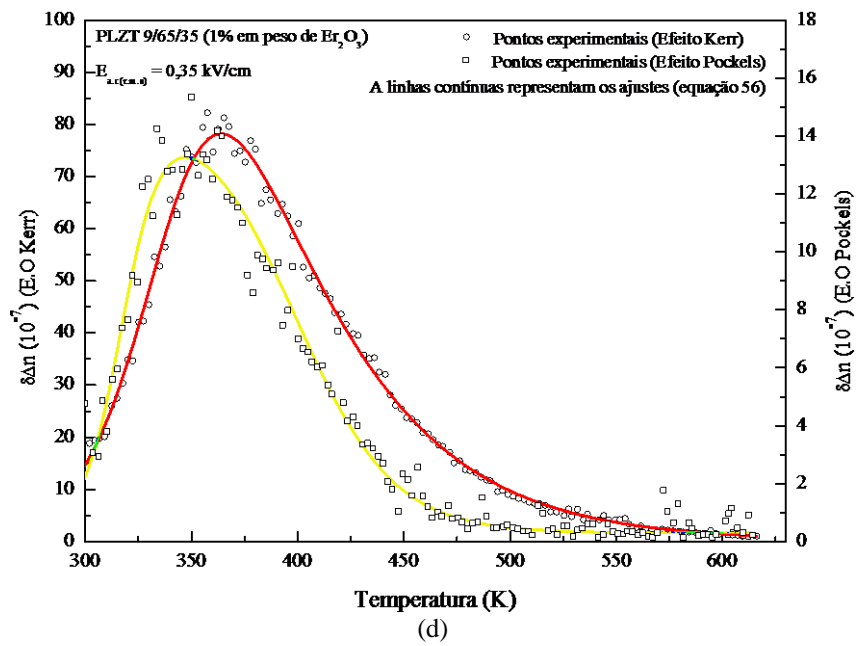
Fonte: Elaborada pelo autor



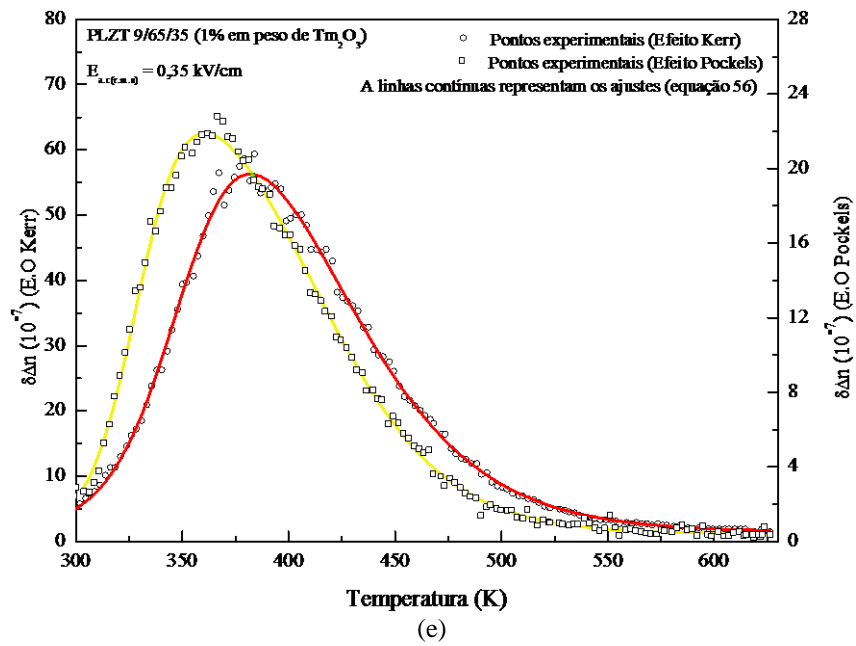
Fonte: Elaborada pelo autor



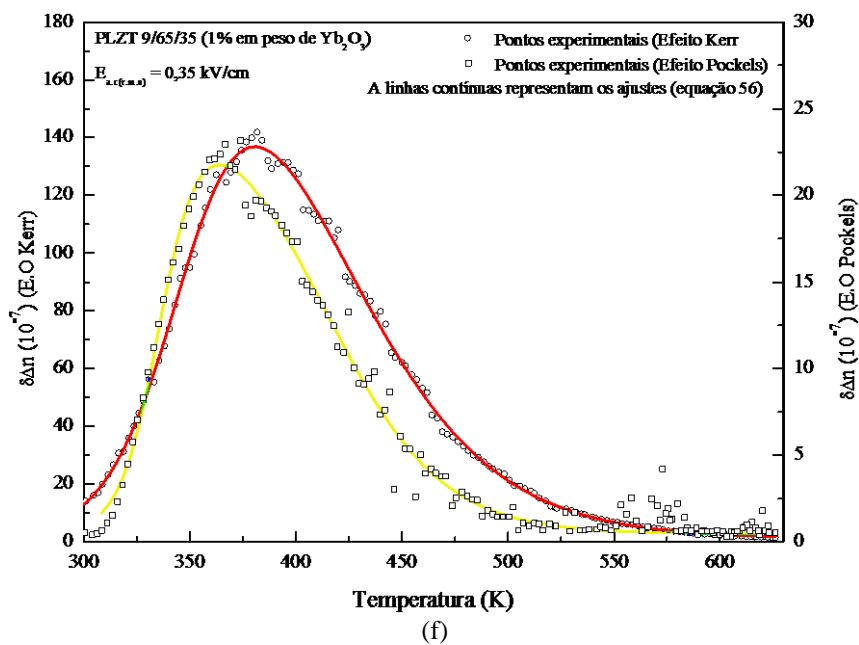
Fonte: Elaborada pelo autor



Fonte: Elaborada pelo autor



Fonte: Elaborada pelo autor



Fonte: Elaborada pelo autor

Capítulo VI - Discussão de resultados

Seção VI.1 - Investigações na matriz PLZT 9/65/35

Na Figura 23 estão representadas as curvas de despolarização térmica (P_r vs. T) de cerâmicas de PLZT 9/65/35, calculadas a partir dos dados obtidos pelas técnicas de caracterização piroelétrica (Figura 14(a)) e ferroelétrica (Figura 18(a)) (neste caso, por se tratar de uma técnica dinâmica, estão ilustradas as respostas obtidas em frequências de 1 Hz e 50 Hz do campo elétrico de excitação). Embora, obtidos por diferentes técnicas, os resultados concordam consideravelmente entre si, bem como com os resultados obtidos por Haertling (62), indicando pelo menos uma transição entre dois estados, devido a anulação da polarização macroscópica. Afim de uma melhor compreensão desta transição, ilustra-se, na Figura 23(b), ciclos de histerese ferroelétrica, em um intervalo de temperatura de 300 K à 410 K, obtidas em frequência de 50 Hz do campo elétrico de excitação. Em torno da temperatura ambiente, são observadas curvas de histerese tipicamente ferroelétricas, com valores razoáveis de polarização macroscópica de remanência (P_r) e de saturação (P_s) assim como de campos coercitivos (E_c). Subindo a temperatura, a amostra transiciona para um segundo estado caracterizado por curvas de histerese do tipo “slim loop”. A presença destes dois tipos de histerese em intervalos distintos de temperatura, antes e após a anulação da polarização remanente, indicam uma transição entre duas fases ferroelétricas. Espera-se que, no caso de materiais como o PLZT, essa seja uma transição entre o estado ferroelétrico normal e o ferroelétrico relaxor ergódico, originário na percolação das nanoregiões polares induzida pela aplicação de intenso campo elétrico externo ($E_{ext} \gg E_c$) (35, 37). Apesar da clara visualização da transição entre estes dois estados ferroelétricos a partir das curvas de histerese ferroelétrica, a aplicação de um relativamente alto campo elétrico (característico da técnica de caracterização ferroelétrica) mantém a histerese aberta, mesmo acima da temperatura de anulação da corrente piroelétrica, indicando uma transição entre um estado FE/Paraelétrico ou FE/FRE. Contudo, trata-se de uma análise apenas qualitativa.

A determinação de $P_r(T) = 0$ (T_{P0}) foi realizada pela extrapolação de um ajuste linear na região de declive na curva de despolarização térmica (realizado a partir da temperatura de pico), Figura 23(a), linha contínua. No caso de cerâmicas de PLZT sem dopagem, encontrou-

se que a polarização se anula em aproximadamente 332 K, podendo ser esta considerada a temperatura de *freezing* da composição. Contudo, o alargamento das curvas no caso do PLZT dopado (Figura 14) criou certas incertezas na determinação dessa temperatura, a partir desse protocolo. Sabe-se que nesses sistemas a ocupação heterovalente dos sítios A e B na estrutura perovskita promove a geração de vacâncias e defeitos complexos (como evidenciadas por Botero (55)), os quais colaboram fortemente com a corrente de despolarização. Como exemplo, pode-se verificar na Figura 24 o efeito de um tratamento térmico, realizado em atmosfera de oxigênio, sobre o coeficiente piroelétrico da cerâmica de PLZT:Nd, tornando o pico mais acentuado e estreito. Evidencia-se, assim, neste caso a contribuição das vacâncias de oxigênio para a corrente piroelétrica do sistema sem tratamento térmico. Na verdade, por isso, os efeitos das diferentes ocupações dos dopantes terras-raras nos sítios da rede cristalina do PLZT puderam ser claramente observados nas intensidades das correntes piroelétricas, Figura 14, ou no alargamento dos picos.

Como já mencionado, T_f pode caracterizar tanto uma transição entre os estados FRE/FE, como FRE/FRNE. Uma análise sob condição de campo elétrico muito menor que o campo crítico necessário para a transição FRE/FE, ou seja $E \ll E_c$, pode também ser utilizada para investigar (T_f). Sob a hipótese do congelamento vítreo em baixas temperaturas, a convergência dos tempos de relaxação a tempos macroscópicos implicam que as reorientações dipolares termicamente ativadas se congelam abaixo de T_f . Esta marcante característica dos sistemas relaxores é atualmente descrita pela equação de Vogel-Fulcher (equação 7), que relaciona as temperaturas de máximo da permissividade elétrica e a frequência do campo elétrico de excitação. A partir dos resultados da caracterização dielétrica, Figura 16 (a), determinou-se a relação $T_m(\omega)$ vs. ω , Figura 25, ajustando-a à relação de Vogel-Fulcher. A temperatura de congelamento das NRP, para o material sem dopagem, foi obtida como sendo aproximadamente 337 K, estando próxima àquela obtida pela caracterização piroelétrica (332K).

As alterações no estado polar inerentes às transições de fase, tanto FRE-FE quanto FRE-FRNE, também devem produzir modificações na resposta eletro-óptica. Nos estudos realizados por Kim et al. (63, 64), foram observados comportamentos anômalos nas curvas de birrefringência em função da temperatura de cerâmicas de PLZT 9/65/35, evidenciando a temperatura de *freezing* no máximo da relação $d(\delta\Delta n)/dT$ vs. T da resposta

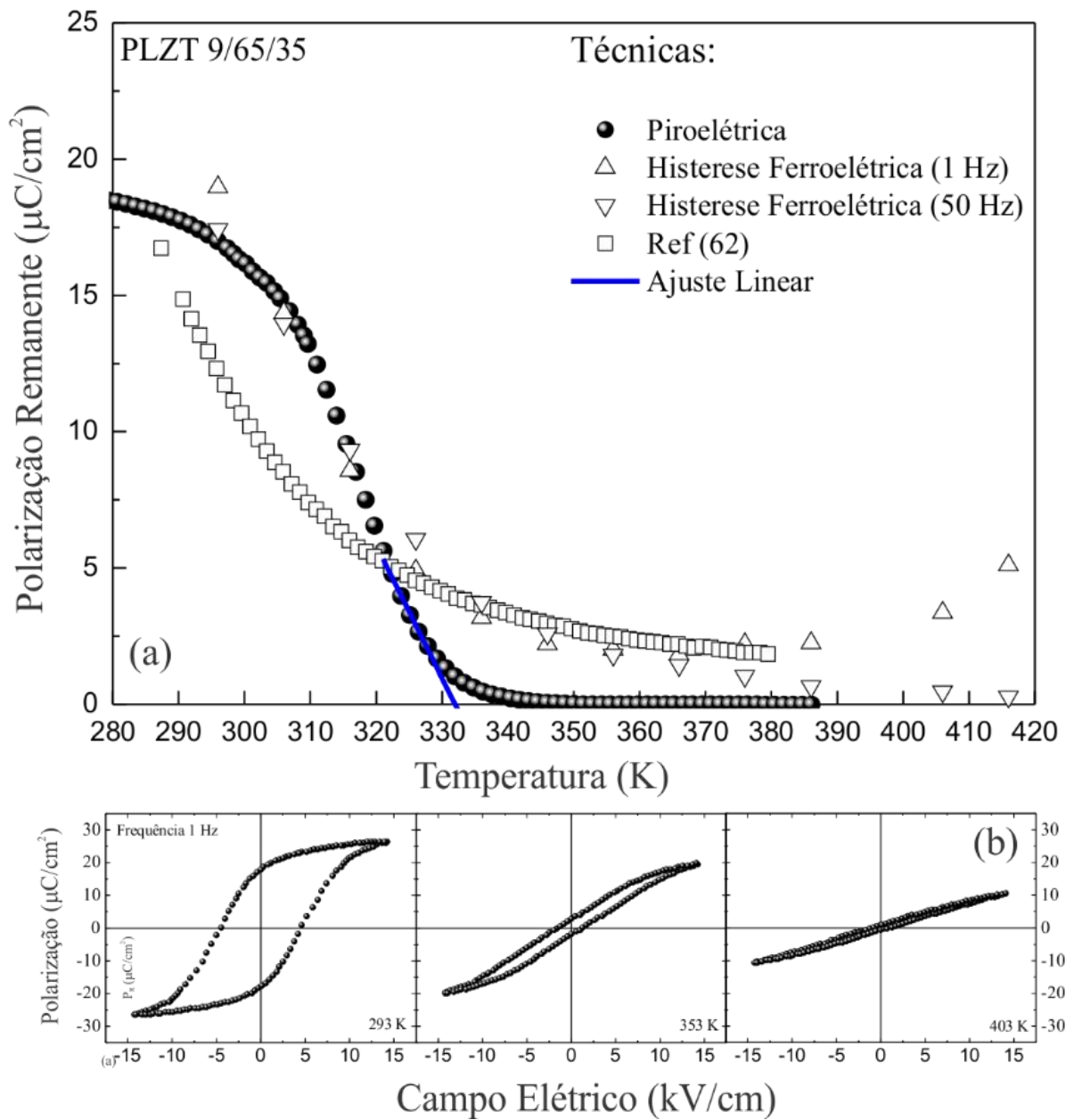
eletro-óptica Kerr, Nas Figura 22 (a, b, c, d, e e f), viu-se que as cerâmicas de PLZT 9/65/35, sem ou com dopagem, apresentam tanto a resposta E.O Kerr como a E.O Pockels. O sistema aqui analisado evidencia, no mesmo intervalo de temperatura, ambos os fenômenos eletro-ópticos (de ordens linear e não-linear. A ocorrência simultânea dos dois efeitos, em um mesmo intervalo de temperatura, sugere a coexistência de dois mecanismos de interação radiação-matéria, um sendo responsável pela resposta eletro-óptica linear e outro responsável pela resposta eletro-óptica não-linear. Embora o efeito eletro-óptico possa se dar em primeira e segunda ordem, efeitos Pockels e Kerr respectivamente, alterando a mesma propriedade (Δn) através da mesma perturbação (E), essencialmente, estados polares distintos são responsáveis por cada efeito. O efeito Pockels existe somente em cristais que não possuem inversão de simetria, ou seja, cristais cuja estrutura permanece invariante sob uma operação de inversão (uma transformação de coordenada pela substituição de t por $-t$, por exemplo). Assumindo que em um cristal, possuindo inversão de simetria, a aplicação de um campo elétrico (E) ao longo de alguma direção, causa uma mudança $\Delta n_1 = rE$ na diferença dos índices de refração ordinário (n_o) e extraordinário (n_e) (r é uma constante caracterizando o efeito Pockels), se a direção do campo é invertida, a mudança na birrefringência é dada por $\Delta n_2 = r(-E)$. No entanto, quando considerada a simetria de inversão, as duas direções, t e $-t$, são fisicamente equivalentes, ou seja $\Delta n_1 = \Delta n_2$. Este balanço da relação se dá pela imposição de $t = -t$, o que somente é possível quando $r = 0$. Assim, nenhum efeito eletro-óptico linear pode existir em cristais centrossimétricos. Em contra partida, o efeito eletro-óptico Kerr independe da orientação do campo aplicado ($E^2 = (-E)^2$), podendo ser originado também em cristais com simetria de inversão, conduzindo assim a existência do efeito em qualquer classe de materiais (65). Uma vez observados simultaneamente (efeitos eletro-ópticos Pockels e Kerr), o sistema analisado deve necessariamente apresentar uma fase com simetria de inversão, sendo responsável pelo efeito eletro-óptico quadrático, e uma segunda fase sem simetria de inversão, sendo responsável pelo efeito eletro-óptico linear.

A aplicação de um campo elétrico relativamente intenso ($E > E_c$) induziria, abaixo de T_f , a formação de uma fase FE, tal que seria esperada a observação de uma única resposta eletro-óptica: a linear (Pockels). Isto foi verificado avaliando-se o comportamento eletro-óptico na amostra de PLZT 9/65/35 sem dopagem, sob condição de pré-polarização em função da temperatura, Figura 26. Observa-se que abaixo da temperatura de pico da corrente de despolarização térmica, linha contínua, (marco inicial da transição entre as fases FE-FRE), a

resposta eletro-óptica Kerr, sob condição de pré-polarização pode ser considerada fraca, ao contrário da resposta eletro-óptica Pockels que se mostra intensificada. Esta intensa resposta eletro-óptica linear mantém-se até a temperatura do máximo da corrente piroelétrica, diminuindo a partir daí, mas ainda assim diferentemente da condição não-polarizada. Já a resposta eletro-óptica Kerr, como esperado, a partir do máximo da corrente piroelétrica, retornou ao perfil da curva da condição não-polarizada. Os resultados aqui apresentados levam a supor que a presença da resposta eletro-óptica linear deve provavelmente se originar de um sistema polar que mimetize (do ponto de vista de chaveamento polar) uma estrutura sem simetria de inversão. Uma vez que o comportamento ferroelétrico relaxor é atribuído a presença de NRP, pode-se supor a existência de duas classes delas, uma onde a dinâmica de reorientação é gerida por interações de curto alcance, propiciando a mimetização de um sistema polar sem simetria de inversão, e uma segunda composta por NRP não interagentes (direções polares aleatoriamente orientadas). O fato da resposta linear manter-se alterada pela condição de pré-polarização, enquanto a resposta quadrática recupera a configuração do estado não polarizado, corrobora fortemente com a suposição da coexistência de duas classes de NRP, expressando-se individualmente na fase FRE.

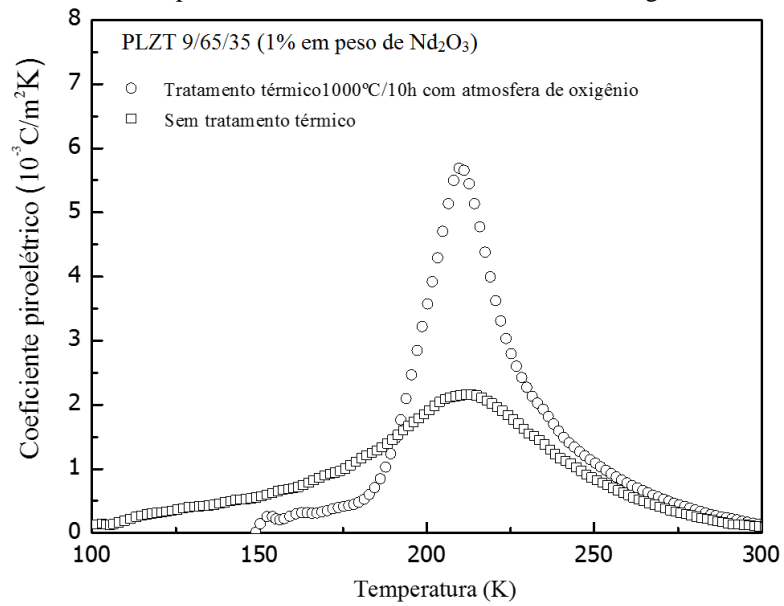
Como observado por Kim et. al (63, 64), a derivada com a temperatura de Δn (Kerr) apresenta um máximo em T_f , indicando uma transição entre os estado FE-FRE (na condição de intenso campo elétrico *bias*). Embora realizadas sob condição de pré-polarização, e não de *bias*, as medidas da resposta eletro-óptica Kerr deste trabalho estão concordantes com as observações de Kim et al. Na verdade, a resposta eletro-óptica Kerr, sem a condição de pré-polarização, também proporciona resultados de $d(\delta\Delta n_K)/dT$, Figura 27, cuja temperatura de máximo, 335 K, está próxima aos valores de T_f obtidos pelas caracterizações piroelétrica (corrente piroelétrica) e dielétrica (equação de Vogel-Fulcher). No caso de $d(\delta\Delta n_P)/dT$, Figura 28, percebe-se o estreitamento do pico e seu deslocamento para mais baixas temperaturas devido a pré-polarização.

Figura 23– (a) Polarização remanente (P_r) em função da temperatura, obtida a partir das caracterizações piroelétrica e ferroelétrica (a partir dos ciclos de histerese em 1 Hz e 50Hz). (b) Ciclos de histerese ferroelétrica (obtidas em frequência de 1Hz do campo elétrico de excitação), para cerâmicas de PLZT 9/65/35.



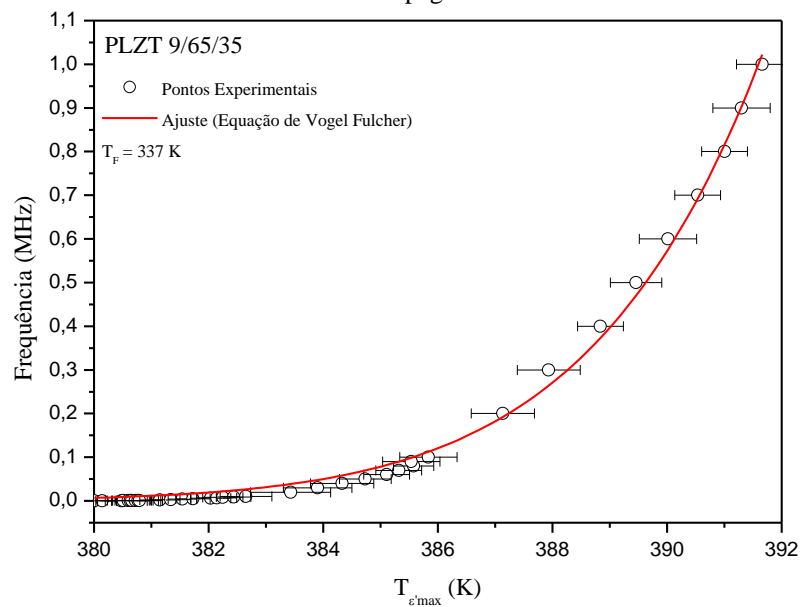
Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 24 – Coeficiente piroelétrico em função da temperatura para cerâmica de PLZT:TR (TR = Nd), avaliado antes e após tratamento térmico em atmosfera de oxigênio.



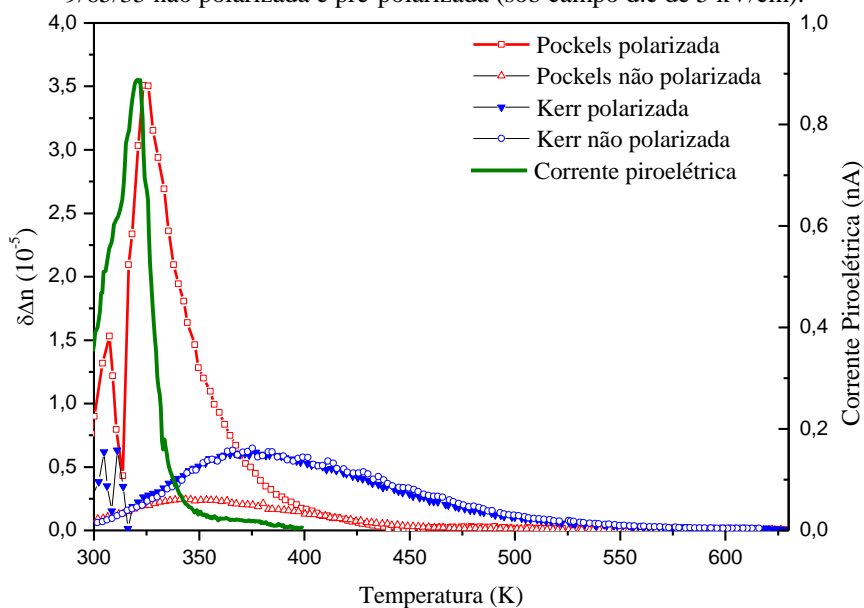
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 25 - Dependência entre a temperatura de máximo da permissividade elétrica e a frequência utilizada na determinação da temperatura de transição (T_f) entre os estados FRE/FE e FRE/FRNE no sistema PLZT 9/65/35 sem dopagem.



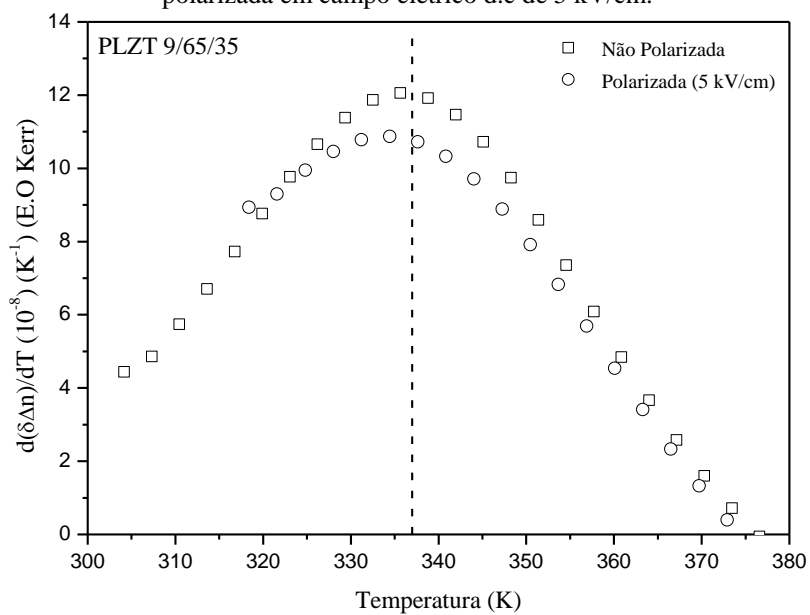
Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 26 – Corrente piroelétrica e variação da birrefringência(efeitos EO Pockels e Kerr, com campo elétrico a.c de excitação fixo em 0.3 kV/cm e frequência em 200 Hz) em função da temperatura , em cerâmicas de PLZT 9/65/35 não polarizada e pré-polarizada (sob campo d.c de 5 kV/cm).



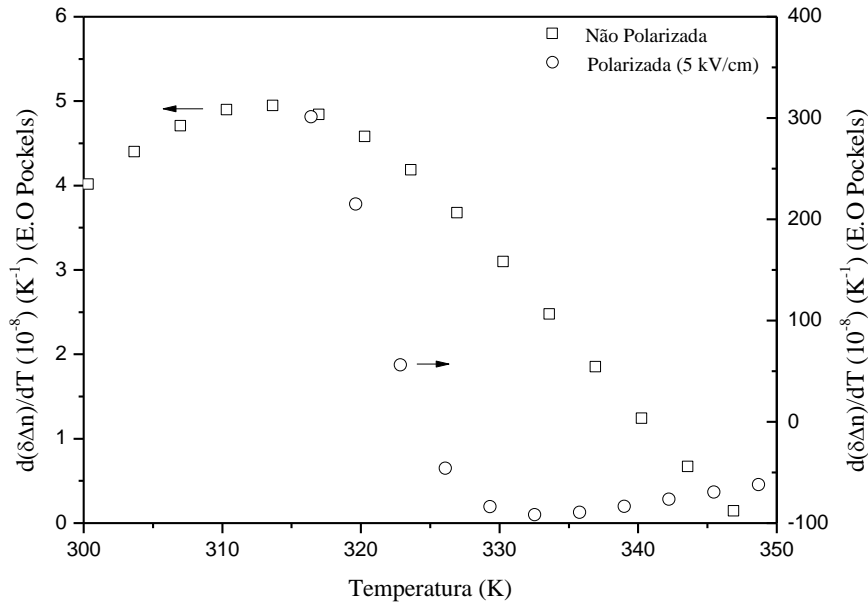
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 27 – $d(\delta\Delta n)/dT$ Kerr em função da temperatura, em cerâmicas de PLZT 9/65/35, sem polarizar e pré-polarizada em campo elétrico d.c de 5 kV/cm.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 28 - $d\Delta n/dT$ Pockels em função da temperatura, em cerâmicas de PLZT 9/65/35, sem polarizar e pré-polarizada em campo elétrico d.c de 5 kV/cm.



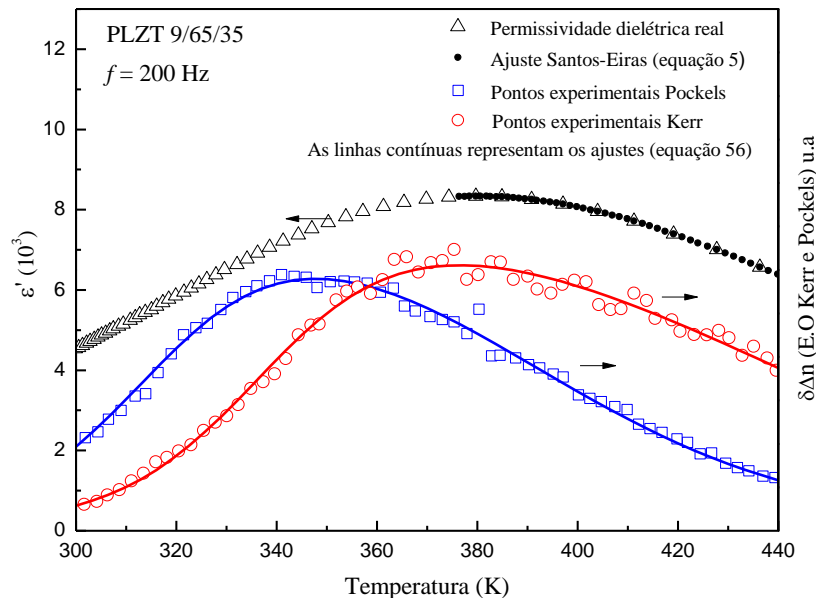
Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Figura 29 são apresentadas as curvas em função da temperatura da permissividade elétrica real (ϵ') e da variação da birrefringência induzida por campo elétrico (efeitos Pockels e Kerr) de cerâmicas de PLZT 9/65/35. Embora a resposta dielétrica e eletro-óptica estejam intimamente ligadas pela relação entre o tensor impermeabilidade dielétrica η_{ij} e os índices de refração ordinário (n_o) e extraordinário (n_e) (19, 54), o comportamento da permissividade difere do observado para para o efeito eletro-óptico. Uma vez que os efeitos eletro-ópticos Pockels e Kerr podem ser observados isoladamente dois picos são observados em temperaturas distintas cujas difusividade e extinção ocorrem de maneira distinta, ambas diferentemente do observado para a resposta permissiva elétrica. Este comportamento deve-se, provavelmente, ao fato de que a cada resposta eletro-óptica trata ou da contribuição do efeito E.O Pockels, ligada à dependência com (ω), ou do efeito E.O Kerr, ligada à dependência (2ω), enquanto a permissividade elétrica é uma resposta integrada desses efeitos medida à mesma frequência do campo elétrico de excitação.

Como observado na Figura 29, os máximos de $\delta\Delta n$ ocorrem em diferentes temperaturas (com aproximadamente 50K de diferença entre $T_{m\delta\Delta nP}$ e $T_{m\delta\Delta nK}$), indicando a existência de NRP com distintas e bem definidas susceptibilidades de reorientação/indução à mesma temperatura. A partir da resposta eletro-óptica, pode-se considerar a existência de NRP

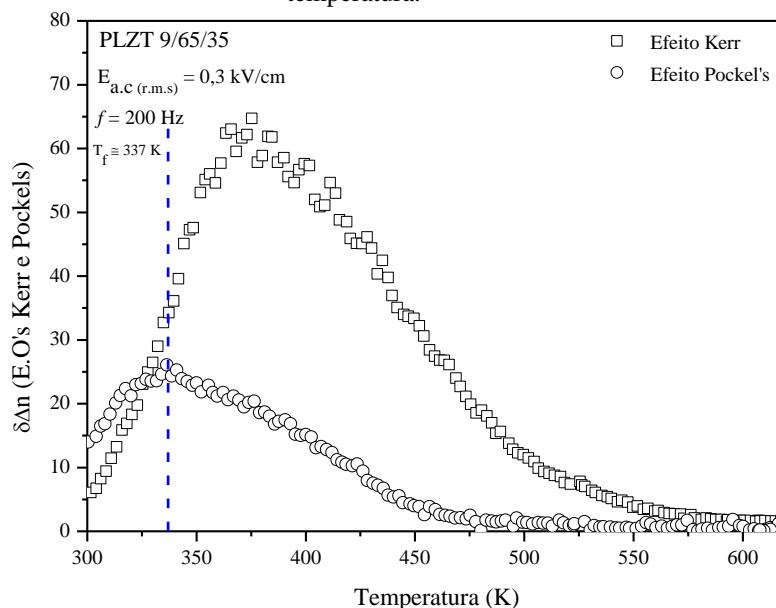
com volumes tão pequenos que a energia de ativação térmica, em certo intervalo de temperatura, supera a energia anisotrópica polar correspondente (condição de minimização de energia por orientação polar), tal que nenhuma direção polar preferencial é formada (66). Sob esta condição o sistema pode responder, do ponto de vista polar, como um sistema com simetria de inversão, favorecendo a ocorrência de uma máxima na resposta eletro-óptica Kerr próximo ao máximo da permissividade dielétrica. Por outro lado, NRP com tamanho e comprimento de correlação suficientes para estabelecer interações entre si podem produzir uma componente polar preferencial com maximização em mais baixas temperaturas (a redução da energia de agitação térmica favorece o crescimento das NRP e assim a eventual maximização de correlação entre as NRP a mais baixas temperaturas). Assim, dada à proximidade da ocorrência das temperaturas de máximo da resposta dielétrica e eletro-óptica Kerr, aliada aos altos valores da resposta Kerr em relação a resposta Pockels, Figura 30, pode-se inferir que as NRP responsáveis pela resposta Kerr são aquelas que apresentam maior contribuição para o máximo da resposta dielétrica. Adicionalmente, como o máximo da resposta eletro-óptica Pockels coincide com a temperatura de *freezing* (em amostra não pre-polarizada), tem-se o suporte para a suposição de de NRP em um estado correlacionado mais forte, para o caso desta componente.

Figura 29 – Curvas em função da temperatura da parte real da permissividade elétrica e da variação da birrefringência induzida por campo (Pockels e Kerr), em 200 Hz, para cerâmica de PLZT 9/65/35 sem dopagem.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 30 - Comparativo entre os valores absolutos da resposta eletro-óptica ($\delta\Delta n$) Pockels e Kerr em função da temperatura.



Fonte: Elaborada pelo autor

Embora os dois efeitos eletro-ópticos apresentem-se em uma mesma faixa de temperatura, Figura 30, é perceptível que a contribuição do efeito linear à birrefringência atenua-se em temperaturas inferiores ao efeito Kerr. Estudos realizados por Dkhil et al.(32) (difração de nêutrons e difração de raios-X), Svitelskiy et al.(33) (espectroscopia Raman) e Mihailova et al. (espectroscopia Raman polarizada) (67) em materiais ferroelétricos relaxores do tipo perovskita revelaram anomalias em todos os resultados analisados em torno de 500 K, associando-as ao acoplamento e agregação entre as NRP. A esta suposta temperatura característica deram o nome de T^* . Dkhil et al. (34) re-exploraram esta abordagem utilizando medidas de emissão acústica e de espectroscopia Raman, determinando-a como sendo em (500 ± 30) K para todas as composições estudadas (entre diversos niobatos: de magnésio e chumbo, de zinco e chumbo, e de estrôncio e chumbo). Isso os levou a concluir que esta temperatura ocorre para todos os sistemas relaxores a base de chumbo, em aproximadamente 500 K. Assim, aparentemente, é possível estabelecer uma relação entre T^* e a temperatura de anulação da resposta eletro-óptica Pockels. Na Figura 31, as curvas de $\delta\Delta n/dT$ e $\delta\Delta n$ da resposta eletro-óptica Pockels são apresentadas no intervalo de temperatura entre 450 K e 600 K, para a cerâmica de PLZT 9/65/35 sem dopagem. Para esta composição, considerando-se a temperatura onde a derivada de $\delta\Delta n$ em relação a temperatura esteja reduzida a 0,01% de seu valor máximo, T^* se dá em aproximadamente 557 K.

Em princípio, a existência de uma resposta eletro-óptica linear (efeito Pockels) conduz a possibilidade de uma fase cristalina com simetria de inversão. Assim, realizou-se uma análise da dependência do parâmetro de rede em função da temperatura para o sistema PLZT sem dopagem, Figura 32⁶, como possível contribuição a esta discussão. Nenhuma alteração significativa do parâmetro de rede pode ser detectada, tanto nas vizinhanças dos máximos da resposta dielétrica ($T_{m\epsilon'}$) como nas vizinhanças da anulação da resposta Pockels ($T_{(d(\delta n)/dT)P0}$), indicando a não ocorrência de uma transição de fase em nível estrutural, pelo menos dentro da precisão da análise realizada. Dados esses resultados, pode-se manter a hipótese de T^* estar associada a origem de NRP em um estado correlacionado de médio e curto alcance.

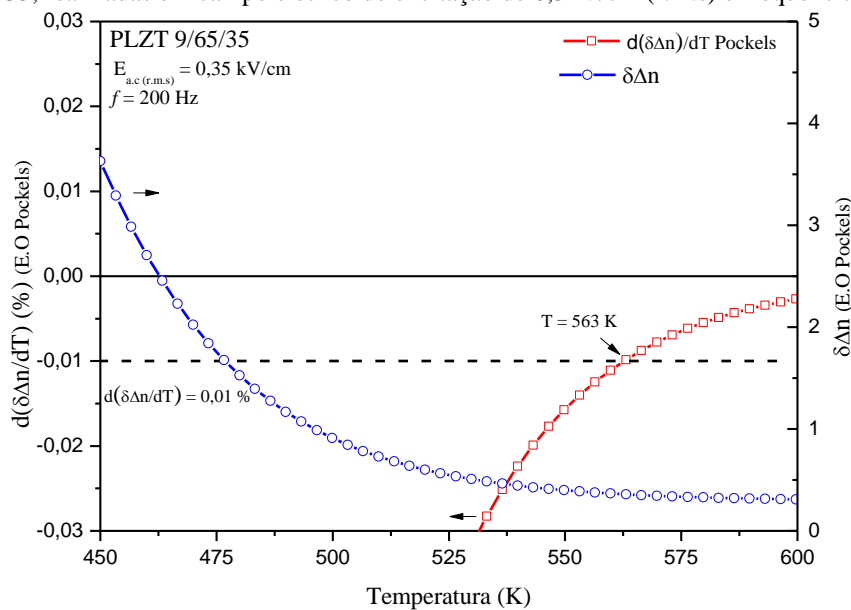
Objetivando-se analisar outras propriedades cujas dependências com a temperatura pudessem indicar anomalias em T^* , observou-se mais detalhadamente a componente imaginária da permissividade elétrica ϵ'' entre 400 e 600 K, Figura 33. Escolheu-se a representação também de ϵ''_{SC} , que é a parte imaginária da permissividade elétrica sem as contribuições referentes a condutividade DC e ao pico característico que ocorre junto com o máximo da parte real, como adotado por Silva em (68). No caso do sistema PLZT sem dopagem, percebe-se pelo menos dois picos para ϵ''_{SC} . A presença destes picos foi também evidenciada por Tien, T. Y. et al. (69), no sistema $SrTiO_3:La$, e por Bidaut et al. (70), nos sistemas $CaTiO_3$ (monocristalino), $BaTiO_3$ (monocristalino), $PbTiO_3:La$ (cerâmico) e $BaPbTiO_3$ (cerâmico), associando-os a um fenômeno característico de sistemas FRE, embora com diferentes propostas para o surgimento dos mesmos. No trabalho apresentado por Chen e Zhi (71) no sistema $SrTiO_3:Bi$, com análises comparativas aos resultados apresentados pelos autores anteriormente citados, foram identificados processos de relaxação com origem na formação de elétrons de condução a partir da ionização de vacâncias de oxigênio ($V_o \leftrightarrow V_o' + e'$) ou pela redução do íon Ti^{4+} ($Ti^{4+} + e' \leftrightarrow Ti^{3+}$). Neste caso, os três picos observados, a partir de $T_{m\epsilon''}$, são atribuídos ao acoplamento eletrônico com primeira ionização das vacâncias de oxigênio (V_o'), ao acoplamento eletrônico com a segunda ionização das vacâncias de oxigênio (V_o'') e à condutividade iônica devido a mobilidade de V_o'' . A mobilidade de V_o'' por sua vez, pode ser

⁶ Os parâmetros de rede, baseados em uma rede cristalina de simetria cúbica, foram calculados utilizando o método de mínimos quadrados a partir dos dados da difratometria de Raios-X. Os perfis de difração de raios X foram obtidos no Laboratório de Difração de Raios X do Grupo de Cristalografia do Instituto de Física da USP, sob coordenação da Profa. Dra. Yvonne P. Mascarenhas. O equipamento utilizado foi um difratômetro Rigaku, nas seguintes condições: radiação $CuK\alpha$, varredura do tipo contínua, com 2θ entre 10 e 110°, a 2°/min, filtro de Ni.

associada, como verificado por Bayani (72), a uma mudança no sistema ligado ao aumento de simetria da rede em compostos perovskitas.

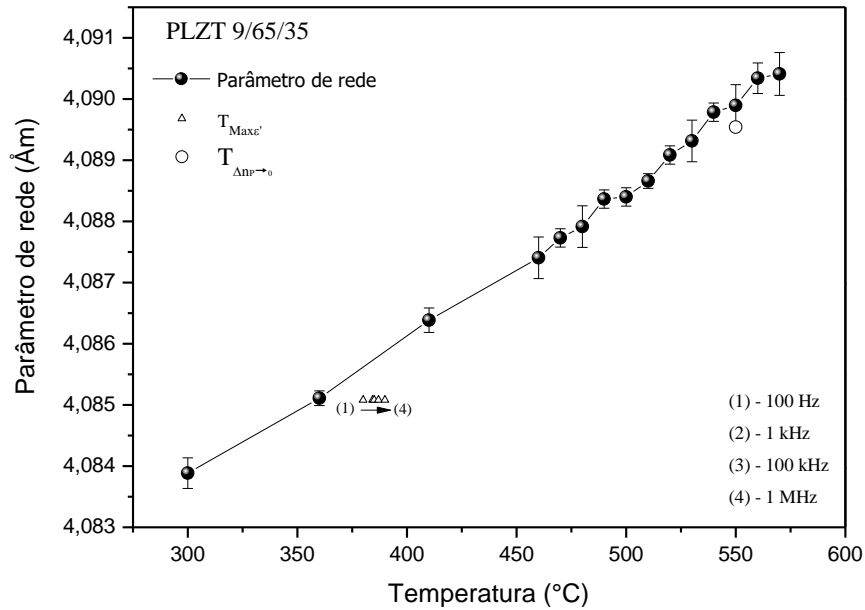
Desta forma, em cerâmicas de PLZT, seria a anulação de $\delta\Delta n(E, T)_P$, em T^* , acompanhada por algum desses processos de relaxação específicos? Utilizando os dados de impedanciometria complexa e a análise de Cole-Cole (68, 73) para o estudo dos processos de relaxação do sistema PLZT sem dopagem, uma energia de ativação pode ser determinada somente para processo que ocorreu em temperaturas acima de 550 K (os fenômenos abaixo de 550 K, ficaram fora da janela de frequências dos dados deste trabalho). O valor de energia de relaxação obtido corresponde a 1,88 eV, que é superior aos obtidos por Tien, T. Y. et al. (69) e Silva (68) ($E_{relax} \cong 1,12_x$ eV) para mobilidade das vacâncias $V_{O}^{\cdot\cdot}$ em estruturas ferroelétricas perovskitas. Assim, infere-se que a energia de 1,88 eV deve corresponder a outro mecanismo. Portanto, análises mais detalhadas desses processos precisam ser realizadas em investigações futuras.

Figura 31 – Variações térmicas de $d(\delta\Delta n)/dT$ e de $\delta\Delta n$ da resposta eletro-óptica Pockels em cerâmicas de PLZT 9/65/35, realizadas em campo elétrico de excitação de 0,3kV/cm (r.m.s) e frequência de 200 Hz.



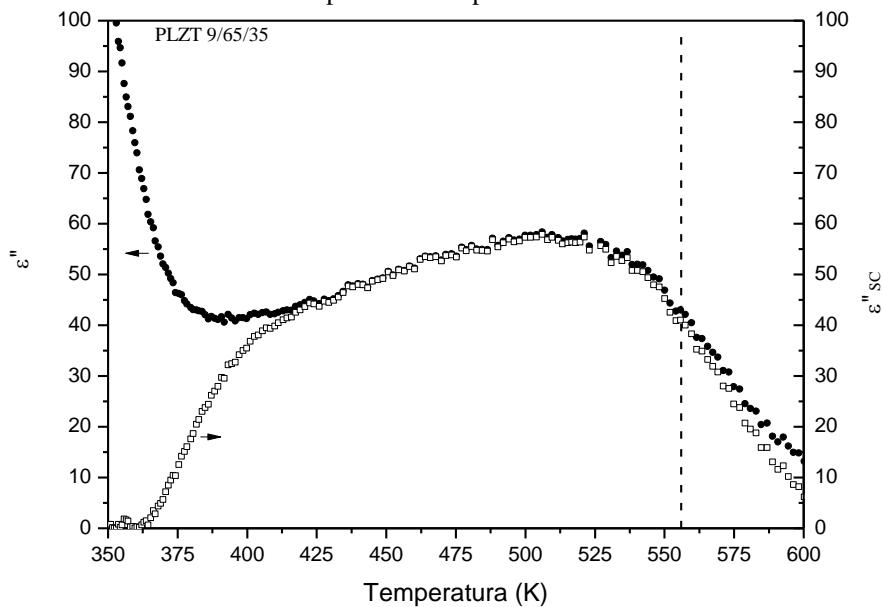
Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 32 - Variação do parâmetro de rede obtido via caracterização estrutural (DRX) em função da temperatura.



Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 33 - Variação térmica da permissividade elétrica imaginária (ϵ'') (obtida via impedânciometria complexa em frequência de 200 Hz do campo elétrico de excitação) onde: ϵ'' , símbolos cheios, corresponde a ϵ'' pura e ϵ''_{SC} , símbolos vazios, corresponde a ϵ'' removidas as contribuições referentes a condutividade DC e ao pico característico da fase FRE, para o sistema PLZT 9/65/35. A linha tracejada representa a temperatura de anulação da resposta eletro-óptica Pockels.

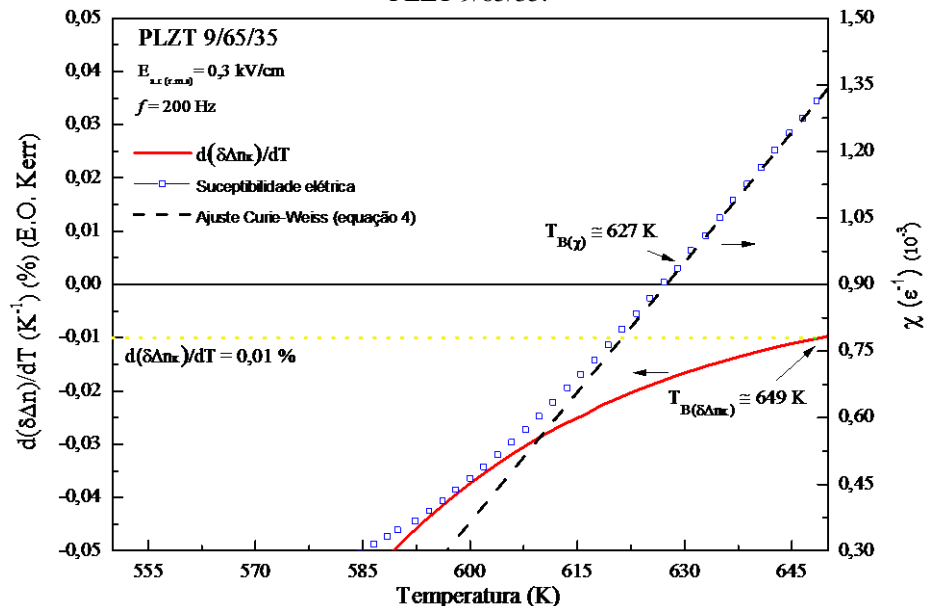


Fonte: Elaborada pelo autor

Até o momento foram relacionados os comportamentos birrefringentes devidos aos efeitos eletro-ópticos Kerr e Pockels aos de outras propriedades observadas entre diferentes estados polares. No entanto, em regiões de alta temperatura ($T > T^*$), durante o resfriamento, necessariamente deve ocorrer a transição entre um estado não-polar e um estado polar. No caso

de materiais ferroelétricos relaxores esta transição é atribuída a nucleação de NRP não interagentes que promovem, do ponto de vista da susceptibilidade dielétrica, um comportamento distinto do de Curie-Weiss acima de $T_{m\epsilon}$. Analogamente a susceptibilidade elétrica, quando avaliada a evolução térmica do índice de refração em materiais relaxores, como verificado por Burns e Dacol (12, 74), nenhuma alteração em $n(T)$ é observada ao passar pelo máximo da permissividade elétrica ($T_{m\epsilon}$), contrariamente aos sistemas FE. Entretanto é observada uma mudança na taxa de variação de $n(T)$ em temperaturas muito superiores a $T_{m\epsilon}$, sendo atribuída à transição entre os estados FRE/Paraelétrico (T_B). Feita esta consideração, avaliou-se a resposta eletro-óptica Kerr no regime de altas temperaturas (acima de T^*), comparando este resultado com aquele obtido pela caracterização dielétrica (χ). Para a obtenção de T_B , tanto pela anulação de $d(\delta\Delta n_K)/dT$, quanto pelo desvio entre os dados experimentais e o ajuste da Equação 4, no caso da susceptibilidade dielétrica, utilizou-se do mesmo critério realizado na determinação de T^* , ou seja, do limite de 0,01%. Foi encontrado que $T_{B(\chi)} \cong 627$ K e $T_{B(\delta\Delta n_K)} \cong 649$ K, mostrando razoável concordância entre as técnicas de análise.

Figura 34 – Variações térmicas de $d(\delta\Delta n(E, T))/dT$ das respostas eletro-óptica Kerr e susceptibilidade elétrica (χ) em função da temperatura (obtidas em frequência de 200 Hz do campo elétrico de excitação) em cerâmica de PLZT 9/65/35.



Fonte: Elaborada pelo autor

Seção VI.2 - Investigações no sistema PLZT:TR 9/65/35 (TR = Nd, Ho, Er, Tm e Yb)

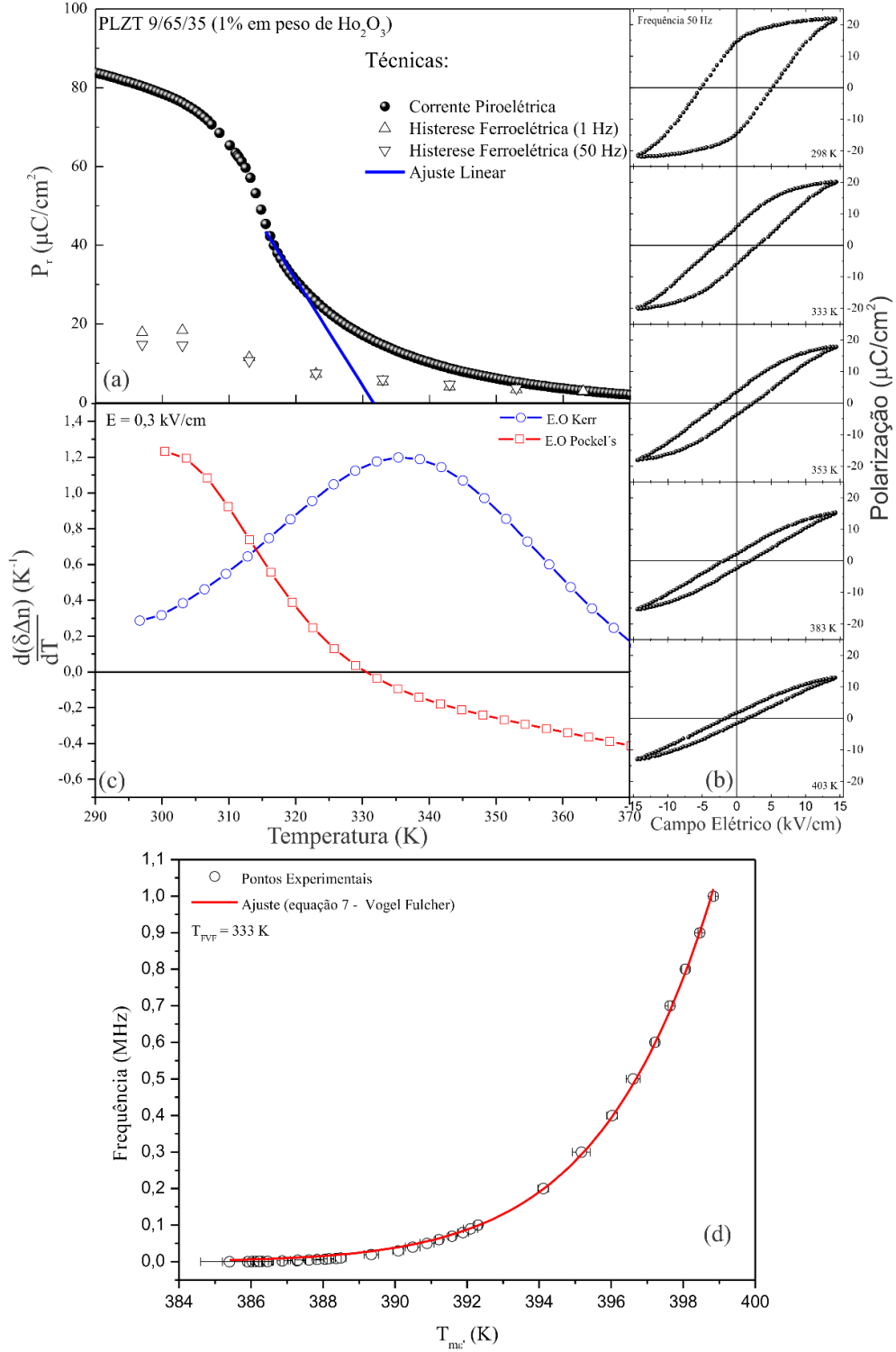
Uma vez determinados e inter-relacionados os parâmetros característicos elétricos, dielétricos, ferroelétricos e eletro-ópticos da matriz PLZT 9/65/35 foi realizado o mesmo protocolo para o sistema PLZT:TR. A avaliação do sistema dopado se pauta na(o) premissa/fato de que a inserção de elementos dopantes pode aperfeiçoar/degradar propriedades já existentes ou imbuir o sistema de novas propriedades. No caso do sistema PLZT a inserção de elementos metálicos de transição, semi-metais, metais alcalinos ou alcalinos terrosos é realizada afim de aperfeiçoar propriedades elétricas, dielétricas, ferroelétricas e piezoelétricas (75-80). Uma vez que a inserção de tais íons pode alterar as propriedades polares da matriz, espera-se mudanças no estado birrefringente, sendo estas passíveis de serem detectadas segundo os critérios/condições utilizados(as) na seção anterior.

Nas Figura 35 à 39 (a, b, c e d), em amostras cerâmicas de PLZT:TR (TR = Nd, Ho, Er, Tm e Yb), são apresentadas as curvas: (a) da polarização remanente (P_r) em função da temperatura obtidos via caracterização piroelétrica e ferroelétrica (obtidas a partir dos ciclos de histerese ferroelétrica em 1Hz e 50 Hz; (b) de histerese ferroelétrica em intervalo de temperatura de 300 K a 420K; (c) das derivadas de $\delta\Delta n$ em função da temperatura e; (d) das temperaturas de máximo da permissividade elétrica em função da frequência do campo elétrico de excitação. Embora comportamentos ferroelétricos distintos tenham sido observados (curvas de histerese ferroelétrica convencional nos sistemas PLZT:Ho, PLZT:Tm e PLZT:Yb, Figura 36 (b), Figura 38 (b) e Figura 39 (b) respectivamente, curva com tendência à antiferroelétrica no sistema PLZT:Er, Figura 37 (b) e curva do tipo “slim-loop”, Figura 35 (b) (característica de sistemas ferroelétricos relaxores ergódicos)), a transição entre os estados FE e FRE foi qualitativamente observada em todas as composições. Embora a fase FRE seja caracterizada por uma histerese ferroelétrica do tipo slim-loop, mesmo acima de T_f , ciclos relativamente abertos foram observados em todas as composições, sendo atribuídos a NRP em um estado correlacionado reminiscente da fase FE, mantidos pelo alto campo elétrico inerente a técnica de caracterização aplicada. Embora, como citado anteriormente, o processo de dopagem e rota de síntese promovam a ocorrência de portadores de carga (vacâncias e cargas espaciais, por exemplo), que influenciam o comportamento polar macroscópico afetando a acurácia na determinação de T_f , os resultados entre as técnicas concordam consideravelmente para a maioria dos sistemas analisados. No caso das amostras dopadas com os íons Nd e Tm foi verificado

tanto o alargamento na corrente de despolarização térmica quando à redução da polarização remanente, influenciando a acurácia de T_f determinada por esta técnica. No entanto, quando comparadas aos valores de T_f obtidos pelas técnicas de caracterização dielétrica e eletro-óptica, para a amostra dopada com o íon Tm, os resultados concordam consideravelmente entre si. No caso da amostra dopada com o íon Nd, apesar do considerável alargamento do pico, este não foi suficiente para afetar drasticamente a acurácia na determinação de T_f pela corrente de despolarização térmica, havendo considerável concordância com o resultado obtido pela caracterização dielétrica⁷. Na Tabela 10 estão reunidos, afim de verificar a concordância entre resultados e, posteriormente padrões segundo características dos íons dopantes, os valores de T_f obtidos pelas técnicas de caracterização piroelétrica, dielétrica e eletro-óptica.

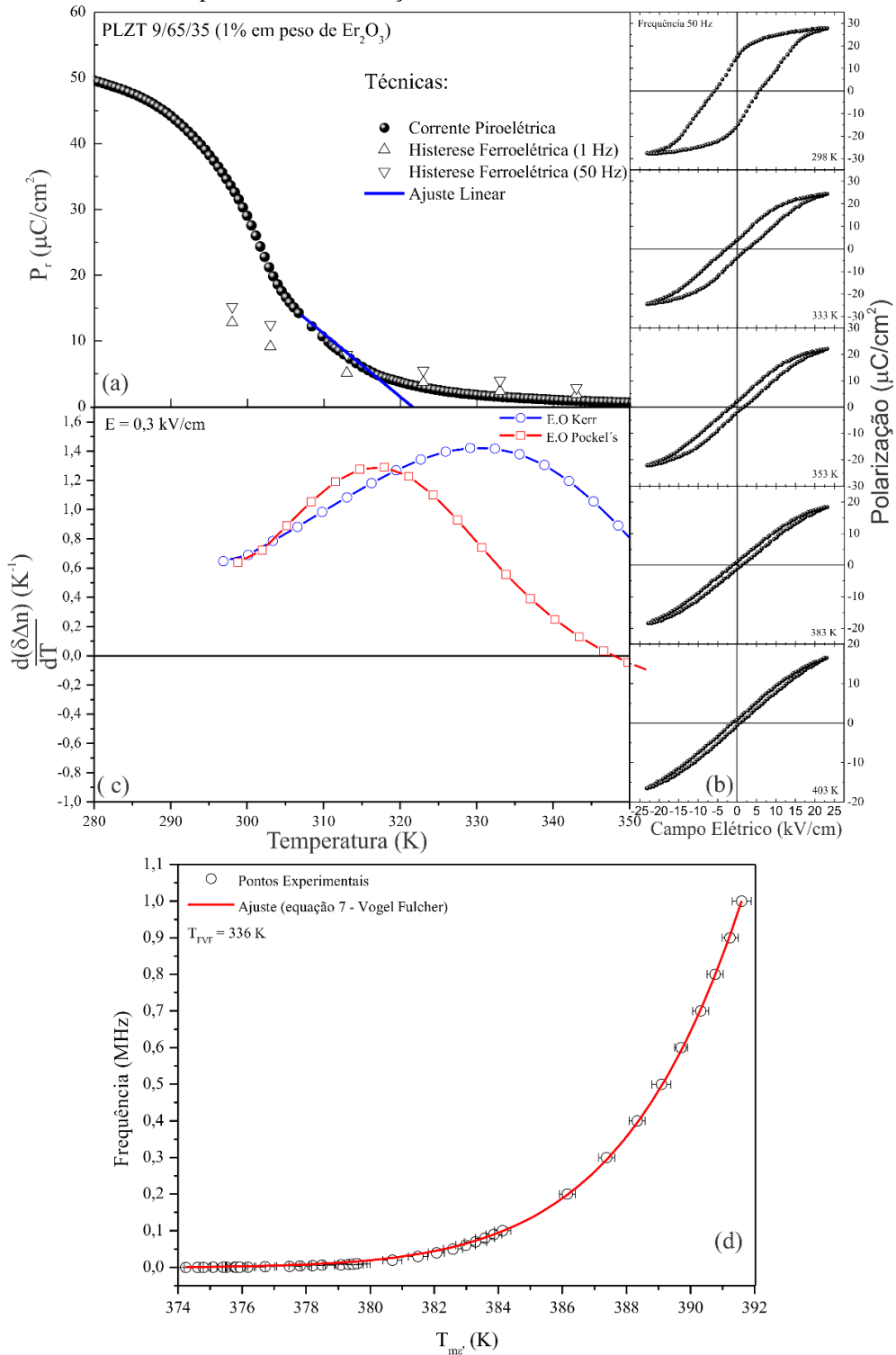
⁷ T_f não pode ser determinada pela caracterização eletro-optica pois esta não é acessível por esta configuração experimental uma vez que a configuração espermental limita-se a temperaturas superiores a ambiente.

Figura 36- Variações térmicas das propriedades; (a) Polarização remanente (P_r) em função da temperatura obtida pelas caracterizações piroelétrica e ferroelétrica (a partir dos ciclos de histerese em 1 Hz e 50Hz); (b) Ciclos de histerese ferroelétrica (obtidos em frequência de 50 Hz do campo elétrico de excitação); (c) $d(\delta\Delta n(E, T)/dT)$ (Pockels e Kerr) em função da temperatura com campo elétrico de excitação em intensidade de 0,3 kV/cm (r.m.s) e frequência de 200 Hz e (d) dependência entre a temperatura de máxima permissividade elétrica e a frequência do campo elétrico de excitação, em cerâmica de PLZT:Ho 9/65/35.



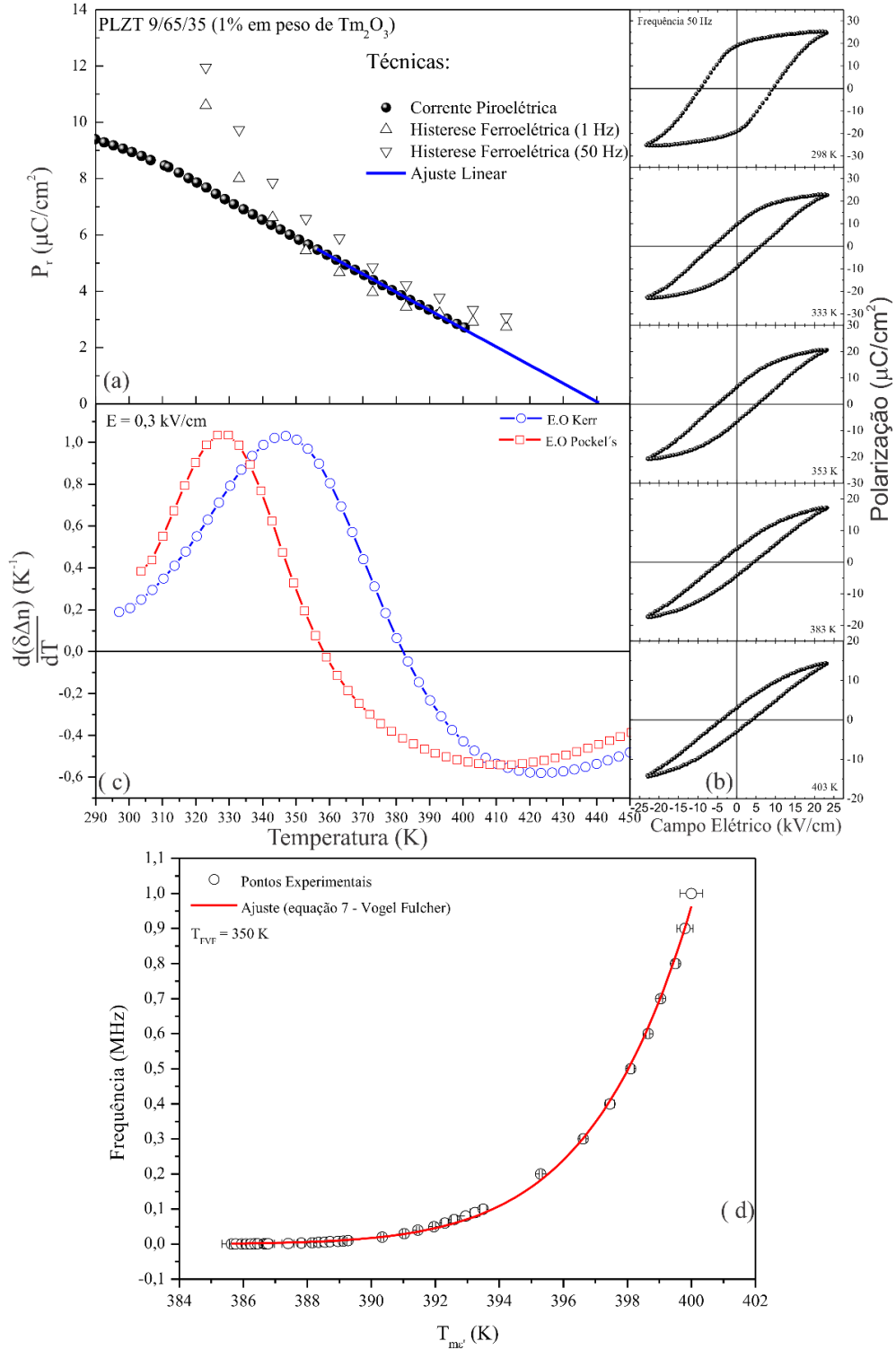
Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 37- Variações térmicas das propriedades; (a) Polarização remanente (P_r) em função da temperatura obtida pelas caracterizações piroelétrica e ferroelétrica (a partir dos ciclos de histerese em 1 Hz e 50Hz); (b) Ciclos de histerese ferroelétrica (obtidas em frequência de 50 Hz do campo elétrico de excitação); (c) $d(\delta\Delta n(E, T)/dT)$ (Pockels e Kerr) em função da temperatura com campo elétrico de excitação em intensidade de 0,3 kV/cm (r.m.s) e frequência de 200 Hz e (d) dependência entre a temperatura de máxima permissividade elétrica e a frequência do campo elétrico de excitação, em cerâmica de PLZT:Er 9/65/35.



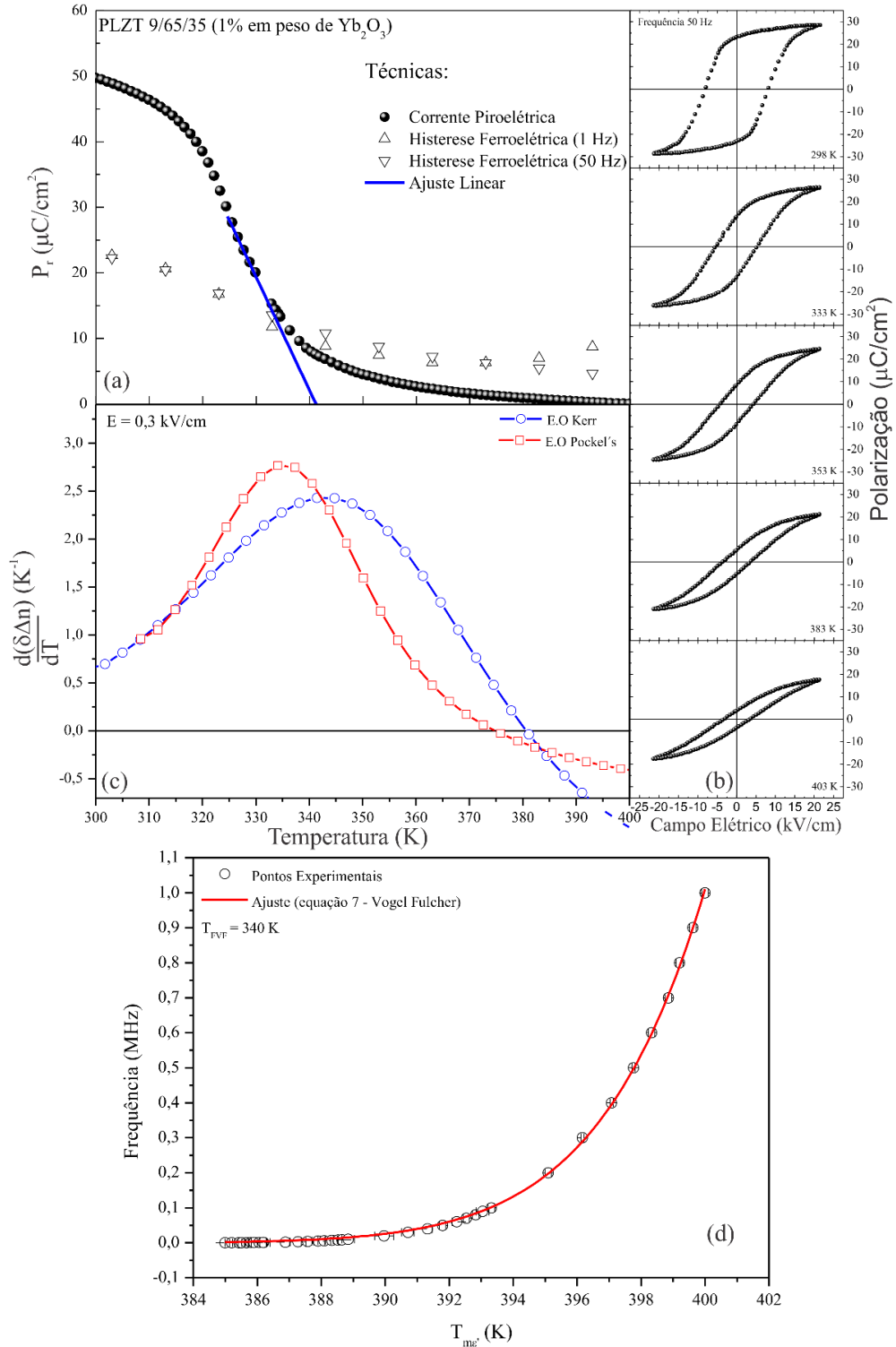
Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 38 - Variações térmicas das propriedades; (a) Polarização remanente (P_r) em função da temperatura obtida pelas caracterizações piroelétrica e ferroelétrica (a partir dos ciclos de histerese em 1 Hz e 50Hz); (b) Ciclos de histerese ferroelétrica (obtidas em frequência de 50 Hz do campo elétrico de excitação);(c) $d(\delta\Delta n(E, T))/dT$ (Pockels e Kerr) em função da temperatura com campo elétrico de excitação em intensidade de 0,3 kV/cm (r.m.s) e frequência de 200 Hz e (d) dependência entre a temperatura de máxima permissividade elétrica e a frequência do campo elétrico de excitação, em cerâmica de PLZT:Tm 9/65/35.



Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 39 - Variações térmicas das propriedades; (a) Polarização remanente (P_r) em função da temperatura obtida pelas caracterizações piroelétrica e ferroelétrica (a partir dos ciclos de histerese em 1 Hz e 50Hz); (b) Ciclos de histerese ferroelétrica (obtidas em frequência de 50 Hz do campo elétrico de excitação);(c) $d(\delta\Delta n(E, T))/dT$ (Pockels e Kerr) em função da temperatura com campo elétrico de excitação em intensidade de 0,3 kV/cm (r.m.s) e frequência de 200 Hz e (d) dependência entre a temperatura de máxima permissividade elétrica e a frequência do campo elétrico de excitação, em cerâmica de PLZT:Yb 9/65/35.



Fonte: Elaborada pelo autor

Tabela 10–Temperaturas características de transição entre os estados ferroelétrico normal/Ferroelétrico relaxor ergódico (obtidas pela técnica de caracterização piroelétrica) e entre os estados ferroelétrico relaxor ergódico/não-ergódico (obtidas pelas técnicas de caracterização dielétrica e de birrefringência).

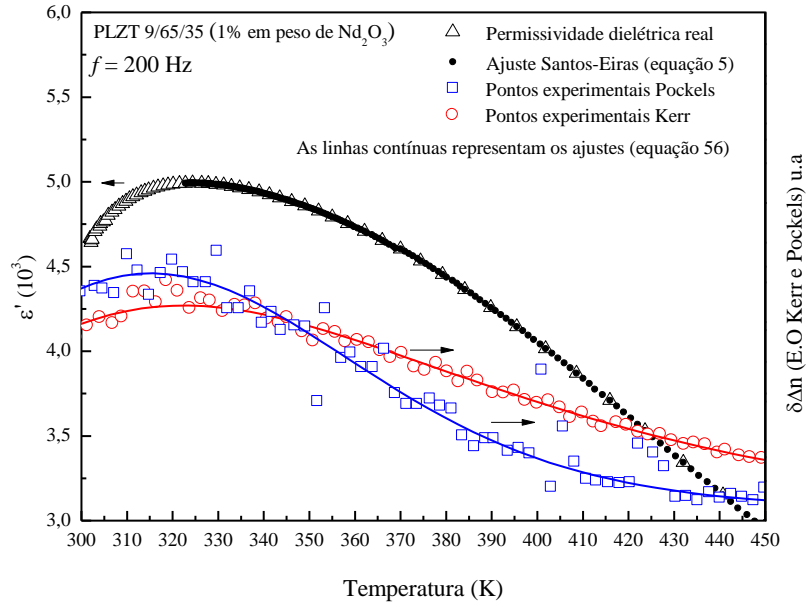
Composto	Corrente	Vogel-Fulcher	$d(\delta\Delta n(E, T)/dT$
	Piroelétrica (T_{P0})	(T_{FVF})	($T_{m\delta\Delta nK}$)
Matriz PLZT 9/65/35	332 K	337 K	335 K
PLZT:Nd	244 K	247 K	*
PLZT:Ho	331 K	333 K	336 K
PLZT:Er	321 K	336 K	331 K
PLZT:Tm	440 K	350 K	346 K
PLZT:Yb	341 K	340 K	343 K

* Dado não acessível devido à limitação de temperatura da técnica.

Fonte: Elaborada pelo autor.

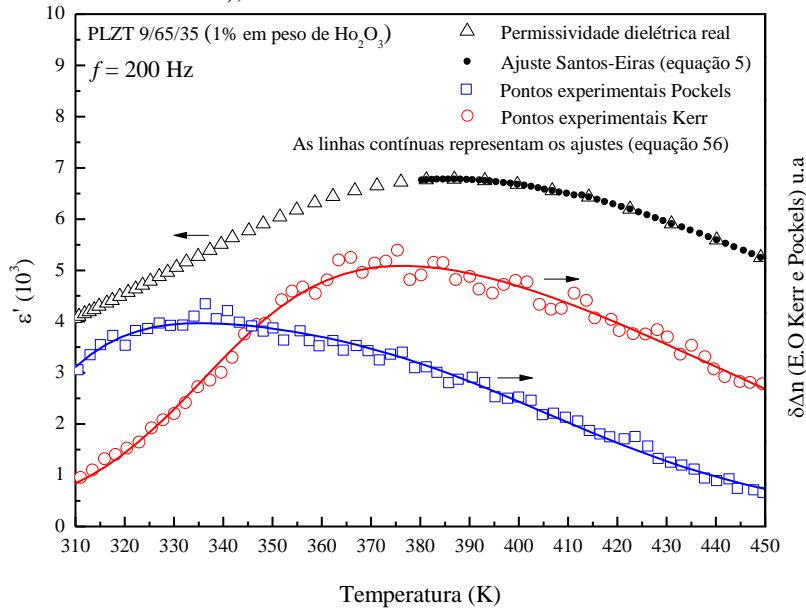
Nas Figura 40, 41, 42, 43 e 44 são apresentadas as respostas de permissividade elétrica e de variação de $\delta\Delta n$ devido aos efeitos eletro-ópticos Pockels e Kerr em função da temperatura (campo elétrico de excitação em 200 Hz e intensidade r.m.s de 0,3 kV/cm), em amostras cerâmicas de PLZT:TR (TR = Nd, Ho, Er, Tm e Yb), respectivamente. Embora, como já descrito em literatura, propriedades tais como estruturais, dielétricas e elétricas sejam influenciadas pelo tipo de sítio no qual ocorre a incorporação do elemento dopante (sítio A ou B) (77, 78, 81), a incorporação dos elementos terras-raras não alterou a sequência de ocorrência das temperaturas $T_{m\delta\Delta nP}$, $T_{m\delta\Delta nK}$ e $T_{m\epsilon'}$. Manteve-se, analogamente ao caso da matriz, a relação $T_{m\delta\Delta nP} < T_{m\delta\Delta nK} < T_{m\epsilon'}$, tal como a proximidade entre $T_{m\epsilon'}$ e $T_{m\delta\Delta nK}$. Tal fato reforça a suposição de NRP não interagentes como sendo as maiores contribuintes para a maximização da resposta dielétrica em sistemas FRE e, por consequência, a existência de NRP com interações de curto e médio alcance responsáveis pela resposta eletro-óptica Pockels. Na Tabela 11 estão reunidos, afim de verificar a concordância entre resultados e, posteriormente padrões segundo características dos íons dopantes, os valores de $T_{m\delta\Delta nP}$, $T_{m\delta\Delta nK}$ e $T_{m\epsilon'}$ obtidos pelas técnicas de caracterização dielétrica e eletro-óptica.

Figura 40 - Permissividade elétrica (componente real) e variações da birrefringência (Pockels e Kerr) relativas em função da temperatura (em campo elétrico de excitação em intensidade de 0,3 kV/cm (r.m.s) e frequência de 200 Hz), em cerâmica de PLZT:Nd 9/65/35.



Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 41 - Permissividade elétrica (componente real) e variações da birrefringência (Pockels e Kerr) relativas em função da temperatura (em campo elétrico de excitação em intensidade de 0,3 kV/cm (r.m.s) e frequência de 200 Hz), em cerâmica de PLZT:Ho 9/65/35.



Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 42- Permissividade elétrica (componente real) e variações da birrefringência (Pockels e Kerr) relativas em função da temperatura (em campo elétrico de excitação em intensidade de 0,3 kV/cm (r.m.s) e frequência de 200 Hz), em cerâmica de PLZT:Er 9/65/35.

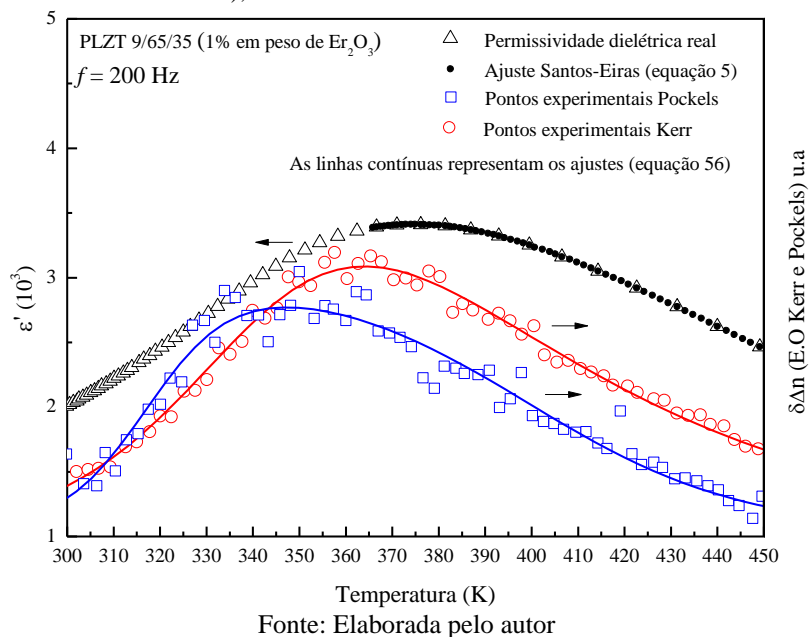


Figura 43- Permissividade elétrica (componente real) e variações da birrefringência (Pockels e Kerr) relativas em função da temperatura (em campo elétrico de excitação em intensidade de 0,3 kV/cm (r.m.s) e frequência de 200 Hz), em cerâmica de PLZT:Tm 9/65/35.

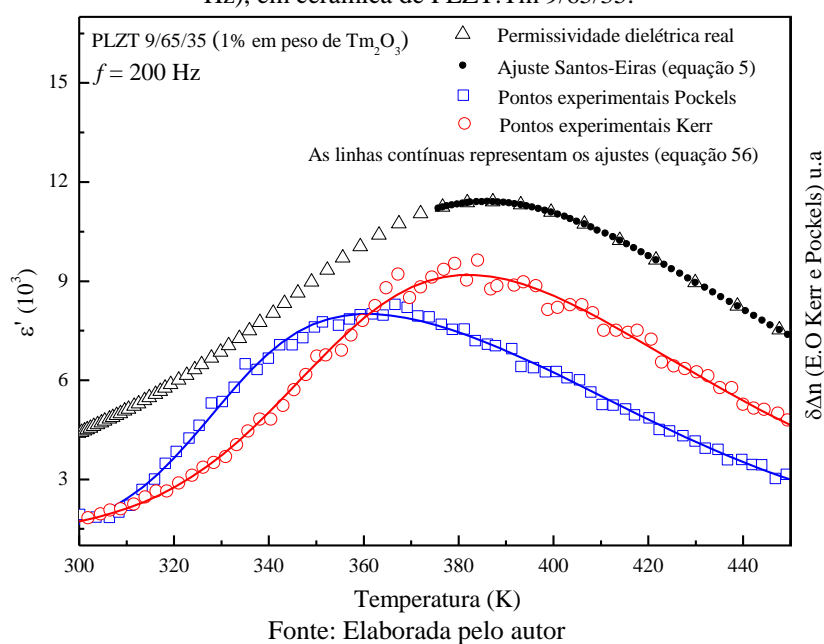


Figura 44- Permissividade elétrica (componente real) e variações da birrefringência (Pockels e Kerr) relativas em função da temperatura (em campo elétrico de excitação em intensidade de 0,3 kV/cm (r.m.s) e frequência de 200 Hz), em cerâmica de PLZT:Yb 9/65/35.

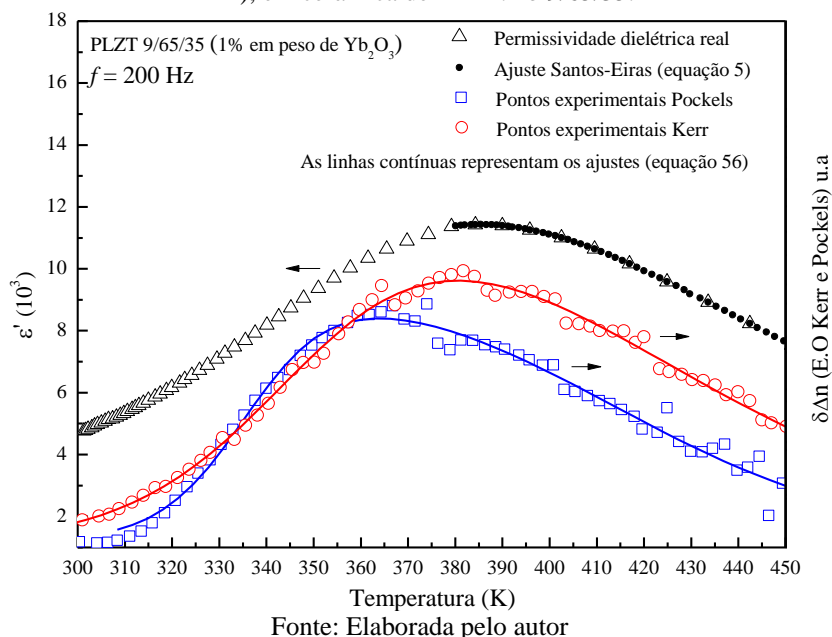


Tabela 11 - Temperaturas de máximo das respostas dielétrica ($T_{m\epsilon'}$), eletro-óptica Kerr ($T_{m\delta\Delta n_K}$) e eletro-óptica Pockels ($T_{m\delta\Delta n_P}$), em cerâmicas de PLZT:TR 9/65/35 (TR = Nd, Ho, Er, Tm e Yb).

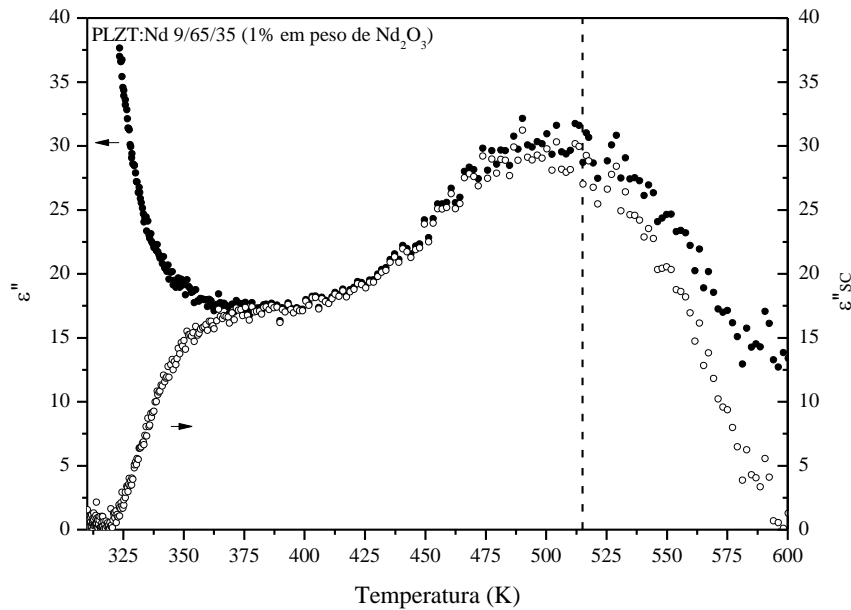
Composto	$T_{m\epsilon'}$ (K)	$T_{m\delta\Delta n_K}$ (K)	$T_{m\delta\Delta n_P}$ (K)
Matriz PLZT 9/65/35	379	377	346
PLZT:Nd	329	322	316
PLZT:Ho	387	376	335
PLZT:Er	375	364	343
PLZT:Tm	386	382	361
PLZT:Yb	386	381	364

Fonte: Elaborada pelo autor.

Nas Figura 45, 46, 47, 48 e 49 são apresentadas as curvas de ϵ'' e ϵ''_{SC} em função da temperatura, em cerâmicas de PLZT 9/65/35 dopadas com íons terras raras (TR = Nd, Ho, Er, Tm Yb), respectivamente. Assim como no caso da matriz, foram verificados picos anômalos entre 400 K e 600 K em todos os compostos analisados. Como anteriormente citado, a permissividade elétrica depende fortemente da dinâmica das NRP, que, por sua vez, depende da temperatura e da frequência do campo elétrico de excitação, havendo também uma forte relação com o tipo de dopante utilizado (como pode ser observado nas alterações de $T_{m\epsilon'}$ e $T_{m\epsilon''}$

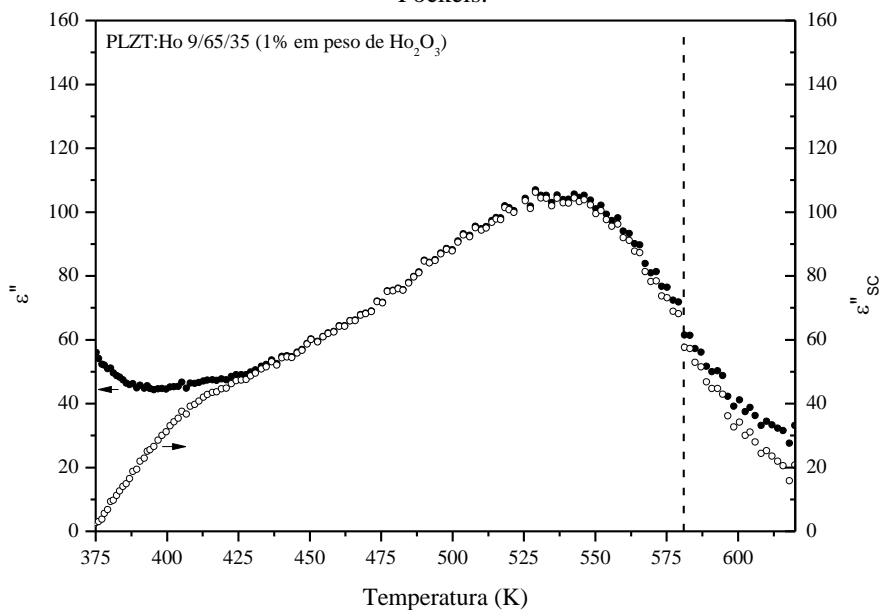
assim como na difusividade do pico de máxima de ϵ' ($\Delta_{\text{Matriz}} = 100$, $\Delta_{\text{Nd}} = 143$, $\Delta_{\text{Ho}} = 115$, $\Delta_{\text{Er}} = 122$, $\Delta_{\text{Tm}} = 143$ e $\Delta_{\text{Yb}} = 89^8$). Embora as temperaturas dos picos anômalos seja quase independente do íon dopante, há uma clara variação de suas intensidades relativas. Tais diferenças podem ser associadas ao diferente sítio de ocupação (sítio A ou B) do íon dopante na rede cristalina do PLZT.

Figura 45 – Curvas de ϵ'' e ϵ''_{SC} em função da temperatura, em cerâmica de PLZT:Nd 9/65/35 e T^* (obtida via caracterização eletro-óptica). A linha tracejada representa a temperatura de anulação da resposta eletro-óptica Pockels.



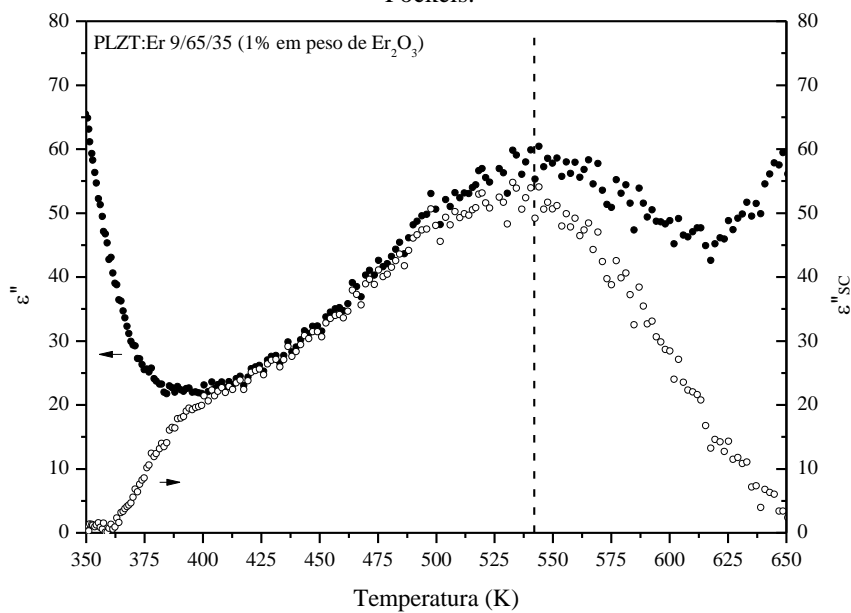
⁸ Os valores de Δ foram obtidos pelo ajuste da equação de Santos-Eiras (Capítulo - Seção II.1. - equação 5) em frequência de 200 Hz do campo elétrico de excitação.

Figura 46 – Curvas de ϵ'' e ϵ''_{SC} em função da temperatura, em cerâmica de PLZT:Ho 9/65/35 e T^* (obtida via caracterização eletro-óptica). A linha tracejada representa a temperatura de anulação da resposta eletro-óptica Pockels.



Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 47 – Curvas de ϵ'' e ϵ''_{SC} em função da temperatura, em cerâmica de PLZT:Er 9/65/35 e T^* (obtida via caracterização eletro-óptica). A linha tracejada representa a temperatura de anulação da resposta eletro-óptica Pockels.



Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 48 – Curvas de ϵ'' e ϵ''_{SC} em função da temperatura, em cerâmica de PLZT:Tm 9/65/35 e T^* (obtida via caracterização eletro-óptica). A linha tracejada representa a temperatura de anulação da resposta eletro-óptica Pockels.

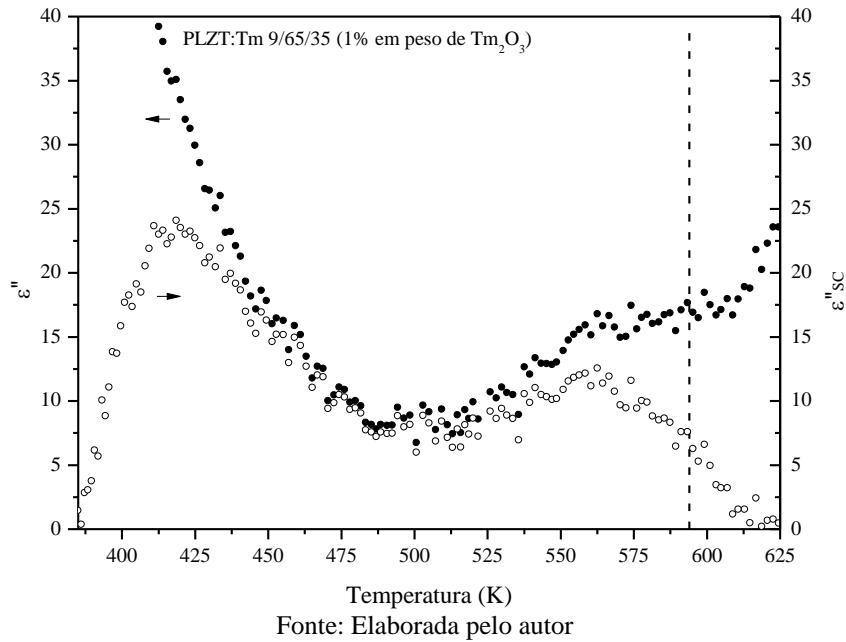
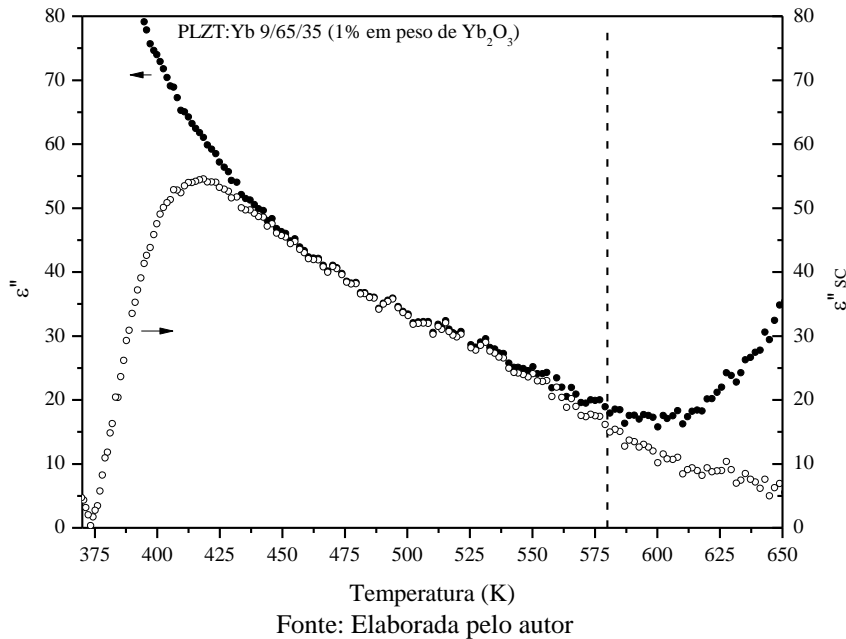


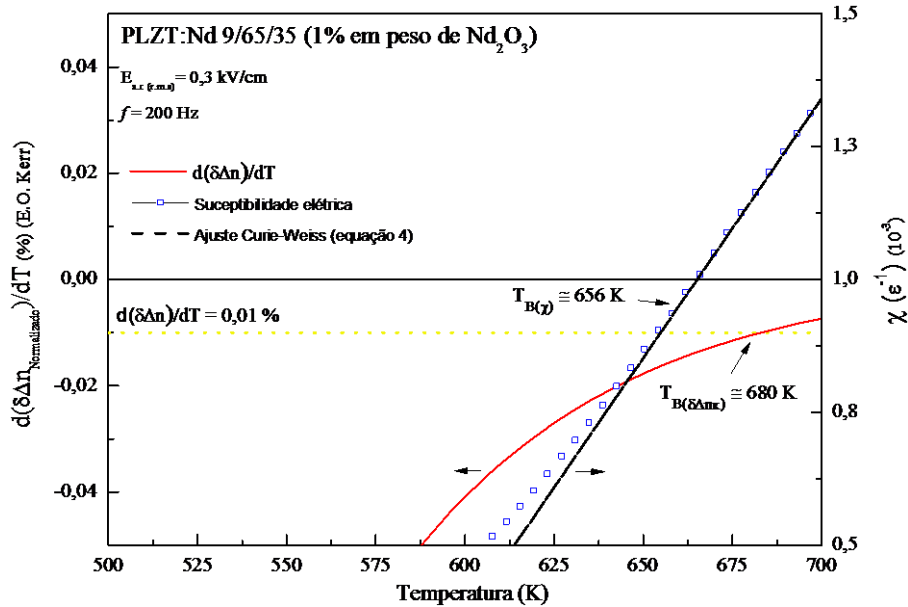
Figura 49 – Curvas de ϵ'' e ϵ''_{SC} em função da temperatura, em cerâmica de PLZT:Yb 9/65/35 e T^* (obtida via caracterização eletro-óptica). A linha tracejada representa a temperatura de anulação da resposta eletro-óptica Pockels.



Nas Figura 50, 51, 52, 53 e 54 são apresentadas as curvas de susceptibilidade elétrica (χ) e eletro-óptica ($d(\delta\Delta n_K)/dT$) em função da temperatura, em cerâmicas PLZT dopadas com os íons terras raras Nd, Ho, Er, Tm e Yb, respectivamente. Em todas as composições foi evidenciado a anulação da resposta eletro-óptica Kerr acima da anulação da resposta Pockels. Em todos as composições analisadas foi verificado $T_B(\chi) < T_B(\delta\Delta n_K)$,

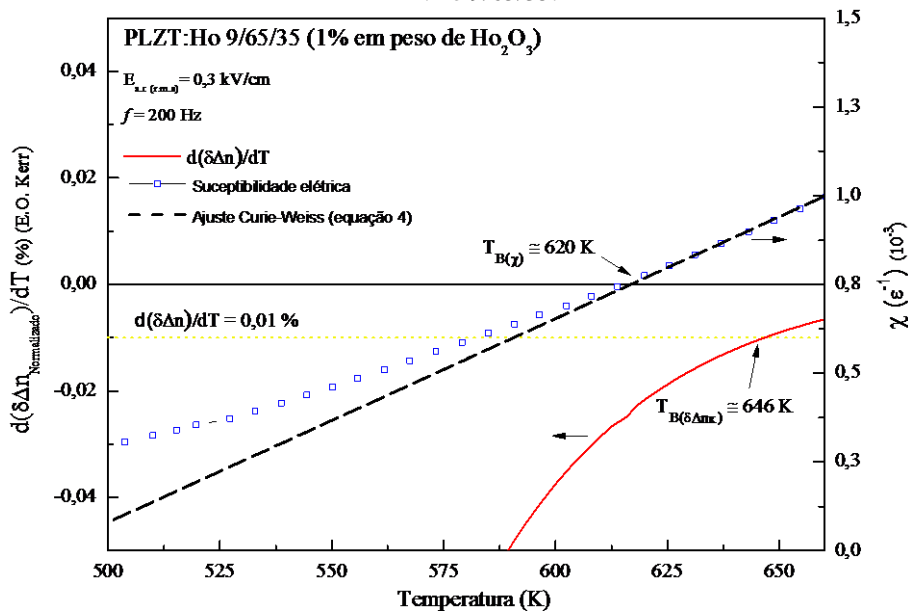
Tabela 12, sendo este resultado atribuído, como no caso da matriz, a maior sensibilidade da técnica eletro-óptica.

Figura 50 – Variações térmicas de $d(\delta\Delta n(E, T))/dT$ das respostas eletro-óptica Kerr e susceptibilidade elétrica (χ) em função da temperatura (obtidas em frequência de 200 Hz do campo elétrico de excitação) em cerâmica de PLZT:Nd 9/65/35.



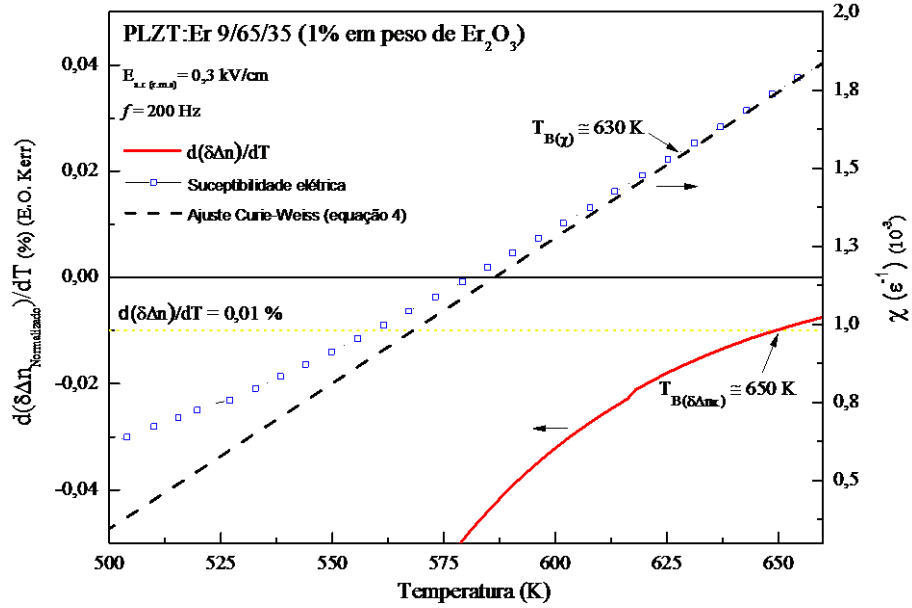
Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 51 – Variações térmicas de $d(\delta\Delta n(E, T))/dT$ das respostas eletro-óptica Kerr e susceptibilidade elétrica (χ) em função da temperatura (obtidas em frequência de 200 Hz do campo elétrico de excitação) em cerâmica de PLZT:Ho 9/65/35.



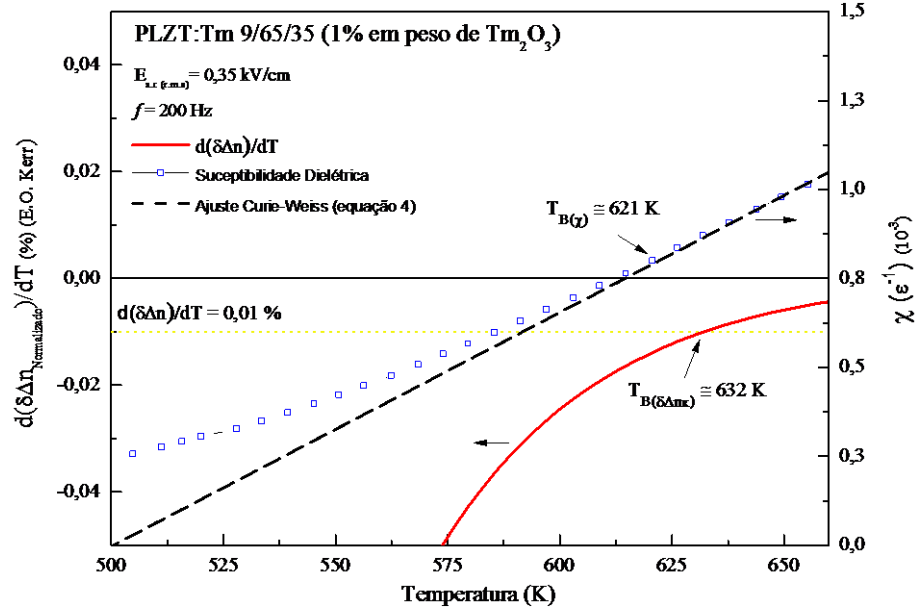
Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 52 – Variações térmicas de $d(\delta\Delta n(E, T))/dT$ das respostas eletro-óptica Kerr e susceptibilidade elétrica (χ) em função da temperatura (obtidas em frequência de 200 Hz do campo elétrico de excitação) em cerâmica de PLZT:Er 9/65/35.



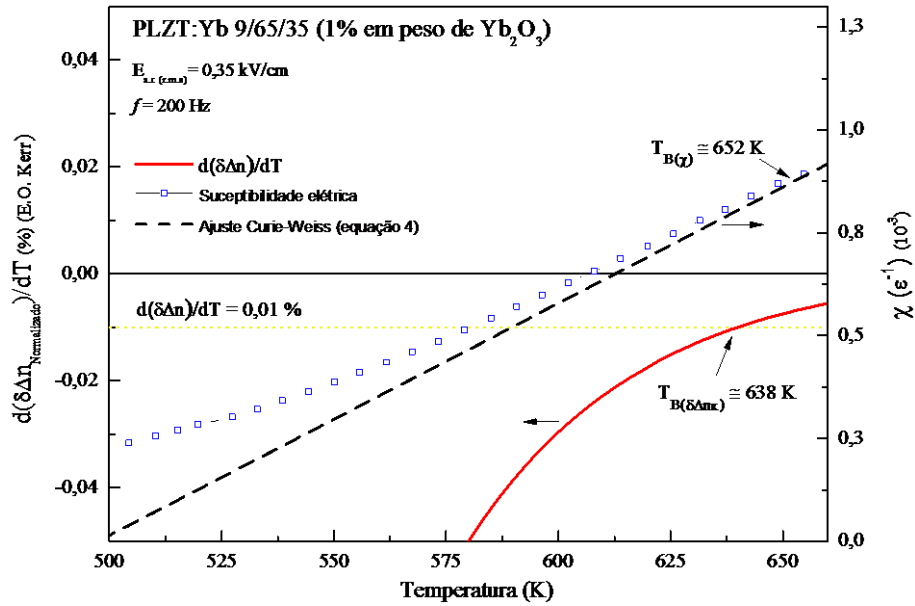
Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 53 – Variações térmicas de $d(\delta\Delta n(E, T))/dT$ das respostas eletro-óptica Kerr e susceptibilidade elétrica (χ) em função da temperatura (obtidas em frequência de 200 Hz do campo elétrico de excitação) em cerâmica de PLZT:Tm 9/65/35.



Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 54 – Variações térmicas de $d(\delta\Delta n(E, T))/dT$ das respostas eletro-óptica Kerr e susceptibilidade elétrica (χ) em função da temperatura (obtidas em frequência de 200 Hz do campo elétrico de excitação) em cerâmica de PLZT:Yb 9/65/35.



Fonte: Elaborada pelo autor

Tabela 12 - Temperatura característica da transição entre os estados ferroelétrico relaxor ergódico e paraelétrico determinadas pelas caracterizações dielétrica, $T_{B(\chi)}$, e eletro-óptica, $T_B(\delta\Delta n_K)$, em cerâmicas de PLZT:TR 9/65/35 (TR = Nd, Ho, Er, Tm e Yb).

Composto\Técnica	$T_B(\chi)$ (K)	$T_B(\delta\Delta n_K)$ (K)
Matriz PLZT 9/65/35	631	649
PLZT:Nd	630	680
PLZT:Ho	635	646
PLZT:Er	615	650
PLZT:Tm	634	642
PLZT:Yb	633	638

Fonte: Elaborada pelo autor.

Nas Figura 55, 56, 57 e 58 são apresentados os valores das temperaturas características $T_{m(d(\delta\Delta n)/dT)K}$, $T_{m\delta\Delta nP}$ e $T_{m\delta\Delta nK}$, $T_{(d(\delta\Delta n)/dT)P0}$ e $T_{(d(\delta\Delta n)/dT)K0}$, respectivamente, em função do raio iônico efetivo do dopante terra-rara. O raio iônico efetivo (r_{ef}) de elementos terras-raras que são incorporados à rede cristalina do sistema PLZT é uma proposta de Botero(55), que a título de análise do efeito da substituição dos íons Pb, La, Ti ou Zr, considera o raio iônico do dopante como uma média ponderada dos raios iônicos quando

consideradas as porcentagens de ocupação nos sítios A e B e o número de coordenação relativo a cada sítio da estrutura perovskita. Na Tabela 13 são apresentados os raios iônicos efetivos (r_{ef}) assim como assim como o sítio e porcentagem de ocupação de cada dopante utilizado.

Tabela 13 – Raios iônicos efetivos (ref) dos íons dopantes (Nd, Ho, Er, Tm e Yb), calculado a partir da média ponderada dos raios iônicos para o número de coordenação 6 (sítio B) e 12 (sítio A) e da ocupação relativa dos íons em cada sítio, obtido por refinamento estrutural.

Composto	Ocupação preferencial	r_{ef}
	(Sítio A e/ou B)	$p_A(6CN) + p_B(12CN)^9$
PLZT:Nd ⁺³	A (80%)	1,21±0,01
PLZT:Ho ⁺³	A (68%)	1,05±0,02
PLZT:Er ⁺³	A –B (48% - 52%)	0,96±0,03
PLZT:Tm ⁺³	B (61%)	0,92±0,01
PLZT:Yb ⁺³	B (83%)	0,89±0,01

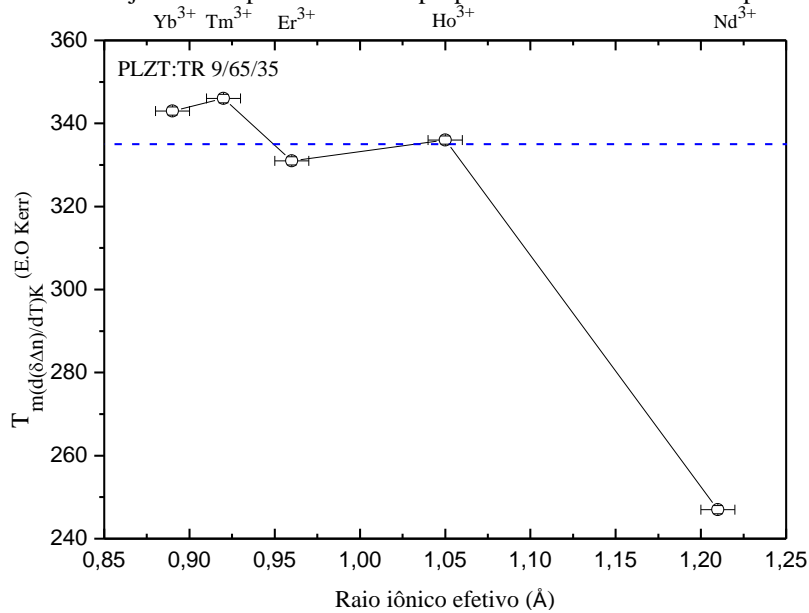
Fonte: Adaptada da referência (55)

Em todas as temperaturas analisadas é perceptível a dependência entre as temperaturas características e o dopante utilizado (quando comparado o mesmo parâmetro da matriz). Nos trabalhos apresentados por Dutta et al. (77, 82), Choudhary (83) e Park (6) é observada a clara dependência entre a temperatura de máxima da permissividade dielétrica em função do sítio de alocação (A e/ou B) do íon dopante. Na Figura 55 é apresentado o comportamento da temperatura de *freezing* determinada a partir da derivada de $\delta\Delta n$ da resposta eletro-óptica Kerr ($T_{m(d(\delta\Delta n)/dT)K}$). De maneira geral, a substituição iônica não afetou drasticamente a temperatura de congelamento das NRP, com exceção para a amostra dopada com o íon Nd, já que ocorre a temperaturas muito inferiores aquelas das demais composições. Como observado nas curvas de histerese, percebe-se que a fase FRNE é mais estável para esta composição (as curvas slim loop são mais definidas e menos sujeitas a alteração por intensos campos a.c. . Uma quebra de tendência é observada para a amostra dopada com o íon Er, provavelmente devido ao fato desse dopante ocupar os sítios A e B, na mesma proporção, diferentemente dos outros íons. Quando avaliadas as temperaturas de máximo das respostas eletro-ópticas Pockels e Kerr ($T_{m\delta\Delta nP}$ e $T_{m\delta\Delta nK}$), Figura 56, uma redução das mesmas é percebida com o aumento do raio iônico efetivo. Igualmente, a temperatura $T_{(d(\delta\Delta n)/dT)PO}$

⁹ Os valores: p_A , p_B , r_{6CN} e r_{12CN} são, respectivamente: o fator de ocupação dos sítios A, o fator de ocupação dos sítios B, o valor do raio iônico para o número de coordenação 6 e o valor do raio iônico para o número de coordenação 12.

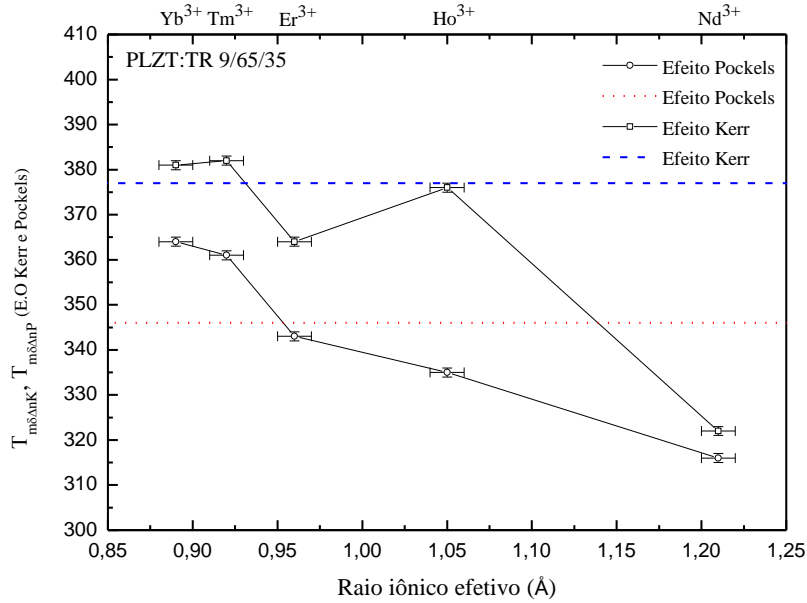
apresentou um decréscimo com o aumento do raio iônico efetivo, Figura 57, enquanto que $T_{(d(\delta\Delta n)/dT)_{K0}}$ apresentou comportamento inverso. Aparentemente, a substituição heterovalente preferencial nos sítios B, reconhecida para o caso dos íons Yb, Tm, Ho, Er (55), favorece a estabilidade da fase relaxora, evidenciado pela diferença $T_{m(d(\delta\Delta n)/dT)_K} - T_{(d(\delta\Delta n)/dT)_{K0}}$. Este fato, em conjunto com a redução das demais temperaturas características em função do aumento do raio iônico, conduzem a proposição de que a substituição preferencial nos sítios B promove defeitos que ancoram as estruturas dipolares, acarretando em maior estabilidade da fase FRNE.

Figura 55 – Temperatura de máxima de $d(\delta\Delta n)/dT$, efeito eletro-óptico Kerr, em função do raio iônico efetivo do íon terra-rara, considerando sua incorporação nos sítios A e/ou B da rede cristalina perovskita do PLZT. A linha tracejada corresponde a mesma propriedade do sistema PLZT puro.



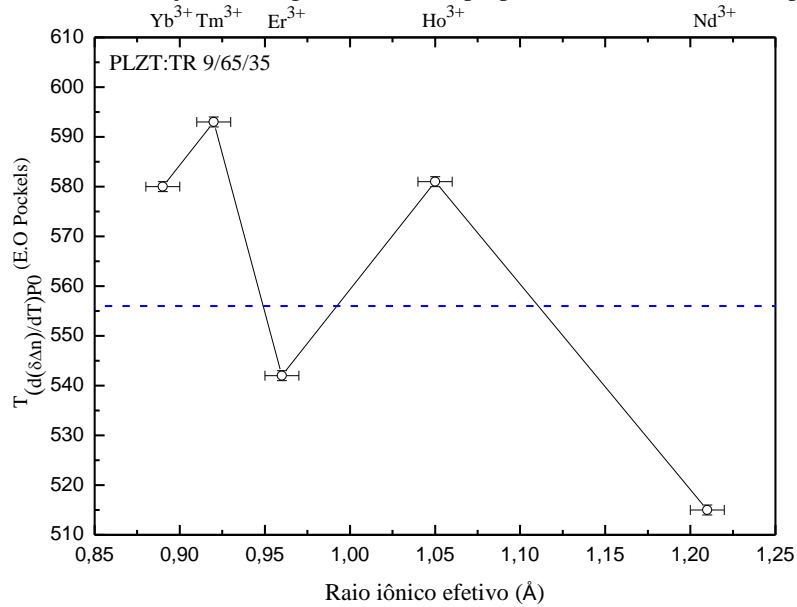
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 56 – Temperatura de máxima de $\delta\Delta n$, efeito eletro-óptico Kerr e Pockels, em função do raio iônico efetivo do íon terra-rara, considerando sua incorporação nos sítios A e/ou B da rede cristalina perovskita do PLZT. A linha tracejada corresponde a mesma propriedade do sistema PLZT puro.



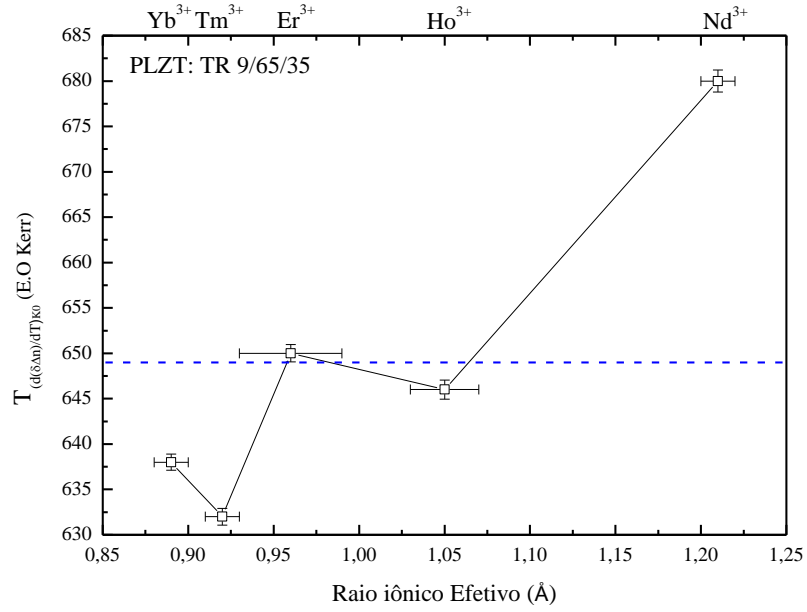
Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 57 – Temperatura de anulação de $d(\delta\Delta n)/dT$, efeito eletro-óptico Pockels, em função do raio iônico efetivo do íon terra-rara, considerando sua incorporação nos sítios A e/ou B da rede cristalina perovskita do PLZT. A linha tracejada corresponde a mesma propriedade do sistema PLZT puro.



Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 58 – Temperatura de anulação de $d(\delta\Delta n)/dT$, efeito eletro-óptico Kerr, em função do raio iônico efetivo do íon terra-rara, considerando sua incorporação nos sítios A e/ou B da rede cristalina perovskita do PLZT. A linha tracejada corresponde a mesma propriedade do sistema PLZT puro.



Conclusões

Cerâmicas ferroelétricas relaxoras transparentes de titanato zirconato de chumbo modificado com lantânio, sem e com dopagem de óxidos terras-raras (TR = Nd, Ho, Er, Tm e Yb) foram re-investigadas sob diferentes condições de campo elétrico de excitação em função da temperatura, havendo suas propriedades caracterizadas por diferentes técnicas (dielétrica, piroelétrica, ferroelétrica e eletro-óptica).

A análise do comportamento da birrefringência, a partir do efeito eletro-óptico, em todas as composições analisadas, revelou a ocorrência simultânea das respostas linear (Pockels) e quadrática (Kerr) em um amplo intervalo de temperatura. No entanto, verificou-se que a maximização e anulação de ambas ocorrem em temperaturas distintas, creditando-se à origem de cada uma a grupos distintos de nano-regiões polares (NRP). Atribuiu-se a ocorrência da resposta Pockels à NRP com interações de curto-alcance que mimetizam a resposta eletro-óptica de uma estrutura com simetria de inversão. Em todas as composições analisadas, a anulação da resposta Pockels se deu entre 500 K e 600 K, corroborando com os resultados da literatura que afirmam a existência de uma temperatura T^* (aproximadamente a mesma para todos os compostos ferroelétricos relaxores a base de chumbo) a partir da qual, sob condição de resfriamento, inicia-se interações de curto alcance entre as NRP. Já a resposta Kerr foi atribuída à NRP não interagentes, cuja aleatoriedade na orientação dipolar permite a existência e maximização do efeito não linear na mesma temperatura que a maximização da resposta dielétrica ($T_{m\epsilon} \cong T_{\Delta nK}$). Tal resultado leva a conclusão que a resposta dielétrica gigante dos materiais ferroelétricos relaxores possui contribuição majoritária nas NRP não-interagentes. Sob o ponto de vista da resposta dielétrica (χ), a temperatura de Burns, T_B , abaixo da qual ocorre o desvio da equação de Curie-Weiss durante o resfriamento, caracteriza a transição entre os estados paraelétrico e ferroelétrico relaxor não-ergódico. Sob o ponto de vista da resposta eletro-óptica, a anulação da resposta birrefringente Kerr, reflete a transição entre essas duas fases, ou seja $T_B \cong T_{\Delta nK \rightarrow 0}$, evidenciada acima de 600 K em todas as composições analisadas. Sob condição de resfriamento, esses sistemas apresentam congelamento da dinâmica das NRP em T_F ($T_F \ll T_{m\epsilon}$), caracterizando uma transição entre um estado ferroelétrico relaxor não-ergódico a um estado ferroelétrico relaxor ergódico, coincidente com a transição entre os estados ferroelétrico normal e ferroelétrico relaxor não-ergódico (no caso da aplicação de intenso campo elétrico externo). Esta transição foi verificada a partir da derivada da resposta

birrefringente em relação a temperatura, com resultados concordantes entre as técnicas de caracterização piroelétrica (T_{p0}) e dielétrica (T_{FVF}), ou seja, $T_F = T_{p0} \cong T_{FVF} \cong T_{m(d(\delta\Delta n)dT)_k}$. Os valores dessas temperaturas características, obtidos pela caracterização eletro-óptica, em função da intensidade do campo elétrico de excitação, evidenciaram estabilidade da fase relaxora para amostras cuja incorporação de dopantes se dá majoritariamente no sítio B, sendo atribuída ao ancoramento das estruturas dipolares(NRP).

Referências Bibliográficas

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. *Ferroelectricity: The Fundamentals Collection*, v. n. p. 157-178, 2005.
3. WAINER, E. High Titania Dielectrics. *Transactions of the Electrochemical Society*, v. 89, n. p. 331-356, 1946.
4. VALASEK, J. Piezo-Electric and Allied Phenomena in Rochelle Salt. *Physical Review*, v. 17, n. 4: p. 475-481, 1921.
5. HAERTLING, G.H. Hot-Pressed Ferroelectric Lead Zirconate Titanate Ceramics for Electro-Optical Applications. *American Ceramic Society Bulletin*, v. 49, n. 6: p. 564-&, 1970.
6. 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.
7. DE CAMARGO, A.S.S., et al. Structural and spectroscopic properties of rare-earth (Nd³⁺, Er³⁺, and Yb³⁺) doped transparent lead lanthanum zirconate titanate ceramics. *Journal of Applied Physics*, v. 95, n. 4: p. 2135-2140, 2004.
8. DE CAMARGO, A.S.S., et al. Effect of Nd³⁺ concentration quenching in highly doped lead lanthanum zirconate titanate transparent ferroelectric ceramics. *Journal of Applied Physics*, v. 101, n. 5: p. 2007.
9. DE CAMARGO, A.S.S., et al. 2.8 and 1.55 μm emission from diode-pumped Er³⁺-doped and Yb³⁺ co-doped lead lanthanum zirconate titanate transparent ferroelectric ceramic. *Applied Physics Letters*, v. 86, n. 24: p. 2005.
10. GLINCHUK, M.D. FARHI, R. A random field theory based model for ferroelectric relaxors. *Journal of Physics-Condensed Matter*, v. 8, n. 37: p. 6985-6996, 1996.
11. VIEHLAND, D., et al. Deviation from Curie-Weiss Behavior in Relaxor Ferroelectrics. *Physical Review B*, v. 46, n. 13: p. 8003-8006, 1992.

12. BURNS, G. DACOL, F.H. Crystalline Ferroelectrics with Glassy Polarization Behavior. *Physical Review B*, v. 28, n. 5: p. 2527-2530, 1983.
13. UCHINO, K. *Ferroelectric devices*. Boca Raton: CRC Press, 2010.
14. XU, Y. *Ferroelectric materials and their applications*, Amsterdam, New York, NY, USA: North-Holland; Sole distributors for the USA and Canada, Elsevier Science Pub. Co., 1991.
15. SCOTT, J.F. Applications of modern ferroelectrics. *Science*, v. 315, n. 5814: p. 954-959, 2007.
16. 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.
17. HAERTLIN.GHLAND, C.E. Hot-Pressed (Pb,La)(Zr,Ti)O₃ Ferroelectric Ceramics for Electrooptic Applications. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 54, n. 1: p. 1-&, 1971.
18. LEVINSON, L.M. *Electronic ceramics: properties, devices, and applications*, New York: M. Dekker, 1988.
19. KITTEL, C.I.T.S.S.P. *Instructor's manual to accompany Introduction to solid state physics*. Seventh edition, Charles Kittel, New York ; Chichester: Wiley, 1996.
20. NEWNHAM, R.E. *Properties of materials : anisotropy, symmetry, structure*. Oxford: Oxford University Press, 2005.
21. JAFFE, B. *Piezoelectric ceramics*. London: Academic Press, 1971.
22. NYE, J.F. *Physical properties of crystals : their representation by tensors and matrices*. Oxford Oxfordshire, New York: Clarendon Press ; Oxford University Press, 1995.
23. TRAINER, M. Ferroelectrics and the Curie–Weiss law. *European Journal of Physics*, v. 21, n. p. 5, 2000.

24. SMOLENSKII, G.A.E. Ferroelectrics and related materials. Gordon and Breach, 1984.
25. 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.
26. SMOLENSKI, G.A. Phenomena in ferroelectrics with diffuse phase transition. Journal of the Physical Society Japan, v. 28, n. p. 11, 1970.
27. ISUPOV, V.A. Ferroelectric and antiferroelectric perovskites $\text{PbB}^{1-x}\text{B}_{0.5-x}\text{O}_{0.5(3)}$. Ferroelectrics, v. 289, n. p. 131-195, 2003.
28. CROSS, L.E. Relaxor Ferroelectrics. Ferroelectrics, v. 76, n. 3-4: p. 241-267, 1987.
29. WESTPHAL, V.;KLEEMANN, W.GLINCHUK, M.D. Diffuse Phase-Transitions and Random-Field-Induced Domain States of the Relaxor Ferroelectric $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$. Physical Review Letters, v. 68, n. 6: p. 847-850, 1992.
30. GLINCHUK, M.D., et al. Description of ferroelectric phase transitions in solid solutions of relaxors in the framework of the random-field theory. Physics of the Solid State, v. 43, n. 7: p. 1299-1306, 2001.
31. 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.
32. DKHIL, B., et al. Local and long range polar order in the relaxor-ferroelectric compounds $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ and $\text{PbMg}_{0.3}\text{Nb}_{0.6}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$. Physical Review B, v. 65, n. 2: p. 2002.
33. SVITELSKIY, O., et al. Polarized Raman study of the phonon dynamics in $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ crystal. Physical Review B, v. 68, n. 10: p. 2003.
34. DKHIL, B., et al. Intermediate temperature scale T^* in lead-based relaxor systems. Physical Review B, v. 80, n. 6: p. 2009.

35. BOBNAR, V., et al. Electric-field-temperature phase diagram of the relaxor ferroelectric lanthanum-modified lead zirconate titanate. *Physical Review B*, v. 60, n. 9: p. 6420-6427, 1999.
36. TAGANTSEV, A.K.GLAZOUNOV, A.E. Mechanism of polarization response in the ergodic phase of a relaxor ferroelectric. *Physical Review B*, v. 57, n. 1: p. 18-21, 1998.
37. KUTNJAK, Z., et al. Slow dynamics and ergodicity breaking in a lanthanum-modified lead zirconate titanate relaxor system. *Physical Review B*, v. 59, n. 1: p. 294-301, 1999.
38. COURTENS, E. Scaling Dielectric Data on $\text{Rb}_{1-x}(\text{Nd}_4)\text{Xh}_2\text{po}_4$ Structural Glasses and Their Deuterated Isomorphs. *Physical Review B*, v. 33, n. 4: p. 2975-2978, 1986.
39. KUTNJAK, Z., et al. Glassy Dynamics of $\text{Rb}_{0.40}(\text{Nd}_4)_{0.60}\text{d}_2\text{po}_4$. *Physical Review Letters*, v. 70, n. 25: p. 4015-4018, 1993.
40. VIEHLAND, D., et al. Freezing of the Polarization Fluctuations in Lead Magnesium Niobate Relaxors. *Journal of Applied Physics*, v. 68, n. 6: p. 2916-2921, 1990.
41. TAGANTSEV, A.K. Vogel-Fulcher Relationship for the Dielectric Permittivity of Relaxor Ferroelectrics. *Physical Review Letters*, v. 72, n. 7: p. 1100-1103, 1994.
42. KAPLAN, W. *Advanced calculus*. Boston: Addison-Wesley, 2002.
43. TINDER, R.F., *Tensor properties of solids phenomenological development of the tensor properties of crystals: Synthesis lectures on engineering..* 2008, Morgan & Claypool Publishers, San Rafael, Calif. p. 236 p.
44. BAKER, J.J., *Transmission/Reflection and Short-circuit Line Permittivity Measurements*. NIST Technical Note. 1990, National Institute of Standards and Technology: Boulder, Colorado. p. 151.
45. BUSSEY, H.E. *Measurement of Rf Properties of Materials a Survey*. *Proceedings of the Institute of Electrical and Electronics Engineers*, v. 55, n. 6: p. 1046-&, 1967.
46. REDHEFFER, R.M.; WINKLER, E.D. *The measurement of dielectric constants in the one centimeter band*. Massachusetts Institute of Thechnology Radiation

- Laboratory, Cambridge, Mass.: Radiation Laboratory, Massachusetts Institute of Technology, 1945.
47. VON HIPPEL, A.R. Dielectric materials and applications. Boston: Artech House, 1995.
 48. VON HIPPEL, A.R. Dielectrics and waves, New York, London: Wiley; Chapman & Hall, 1954.
 49. STEWART, M., et al. Ferroelectric hysteresis measurement and analysis. National Physical Laboratory. Great Britain Centre for Materials Measurement and Technology, 1999.
 50. TOWER, C.B.S.A.C.H. Rochelle Salt as a Dielectric. *Physical Review A*, v. 35, n. p. 7, 1930.
 51. YAMAMOTO, J.K. Growth and Characterization of Ferroelectric Single Crystal Fibers Produced by the Laser Heated Pedestal Growth Technique. 1990, p. 257, (Doctor of Philosophy) - Physics Department, Pennsylvania State University, Michigan, 1990.
 52. RICH, A. Use of the Senarmont Compensator for Measuring Double Refraction of Flow. *Journal of the Optical Society of America*, v. 45, n. 5: p. 393-395, 1955.
 53. TIPLER, P.A. MOSCA, G. Physics for scientists and engineers. New York, NY: W.H. Freeman, 2008.
 54. YARIV, A. YEH, P. Optical waves in crystals: propagation and control of laser radiation. New York: Wiley, 1984.
 55. BOTERO, E.R. Regras de ocupação e influência de dopantes trivalentes em matrizes cerâmicas transparentes de PLZT 9/65/35. 2010, p. 140, Tese (Doctorate in Physics) - Department of Physics, São Carlos Federal University São Carlos, 2010.
 56. BYER, R.L. ROUNDY, C.B. Pyroelectric Coefficient Direct Measurement Technique and Application to a Nsec Response Time Detector. *Ferroelectrics*, v. 3, n. 2-3-: p. 333-&, 1972.
 57. LUBOMIRSKY, I. STAFSUDD, O. Invited Review Article: Practical guide for pyroelectric measurements. *Review of Scientific Instruments*, v. 83, n. 5: p. 2012.

58. JAMADAR, V.M.;PATIL, T.A.CHAVAN, S.H. Pyroelectric Properties of Lead-Barium Titanate and Lead-Strontium Titanate. *Bulletin of Materials Science*, v. 9, n. 4: p. 249-253, 1987.
59. VIEHLAND, D.;WUTTIG, M.CROSS, L.E. The Glassy Behavior of Relaxor Ferroelectrics. *Ferroelectrics*, v. 120, n. 1-2: p. 71-77, 1991.
60. YOKOSUKA, M.MARUTAKE, M. Properties of Tetragonal $\text{PbZr}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$ with Reference to Its Diffuse Phase-Transition. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers*, v. 25, n. 7: p. 981-992, 1986.
61. KLEEMANN, W. The relaxor enigma - charge disorder and random fields in ferroelectrics. *Journal of Materials Science*, v. 41, n. 1: p. 129-136, 2006.
62. HERTLING, G.H. Improved Hot-Pressed Electrooptic Ceramics in $(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Ti})_3\text{O}_{12}$ System. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 54, n. 6: p. 303-&, 1971.
63. 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.
64. KIM, D.Y.;CHOI, J.J.KIM, H.E. Random exchange-type electro-optic behavior of $\text{Pb}_{0.865}\text{La}_{0.09}(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})\text{O}_3$ relaxor ferroelectrics. *Applied Physics Letters*, v. 81, n. 4: p. 706-708, 2002.
65. GHATAK, A.K.THYAGARAJAN, K. *Optical electronics*, Cambridge: Cambridge University Press, 1989.
66. WEI, X.Y.YAO, X. Analysis on dielectric response of polar nanoregions in paraelectric phase of relaxor ferroelectrics. *Journal of Applied Physics*, v. 100, n. 6: p. 2006.
67. MIHAILOVA, B., et al. High-temperature structural transformations in the relaxor ferroelectrics $\text{PbSc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ and $\text{Pb}_{0.78}\text{Ba}_{0.22}\text{Sc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$. *Physical Review B*, v. 77, n. 17: p. 2008.
68. SILVA, R.C.D. Mecanismos de condução e relaxação elétrica em cerâmicas multiferróicas de PFN ($\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$) e (PFW $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$), 2013, p. (Doutorado) – Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos, 2013.

69. TIEN, T.Y.CROSS, L.E. Dielectric Relaxation in Strontium Titanate Solid Solutions Containing Lanthania. *Japanese Journal of Applied Physics*, v. 6, n. 4: p. 459-&, 1967.
70. BIDAULT, O., et al. Space-Charge Relaxation in Perovskites. *Physical Review B*, v. 49, n. 12: p. 7868-7873, 1994.
71. ANG, C.;YU, Z.CROSS, L.E. Oxygen-vacancy-related low-frequency dielectric relaxation and electrical conduction in Bi : SrTiO₃. *Physical Review B*, v. 62, n. 1: p. 228-236, 2000.
72. BAYANI, N. Oxygen Transport Properties of Highly-Doped Perovskite-Type Ferrite Oxides Under High and Low Oxygen Chemical Potentials. 2001, p. 91, (Masters of Applied Science) - Department of Chemical Engineering and Applied Science, University of Toronto, 2001.
73. A. A. KHAMZIN, R.R.N., * AND I. I. POPOV. Microscopic Model of a Non-Debye Dielectric Relaxation: The Cole-Cole Law and its Generalization. *Theoretical and Mathematical Physics*, v. 173, n. 2: p. 16, 2012.
74. BURNS, G.DACOL, F.H. Glassy Polarization Behavior in Ferroelectric Compounds Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ and Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃. *Solid State Communications*, v. 48, n. 10: p. 853-856, 1983.
75. MURTY, K.V.R., et al. Hysteresis Behavior and Piezoelectric Properties of Nb Doped Plzt Ceramics. *Isaf 92 : Proceedings of the Eighth Ieee International Symposium on Applications of Ferroelectrics*, v. n. p. 500-505, 1992.
76. MOHIDDON, M.A.YADAV, K.L. Effect of Fe doping on dielectric, ferroelectric and pyroelectric properties of PLZT (8/65/35). *Journal of Physics D-Applied Physics*, v. 40, n. 23: p. 7540-7547, 2007.
77. DUTTA, S.;CHOUDHARY, R.N.P.SINHA, P.K. Structural, dielectric and electrical properties of Al⁺³-modified PLZT ceramics. *Materials Letters*, v. 58, n. 22-23: p. 2735-2740, 2004.
78. RAI, R.;SHARMA, S.CHOUDHARY, R.N.P. Structural and dielectric properties of Pb-0.9(La_{1-y}Sb_y)(0.1)(Zr_{0.65}Ti_{0.35})(0.975)O-3 ferroelectric ceramics. *Materials Letters*, v. 57, n. 22-23: p. 3574-3580, 2003.

79. KODURI, R.HERMOSILLA, L.S. Effect of Ba on ferroelectric and piezoelectric properties of the PLZT (1.2/55/45) system. *Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science*, v. 203, n. 8: p. 2119-2127, 2006.
80. RAY, J.;HING, P.CHOUDHARY, R.N.P. Diffuse phase transition in sol-gel-prepared modified Pb(La,Cs) (ZrTi) O-3. *Materials Letters*, v. 51, n. 5: p. 434-443, 2001.
81. RAI, R.;SHARMA, S.CHOUDHARY, R.N.P. Structural and dielectric properties of Bi modified PLZT ceramics. *Solid State Communications*, v. 133, n. 10: p. 635-639, 2005.
82. DUTTA, S.;CHOUDHARY, R.N.P.SINHA, P.K. Ferroelectric phase transition in Bi-doped PLZT ceramics. *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology*, v. 98, n. 1: p. 74-80, 2003.
83. CHOUDHARY, R.N.P.MAL, J. Diffuse phase transition in Cs-modified PLZT ferroelectrics. *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology*, v. 90, n. 1-2: p. 1-6, 2002.