

Materiais cerâmicos ferroelétricos como hospedeiros para íons laser ativos: características estruturais, microestruturais e espectroscópicas

(Ferroelectric ceramic materials as hosts of laser active ions: structural, microstructural and spectroscopic characteristics)¹

A. S. S. de Camargo^{1,2}, É. R. Botero¹, L. A. O. Nunes², M. H. Lente¹, I. A. Santos³,
É. R. M. Andreetta¹, D. Garcia¹, J. A. Eiras¹

¹Departamento de Física, Universidade Federal de S. Carlos

Rod. Washington Luiz, km 235, C. P. 676, S. Carlos, SP 13565-905

²Instituto de Física de S. Carlos, Universidade de S. Paulo, S. Carlos, SP

³Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, PR
andreasc@df.ufscar.br

Resumo

Cerâmicas ferroelétricas transparentes de titanato zirconato de chumbo modificado com lantânio (PLZT, com La/Zr/Ti=9/65/35) e dopadas com íons terras raras (TR = Nd³⁺, Er³⁺, Yb³⁺, Tm³⁺ e Ho³⁺) foram preparadas por prensagem uniaxial a quente com o objetivo de investigar a sua qualificação como materiais laser ativos. Com este propósito foram feitas caracterizações estruturais, microestruturais, elétricas e espectroscópicas. Para a dopagem com 1% em peso de óxido TR₂O₃, verificou-se uma forte influência do tipo de íon terra rara nas características ferroelétricas e óticas do material hospedeiro. Observou-se ainda que a incorporação de Nd³⁺ nos sítios de Pb²⁺/La³⁺ reduziu a temperatura de transição ferro-paraelétrica e favoreceu significativamente a transparência dos corpos cerâmicos. Medidas de espectroscopia ótica revelaram a potencialidade do PLZT: Nd³⁺ como um meio ativo para a construção de lasers bombeados por lasers de diodo, na região do infravermelho próximo. Os sistemas PLZT:Er³⁺ e PLZT:Tm³⁺ poderão também se tornar materiais interessantes para esse fim.

Palavras-chave: cerâmicas ferroelétricas transparentes, PLZT dopado, íons terras-raras, propriedades espectroscópicas, lasers de cerâmica.

Abstract

In this work, transparent ferroelectric ceramics of lanthanum modified lead zirconate titanate (PLZT, with La/Zr/Ti=9/65/35), doped with rare-earth ions (RE = Nd³⁺, Er³⁺, Yb³⁺ Tm³⁺ and Ho³⁺), were processed by hot uniaxial pressing aiming the investigation of their potentiality as near-infrared laser active media. Their structural, microstructural, electric and spectroscopic characterizations were performed. For 1.0 wt.% RE₂O₃ doping, a strong influence of the rare-earth type was verified in the PLZT ferroelectric and optical characteristics. It was also observed that the Nd³⁺ substitution for Pb²⁺/La³⁺ reduces the ferro-paraelectric phase transition temperature and favors the transparency of the ceramic bodies. Spectroscopic analysis indicates that PLZT:Nd³⁺ is a potential diode-pumped laser active media in the near infrared region, and with some improvements, PLZT:Er³⁺ and PLZT:Tm³⁺ might also become so.

Keywords: transparent ferroelectric ceramics, doped PLZT, rare-earth ions, spectroscopic properties, ceramic lasers.

INTRODUÇÃO

Ao longo das últimas quatro décadas, soluções sólidas de titanato zirconato de chumbo modificado com lantânio (PLZT) têm sido extensivamente investigadas, devido as excelentes propriedades elétricas e do grande interesse tecnológico que este sistema apresenta. Após a obtenção, por Haertling e Land [1], de corpos cerâmicos transparentes de PLZT na região de composições com transição de fase difusa, as propriedades fotorefrativas, fotocondutivas, fotovoltaicas, eletro-ópticas,

fotostriativas e de geração de segundo harmônico, entre outras, vieram a se somar às características dielétricas, ferroelétricas, piezoelétricas e eletrostriativas para os estudos fenomenológicos e de aplicações tecnológicas deste material.

O sistema (Pb,La)(Zr,Ti)O₃ possui estrutura perovskita do tipo ABO₃. Na representação ideal de simetria cúbica, o cátion maior A (no caso Pb²⁺ e La³⁺), se localiza nos vértices do cubo, enquanto o cátion menor B (Zr⁴⁺ e Ti⁴⁺), se localiza no centro da célula unitária, e os oxigênios nos centros das faces [2]. Os sítios A, B e O na estrutura perovskita apresentam, portanto, números de coordenação 12, 6 e 6, respectivamente. Usando o modelo de empacotamento geométrico e considerando todos

¹ Premiada no 48º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Curitiba – PR (2004)

os íons como esferas rígidas, o seguinte fator de tolerância foi proposto por Goldshmidt para estabilidade desta estrutura ternária [2]:

$$t = r_A + r_O \sqrt{2} (r_B + r_O) \quad (\text{A})$$

em que: r_A , r_B e r_O são os raios iônicos dos íons nos sítios A, B e do oxigênio, respectivamente. Assume-se que a estrutura perovskita é estável quando $t \approx 1$ [2].

As propriedades do sistema PLZT são sensíveis à razão Zr/Ti, assim como de elementos iso- e aliovalentes usados como dopantes substituintes [3]. O controle das propriedades físicas para diferentes aplicações práticas tem sido realizado através da adição de elementos como Mn, Al, W e Fe [4-7]. Embora a adição de outros íons terras raras (TR) trivalentes, além do lantânio, tenha sido testada para a melhoria das propriedades óticas do PLZT, só muito recentemente investigações mais detalhadas foram realizadas com o intuito de analisar as características espectroscópicas do PLZT como hospedeiro para estes íons, cujas emissões no infravermelho próximo e visível são de grande importância tecnológica [8-10].

O espectro de luminescência do PLZT não dopado, da região do visível ao infravermelho próximo, foi inicialmente estudado em 1977 [11]. Como este material apresenta uma banda de emissão larga em torno de 500 nm, atribuída a defeitos ou centros de impurezas, sugeriu-se que a aplicação das emissões dos íons terra raras na matriz hospedeira PLZT se limitaria à região do infravermelho próximo. Neste caso, uma perspectiva interessante e ainda não explorada, é utilizar cerâmicas transparentes de PLZT dopadas com íons terras raras como meio ativo para lasers. O desenvolvimento de lasers de cerâmicas, nos quais o íon ativo é um TR (frequentemente Nd^{3+}), têm despertando grande interesse na última década, devido às inúmeras vantagens que oferecem com relação aos lasers que utilizam monocristais como meios ativos [12-16]. Entre essas vantagens encontram-se o menor custo e a maior rapidez de obtenção e processamento, bem como a possibilidade de várias geometrias e tamanhos, o que viabiliza o emprego de cerâmicas na construção de lasers de alta potência, por exemplo. Além disso, as cerâmicas apresentam maiores resistências mecânica, térmica e química que são características desejáveis a meios ativos para lasers. Em termos de potências de saída, grandes avanços têm sido relatados para cerâmicas transparentes de YAG: Nd^{3+} [13,17], mas há um crescente interesse pela busca de novas composições.

Cerâmicas ferroelétricas transparentes de PLZT são interessantes candidatas à matriz hospedeira de íons laser ativos (como os TR), pois além de apresentarem características favoráveis a ação laser, suas propriedades elétricas tornam possível o desenvolvimento de dispositivos multifuncionais como, por exemplo, um laser em que o chaveamento da emissão seja feito no próprio meio ativo. Assim, no intuito de investigar a potencialidade desses novos materiais, neste trabalho realizou-se a preparação, por prensagem uniaxial a quente, de amostras transparentes de PLZT (com $\text{La}/\text{Zr}/\text{Ti}=9/65/35$) não dopadas e dopadas com os íons terras raras Nd^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} , Tm^{3+} ou Ho^{3+} . As amostras foram caracterizadas do

ponto de vista de suas propriedades estruturais, microestruturais, elétricas e espectroscópicas. Os resultados são apresentados e discutidos em termos das potencialidades tecnológicas deste novo e promissor sistema.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os precursores PbO (99,9%), ZrO_2 (99,9%), La_2O_3 (99,99%) e TiO_2 (99,9%) (Sigma Aldrich) foram pesados seguindo as proporções da fórmula estequiométrica $\text{Pb}_{0,91}\text{La}_{0,09}(\text{Zr}_{0,65}\text{Ti}_{0,35})_{0,9775}\text{O}_3$ (PLZT 9/65/35) em uma balança analítica (Microwa Swiss CH-9428) com 0,1 mg de precisão. Esta fórmula, que assume apenas vacâncias no sítio B da estrutura perovskita, como compensadoras do excesso de elétrons gerado pela incorporação de La^{3+} no sítio Pb^{2+} , segue a proposta de Haertling e Land [1] para a obtenção de cerâmicas transparentes de PLZT. Os óxidos foram colocados em potes de polietileno com água destilada e cilindros de zircônia para a mistura, que foi feita em um moinho de bolas de fabricação própria, a uma velocidade de rotação de 200 rpm durante 3 h. Posteriormente, as misturas foram secas em estufa a 100 °C. Os óxidos terras raras Nd_2O_3 , Er_2O_3 , Yb_2O_3 , Tm_2O_3 ou Ho_2O_3 de alta pureza (Sigma Aldrich com pelo menos 99,99 % de pureza), foram adicionados separadamente à matriz de PLZT não-reagida (antes da calcinação), em 1,0% em peso. Novamente, mistura e secagem foram feitas, seguindo-se o procedimento descrito acima. Os pós foram triturados em um almofariz de ágata, peneirados (60 mesh), e calcinados em cadinhos de alumina a 900 °C por 3 h. Após calcinação, os pós foram moídos com bolas de zircônia por 10 h, secos em estufa e novamente peneirados.

Para a conformação dos pós reagidos na forma de cilindros, adicionou-se 2% em peso do ligante PVB diluído em acetona. Após mistura manual, estes pós foram prensados uniaxialmente (95 MPa) e isostaticamente a frio (110 MPa). O ligante foi retirado por aquecimento a uma temperatura de 500 °C por 3 h. A densificação dos corpos cerâmicos foi realizada por prensagem uniaxial a quente (5 MPa) em uma prensa Thermal Technology Inc., a 1250 °C, por 3 h, em atmosfera de oxigênio (35 kPa). Estas condições de prensagem a quente foram escolhidas baseando-se nos resultados bem-sucedidos para o processamento do material sem dopante [18].

Análise de fases foram realizadas através da técnica de difração de raios X nos pós calcinados e nas amostras densificadas. Estas caracterizações foram feitas na temperatura ambiente em um difratômetro Rigaku Rotaflex modelo RU200B, na faixa 2θ entre 20° e 60°, utilizando-se a radiação CuK_α (1,5406 Å) e filtro de Ni. Os parâmetros de rede da fase perovskita de cada composição foram determinados através de um método de refinamento por mínimos quadrados descrito em [19]. Deste modo, pode-se determinar quais diferenças existem quanto à possível incorporação dos íons TR na rede do PLZT, bem como as influências destes elementos nas características estruturais dos compostos analisados.

Medidas de densidade por empuxo foram realizadas na temperatura ambiente utilizando um sistema Sartorius modelo YDK 01-OD, acoplado a uma balança Sartorius modelo BP

210D. A caracterização microestrutural foi realizada através das superfícies de fraturas das amostras, em um microscópio eletrônico de varredura JEOL modelo JSM 5800 LV.

Anteriormente às medidas dielétricas, ferroelétricas e óticas, os corpos cerâmicos foram cortados e polidos (SiC 800 e 1000). Para as medidas de transmitância na região do visível, e espectroscópicas (absorção e luminescência), foi feito polimento ótico adicional com pasta de diamante (1,0 e 0,5 μm). Para a caracterização elétrica, eletrodos de ouro foram depositados por "sputtering".

As caracterizações da componente real (ϵ_r') da permissividade elétrica relativa foram feitas, durante o resfriamento, a uma taxa de 2 K/min, em um impedâncímetro HP 4194A, conectado a um microcomputador. As curvas de histerese ferroelétrica (P vs. E) foram determinadas na temperatura ambiente a 1 Hz com um sistema baseado no circuito proposto por Sawyer-Tower [20, 21].

A transmissão ótica na região do infravermelho próximo ao visível foi medida em um espectrofotômetro Nicolet Magna IR 850 equipado com um detector de Si e divisor de feixes de KBr, e em um espectrofotômetro Perkin-Elmer Lambda 900. As medidas de absorção ótica foram feitas no mesmo espectrofotômetro Nicolet, porém equipado com detector de InGaAs e divisor de feixes de quartzo, ou no espectrofotômetro Perkin-Elmer. Os espectros de luminescência foram obtidos utilizando um laser de diodo em 808 nm ou um laser de Kr^+ em 650 nm. Os sinais foram filtrados por um monocromador simples (0,3 m), coletados por detectores de InGaAs (HTE-2642), ou de InAs (J12D) da EG&G, e amplificados por um lock-in.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Características estruturais e microestruturais

Verificou-se que a calcinação dos pós a 900 °C não foi suficiente para a obtenção de material monofásico para nenhuma das composições estudadas. Os perfis de difração de raios X dos pós calcinados para todas as composições (não apresentados aqui) mostraram que a formação de PLZT 9/65/35 passa pela reação sequencial de fases intermediárias isoestruturais, ou seja, todas PLZT com estrutura perovskita, porém com simetrias distintas (tetragonal rica em titânio, romboédrica/ortorrômbica rica em zircônio), antes que a fase final - perovskita com simetria indistinta da cúbica (ou pseudo-cúbica), seja formada. Estes resultados coincidem com aqueles observados anteriormente, como detalhado em [22], e são plausíveis de ocorrer devido à localização desta composição nas proximidades do contorno de fase morfotrópico [22]. Contudo, temperaturas de calcinação superiores provocam alta volatilização de PbO e diminuem drasticamente a área superficial das partículas, não sendo portanto recomendadas, como apresentado em [23].

Para o caso dos perfis de difração de raios X de amostras prensadas a quente, observou-se a formação completa da fase perovskita pseudo-cúbica do PLZT em todas as composições (Fig. 1), com algumas diferenças em relação a largura dos picos, principalmente em altos ângulos. Traços de fases secundárias

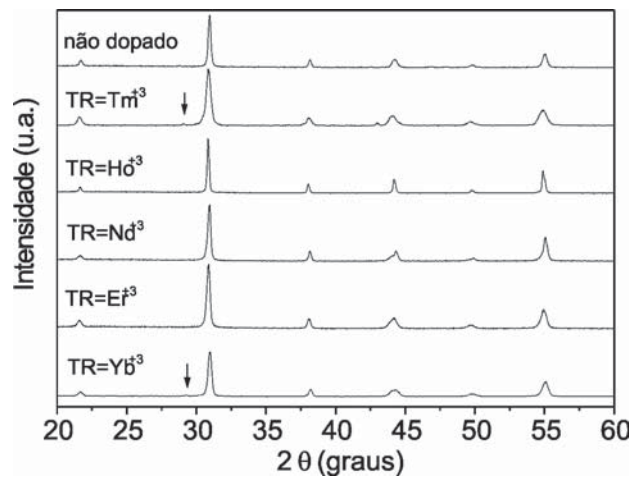


Figura 1: Perfis de difração de raio X, à temperatura ambiente, das cerâmicas de PLZT com 1,0% em peso de TR_2O_3 , prensadas a quente. As setas indicam picos de fases secundárias (ver texto para detalhes). [Figure 1: Room temperature X-ray diffraction patterns of PLZT + 1.0 wt.% RE_2O_3 hot-pressed ceramics. The arrows indicate peaks corresponding to secondary phases.]

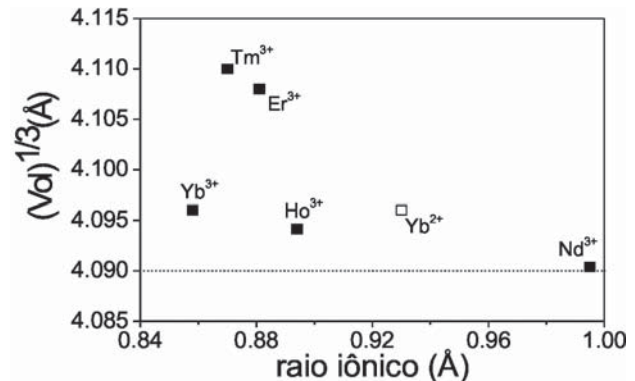


Figura 2: Parâmetros de rede obtidos a partir dos difratogramas de raios X apresentados na Figura 1 (considerando-se uma cela unitária de simetria cúbica), em função do raio iônico do íon terra rara, para as cerâmicas de PLZT com 1,0% em peso de TR_2O_3 ($\text{TR} = \text{Nd}^{3+}$, Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+}) prensadas a quente. A linha tracejada refere-se ao valor encontrado para o PLZT não dopado.

[Figure 2: Lattice parameters obtained from the X-ray diffraction patterns shown in Figure 1 (considering a unit cell with cubic symmetry), as a function of the rare earth ionic radius, for the hot-pressed PLZT + 1.0 wt.% RE_2O_3 ($\text{RE} = \text{Nd}^{3+}$, Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} and Yb^{3+}). The dashed line refers to the value found for undoped PLZT.]

(indicadas por setas na Fig. 1), as quais podem ser associadas aos óxidos terras-raras ou fases com estrutura pirocloro, são observados. Este último caso foi mais evidente para a dopagem com o óxido de itérbio, em que se pode atribuir aos picos extras a possível presença da fase $\text{LaYbTi}_2\text{O}_7$ [24] ou da fase $\text{Zr}_3\text{Yb}_4\text{O}_{12}$ [25]. Investigações mais detalhadas e métodos de refinamento como o de Rietveld, devem ser feitos para o esclarecimento destas questões.

Para fazer uma análise quantitativa de comparação entre

Tabela I - Raio iônico (segundo valência do íon), parâmetro de rede e densidade aparente das cerâmicas de PLZT com 1,0% em peso de TR₂O₃, prensadas a quente.

[Table I - Ionic radius (according to ion valence), lattice parameter and apparent density of hot-pressed PLZT + 1.0 wt% RE₂O₃ ceramics.]

Íon TR ³⁺	Raio iônico Å #[ref. 27]	Parâmetro de Rede (Å) *	Densidade Aparente(g/cm ³)&
Nd ³⁺	0,995	4,0904(2)	7,40(8)
Ho ³⁺	0,894	4,0942(4)	7,70(4)
Er ³⁺	0,881	4,1083(2)	7,76(1)
Tm ³⁺	0,870	4,1100(5)	7,62(8)
Yb ³⁺	0,858	4,0960(4)	7,78(3)
Yb ²⁺	0,930		

para coordenação 6.

*. & entre parênteses está representado o desvio padrão da última casa decimal.

as composições, considerou-se a simetria cúbica para a determinação dos parâmetros de rede das amostras prensadas a quente. Os resultados podem ser observados na Tabela I e na Fig. 2, onde o parâmetro de rede é dado em função do raio iônico do íon terra rara dopante. As valências 2+ e 3+ do itérbio foram levadas em consideração, e os respectivos raios iônicos foram indicados para a análise.

Pode-se observar que há uma dependência do parâmetro de rede em relação ao raio do íon TR. Duas conclusões podem ser inferidas dos resultados observados: (a) devido às diferenças nos parâmetros estruturais, há incorporação dos íons terras raras na rede do PLZT; e (b) em geral, quanto menor o raio iônico do TR, maior o volume da cela unitária. A aparente contradição desta última pode ser analisada do ponto de vista da posição ocupada pelo íon terra rara na rede cristalina do PLZT. A partir da análise do fator de tolerância, equação A, que define a estabilidade da estrutura perovskita ABO₃, e do refinamento estrutural de cerâmicas de PLZT dopado com diferentes lantanídeos, foi verificado [26] que a incorporação no sítio A é predominantemente dos elementos terras raras de maior raio iônico, enquanto que, os de menores raios iônicos,

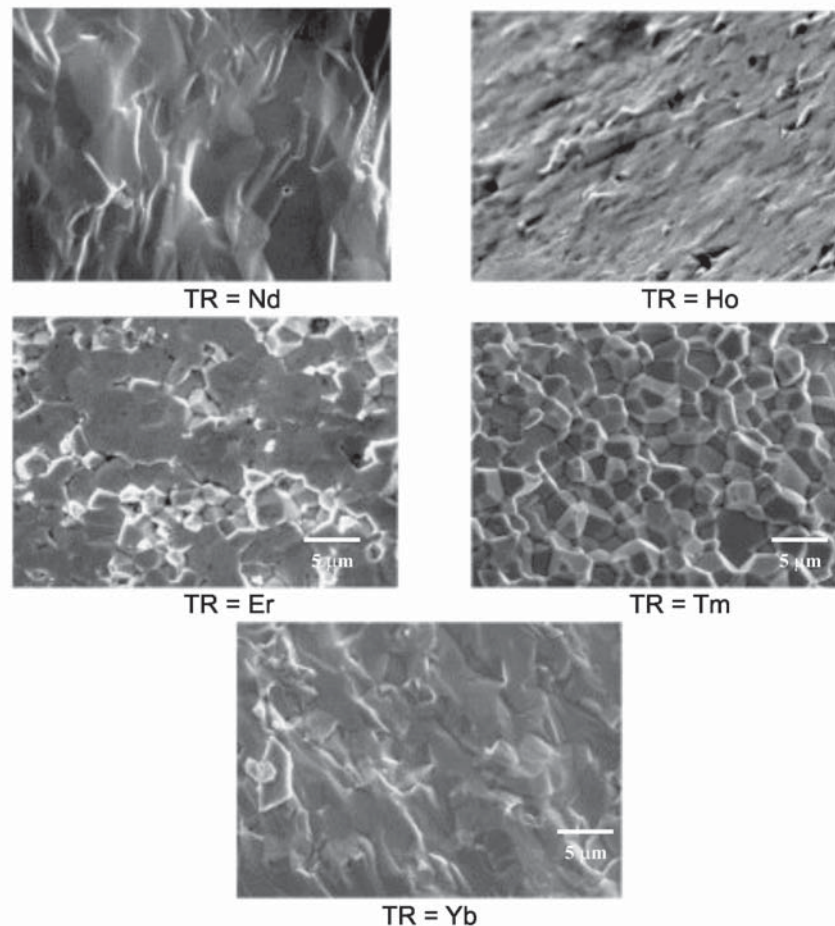


Figura 3: Micrografias de microscopia eletrônica de varredura das superfícies de fratura de cerâmicas de PLZT 9/65/35 com 1,0% em peso de TR₂O₃, prensadas uniaxialmente a quente.

[Figure 3: SEM fracture surface micrographs of uniaxially hot pressed PLZT9/65/35 + 1.0 wt.% RE₂O₃ ceramics.]



Figura 4: Fotografia de amostras de PLZT dopado com íons terras raras, prensadas uniaxialmente a quente.

[Figure 4: Photograph of uniaxially hot-pressed rare-earth ion-doped PLZT ceramics.]

ocupam o sítio B. Elementos com raios iônicos intermediários podem ocupar tanto os sítios A como os B. Embora não discutido pelos autores da ref. [26], pode-se entender melhor a influência no volume da cela unitária pela posição de ocupação do TR, a partir da análise do tipo de defeitos gerados em cada caso. Vacâncias nos sítios dos cátions maiores, os A, criadas preferencialmente pela saída de Pb^{2+} , são esperadas para a presença de um dopante doador (no caso, TR^{3+}) neste mesmo sítio, enquanto que vacâncias de oxigênio são esperadas para a substituição de B^{4+} por TR^{3+} (dopante aceitador). O primeiro caso, evidentemente, causa as distorções que mais reduzem o volume da cela unitária. Desta forma, poder-se-ia inferir porque o íon itérbio, por também assumir a valência $2+$ e assim poder ocupar os sítios A^{2+} , estaria distorcendo mais fracamente o volume da cela, do que no caso em que assumisse apenas o raio iônico menor de seu estado trivalente. Embora não considerado aqui, outros fatores tais como polarizabilidade e caráter da ligação são importantes para a estrutura cristalina e deverão ser avaliados futuramente. Vale ressaltar que as diferenças de concentrações molares, geradas pelo fato da dopagem ter sido feita em peso, são mínimas, não apresentando tendências específicas nos resultados apresentados.

As densidades aparentes das cerâmicas obtidas (Tabela I) mostram valores próximos ao esperado para a densidade ideal de PLZT 9/65/35 ($\sim 7,8 \text{ g/cm}^3$) [1], com exceção do material dopado com neodímio. No entanto, este último é o de maior transparência, apresentando microestrutura densa, homogênea e livre de poros, como pode ser confirmado pelas micrografias de fratura apresentadas na Fig. 3. A cerâmica PLZT com neodímio é a que apresenta um caráter de fratura claramente transgranular, possivelmente devido à ausência de fases segregadas nos contornos de grão, e também ao maior tamanho de grão. Segundo alguns autores [26], cerâmicas dopadas com íons terras raras de maior número atômico, tais como lantânio e neodímio, apresentam microestrutura com maiores grãos. O grau de translucidez alcançado nas amostras estudadas pode ser

avaliado qualitativamente pelas fotos apresentadas na Fig. 4.

Características elétricas

A Fig. 5 apresenta a parte real da permissividade elétrica relativa em função da temperatura, a 1 kHz, para as amostras de PLZT com 1% em peso de TR_2O_3 . Por meio da análise das curvas pode-se observar que o material apresenta transição de fase difusa e que, com exceção do PLZT dopado com neodímio, não ocorrem grandes mudanças quando os íons terras raras são adicionados ao PLZT. A Tabela II resume algumas das mais importantes características dielétricas destas amostras. Atribui-se que a incorporação dos dopantes terras raras com maior raio iônico (Nd^{3+} , Er^{3+} e Ho^{3+}) na rede do PLZT seja o fator responsável pela diminuição da temperatura de máximo da permissividade elétrica ($T_{Máx}$), quando comparadas com o PLZT não dopado. Já os íons Tm^{3+} e Yb^{3+} (ou Yb^{2+}) causaram uma elevação dos valores de $T_{Máx}$ quando comparados com a amostra não dopada. Quanto aos valores da permissividade elétrica relativa, é interessante ressaltar que praticamente a mesma relação pode ser inferida, salvo o caso da amostra dopada com érbio (Er_2O_3), que apresenta temperatura de transição de fase inferior a do PLZT não dopado, mas permissividade elétrica na temperatura de máximo (ϵ'_{max}) maior.

De acordo com os estudos realizados em cerâmicas de PLZT 9/64/34 [26], o incremento do número atômico (ou a redução do raio iônico) do dopante utilizado causa um aumento na temperatura de transição e um aumento de ϵ'_{max} . Esse fato também foi observado, de um modo geral, para a dopagem de PLZT com os óxidos de terras raras aqui analisados (ver Fig. 6, que traz a dependência de $T_{Máx}$ com o raio iônico do íon TR). Isto pode ser justificado pelas distorções criadas

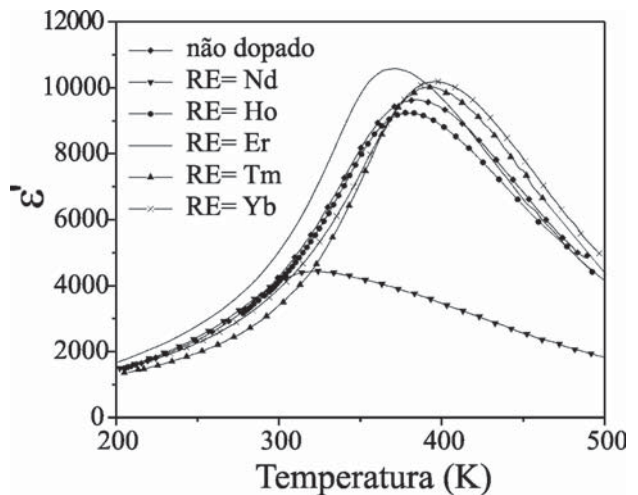


Figura 5: Parte real da permissividade elétrica relativa em função da temperatura, em 1 kHz, para as cerâmicas de PLZT com 1,0% em peso TR_2O_3 , prensadas a quente.

[Figure 5: Real part of relative electrical permittivity as a function of temperature, at 1 kHz, for hot pressed PLZT + 1.0 wt.% RE_2O_3 ceramics.]

Tabela II - Propriedades dielétricas (a 1 kHz) das cerâmicas de PLZT com 1,0% peso TR_2O_3 , prensadas a quente. $T_{Máx}$ é a temperatura de máxima permissividade elétrica, ϵ_r' , a permissividade elétrica relativa e, $tg\delta$ é a perda dielétrica ($=\epsilon_r''/\epsilon_r'$).
 [Table II - Dielectric characteristics (at 1kHz) of hot-pressed PLZT + 1.0 wt% TR_2O_3 ceramics. $T_{Máx}$ is the temperature of maximum electrical permittivity, ϵ_r' , is the relative electrical permittivity and, $tg\delta$, is the dielectric loss ($=\epsilon_r''/\epsilon_r'$).]

PLZT + 1,0% peso TR_2O_3	$T_{Máx}$ (°C)	ϵ_r' máx.	$tg\delta$ máx.	ϵ_r' (20°C)	$tg\delta$ (20°C)
TR = Nd	49	4404	0,053	3933	0,056
TR = Ho	104	9240	0,033	3809	0,044
TR = Er	96	10552	0,045	4616	0,061
TR = Tm	121	10028	0,052	3156	0,044
TR = Yb	121	10175	0,037	3592	0,052
não dopado	111	9645	0,037	3933	0,060

estruturalmente e acompanhadas, como discutido anteriormente, pelo aumento do volume da célula unitária com a diminuição do raio iônico do íon TR. A diferença entre os valores de permissividade elétrica para diferentes dopantes (Tabela II) também pode ser explicada segundo a possível substituição dos íons em diferentes sítios da célula unitária do PLZT.

As amostras dopadas com óxido de itérbio devem ser destacadas pela possibilidade do íon itérbio assumir duas valências distintas, Yb^{2+} e Yb^{3+} , e, por conseguinte, dois raios iônicos distintos, como já discutido anteriormente. Os dois estados de valência, assim como no caso dos parâmetros de rede em função do raio iônico (Fig. 2), foram incluídos na

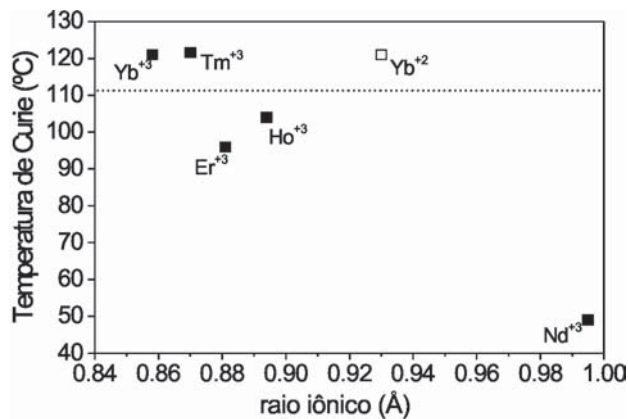


Figura 6: Temperatura de máxima permissividade elétrica em função do raio iônico dos elementos terras raras (TR), a 1 kHz, para cerâmicas de PLZT 9/65/35 com 1,0% peso de TR_2O_3 , prensadas a quente. A linha tracejada destaca o valor da temperatura de transição para o PLZT 9/65/35 puro.

[Figure 6: Temperature of maximum electrical permittivity as a function of rare earth ionic radii at 1 kHz, for hot pressed PLZT 9/65/35 + 1.0 wt% RE_2O_3 ceramics. The dashed line highlights the value of transition temperature for undoped PLZT 9/65/35.]

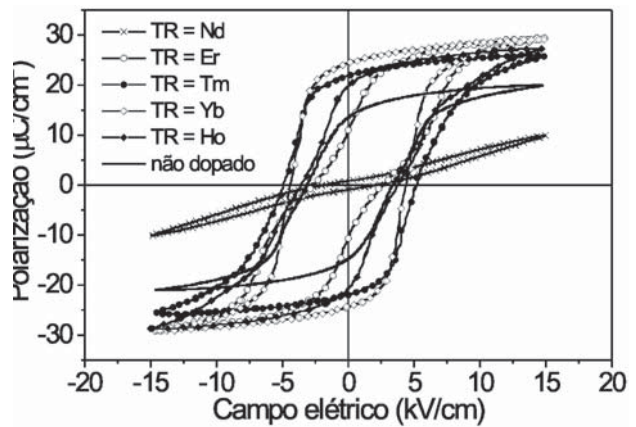


Figura 7: Curvas de histerese ferroelétrica para cerâmicas de PLZT 9/65/35 + 1,0% em peso de TR_2O_3 . Medidas feitas na temperatura ambiente, em 1 Hz.

[Figure 7: Ferroelectric hysteresis loops of PLZT 9/65/35 + 1.0 wt% RE_2O_3 ceramics. Measurements performed at room temperature, at 1 Hz.]

Fig. 6, para a dependência de $T_{Máx}$. Uma forma de se analisar a presença de itérbio bi- e trivalente na rede do PLZT, é a de considerar o valor encontrado de $T_{Máx}$ como sendo uma média entre um valor maior para o caso do Yb^{2+} e um valor menor para o caso do Yb^{3+} (desde que assumamos a proposta [26] do aumento de $T_{Máx}$ com a diminuição do raio iônico). Como a prensagem a quente foi realizada em atmosfera oxidante, pode-se acreditar que a concentração do itérbio divalente é menor do que a do trivalente, explicando o valor de $T_{Máx}$ obtido é elevado, pois o efeito da incorporação do íon de raio iônico menor (o de valência trivalente) seria predominante.

O ciclo de polarização versus campo elétrico, P vs. E, ou histerese ferroelétrica, para cada composição está representado na Fig. 7. Percebe-se uma clara alteração do comportamento das curvas de histerese em função do íon adicionado. De forma

análoga à $T_{\text{Máx}}$ e ϵ_r' , observou-se mudanças sistemáticas tanto da polarização remanescente (observada quando o campo elétrico se anula) quanto no campo coercitivo (aquele em que há inversão da polarização) em relação ao raio do íon adicionado ao PLZT. A tendência geral da dopagem foi aumentar tanto o campo coercitivo quanto a polarização com o número atômico (ou redução do raio iônico) do íon terra rara. As mudanças do caráter ferroelétrico das amostras deram-se, possivelmente, a uma variação estrutural da rede, que gradativamente passa de centro-simétrica (caso do PLZT dopado com Nd^{3+}) para não centro-simétrica (caso das outras composições), com a incorporação de íons com raios iônicos menores. Porém, este resultado não é claramente percebido pelos perfis de difração de raio X (pelo menos em varreduras contínuas, como as da Fig. 1).

Características espectroscópicas - PLZT dopado com Nd^{3+} ou Er^{3+} ou Tm^{3+}

A Fig. 8 mostra a curva de transmitância de uma amostra não dopada de PLZT 9/65/35, com 1,2 mm de espessura, na região do visível e do infravermelho próximo. Os dados revelam um valor máximo de transmitância da matriz hospedeira em torno de 70% em toda região, que se estende de aproximadamente 400 a 7000 nm. Outra característica interessante dos espectros é a ausência de significativa banda de absorção de grupos OH⁻ da água em torno de 1800 e 2800 nm, como é freqüentemente observado em outras matrizes. Estas são regiões de interesse para a construção de lasers de Er^{3+} e Tm^{3+} com aplicações em odontologia e medicina (cirurgia plástica, oftalmologia). Além disso, a extensa janela de transmissão óptica do PLZT também motiva o estudo das emissões do Nd^{3+} em torno de 1060 nm, com inúmeras aplicações industriais, odontológicas e acadêmicas, e em 1342 nm, uma região de interesse em telecomunicações, tanto quanto a emissão do Er^{3+} em 1550 nm, que corresponde à região de

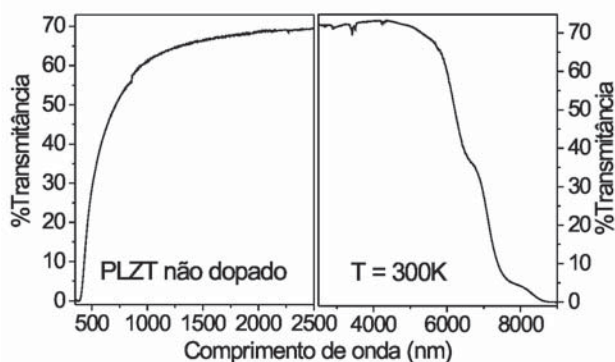


Figura 8: Espectros de transmissão óptica da cerâmica PLZT 9/65/35 não dopada, na temperatura ambiente, na região espectral do visível ao infravermelho próximo. A espessura da amostra é de 1,2 mm.

[Figure 8: Room temperature optical transmission spectra of undoped PLZT 9/65/35 ceramic, in the visible to near infrared spectral region. Sample thickness is 1.2 mm.]

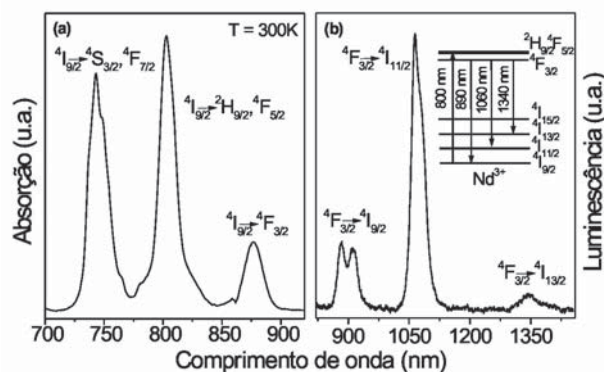


Figura 9: Espectros de absorção óptica (a) e luminescência (b) de PLZT 9/65/35 com 1,0% em peso de Nd_2O_3 obtidos na temperatura ambiente. O espectro de luminescência (b) foi obtido com excitação em 808 nm e as transições correspondentes às emissões são indicadas no diagrama parcial de níveis de energia.

[Figure 9: Room temperature optical absorption (a) and luminescence (b) spectra of PLZT 9/65/35 + 1.0 wt% Nd_2O_3 . The luminescence spectrum (b) was obtained with excitation at 808 nm and the transitions corresponding to the observed emissions are shown in the inset partial energy levels diagram.]

mais baixa atenuação de fibras ópticas de sílica.

Os espectros de transmitância também foram obtidos para amostras dopadas (não apresentados aqui). Para o caso das cerâmicas transparentes de PLZT: Nd^{3+} , observa-se que em regiões onde o íon não absorve, os valores de transmitância são próximos aos obtidos para o PLZT não dopado, com ligeiro deslocamento da borda de absorção no ultravioleta para maiores comprimentos de onda. Isto é mais um indicativo da ótima qualidade óptica com que esse material é obtido. No entanto, para amostras dopadas com outros íons TR³⁺, os valores de transmitância são bem inferiores, em toda a região do visível ao infravermelho próximo. Assim, as demais características espectroscópicas foram analisadas apenas para amostras dopadas com razoável grau de translucidez, isto é, aquelas dopadas com Er^{3+} , Tm^{3+} e Nd^{3+} .

Os espectros de espalhamento Raman (não apresentados), de amostras não dopadas de PLZT 9/65/35, indicam que a máxima energia de fônons é de 750 cm^{-1} como anteriormente verificado [28]. Este valor é da ordem daqueles de vidros teluretos e de outros cristais laser comerciais eficientes como o YAG: Nd^{3+} (850 cm^{-1}). Baseando-se neste fato, espera-se que as perdas por decaimentos não radiativos sejam pequenas no PLZT, desde que os acoplamentos elétron-fônon não sejam muito mais significativos nos sistemas PLZT:TR³⁺.

Os espectros de absorção e de luminescência do PLZT 9/65/35 + 1,0% em peso de Nd_2O_3 , determinados à temperatura ambiente, são apresentados nas Figs. 9 (a) e (b), respectivamente. Ambos espectros apresentam as bandas típicas do íon Nd^{3+} entre 600 nm e 1450 nm, correspondentes às transições indicadas. No detalhe da Fig. 9(b), destaca-se o diagrama parcial de níveis de energia do íon, indicando as transições a partir do nível laser $4F_{3/2}$ para os níveis $4I_{9/2}$ (890 nm), $4I_{11/2}$ (1064 nm) e $4I_{13/2}$ (1342 nm). A transição para o

nível $^4I_{15/2}$ não é observada por estar fora da faixa espectral medida. O espectro de luminescência em (b) foi obtido por excitação em 808 nm, dos níveis $^2H_{9/2}$ e $^4F_{5/2}$, cujos coeficientes de absorção são pelo menos três vezes maiores do que no $^4F_{3/2}$, como se pode observar no espectro em (a).

As propriedades radiativas do sistema PLZT:Nd³⁺ (probabilidades de transição, razões de ramificação, tempo de vida do nível emissor $^4F_{3/2}$, etc), também foram avaliadas utilizando-se a estabelecida teoria de Judd Ofelt [29,30]. Os resultados desse estudo, bem como uma discussão detalhada, podem ser encontrados na ref. [31]. A partir do cálculo do tempo de vida radiativo do nível $^4F_{3/2}$ (165 μ s), e do valor experimental determinado para esse parâmetro (144 μ s), foi possível estimar a eficiência quântica $\eta = \tau_{exp}/\tau_{rad}$ da emissão laser em 1064 nm (transição $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$). O valor de $\eta = 87\%$, comparável aos de eficientes meios laser ativos, indica que a probabilidade de decaimentos não radiativos (via fônons) não compromete a emissão laser, portanto é uma forte evidência da potencialidade do PLZT:Nd³⁺.

As Figuras 10 (a) e (b) apresentam os espectros de absorção e luminescência do PLZT 9/65/35 + 1,0% em peso de Er₂O₃ medidos a temperatura ambiente. Novamente, observa-se a presença das bandas típicas do íon Er³⁺ em ambos espectros, em que as transições estão indicadas. De acordo com o diagrama parcial de níveis de energia em (b), excitando-se a amostra com luz de comprimento de onda 808 nm observam-se emissões em 980 nm ($^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) e 1550 nm ($^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) como já observado por Murakami e colaboradores [8]. Além disso, devido ao método utilizado para a preparação das cerâmicas desfavorecer a presença de grupos hidroxila na rede do PLZT, também é possível observar intensa emissão em 2800 nm ($^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$) como apresentado no detalhe da Figura 10 (b).

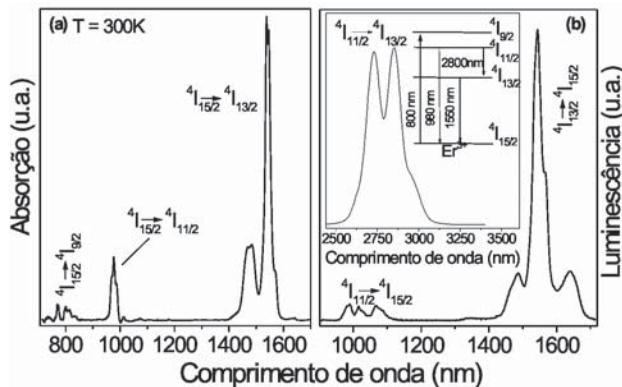


Figura 10: Espectros de absorção óptica (a) e luminescência (b) de PLZT 9/65/35 com 1,0% em peso de Er₂O₃ obtidos na temperatura ambiente. Os espectros de luminescência (b) foram obtidos com excitação em 808 nm e as transições correspondentes às emissões são indicadas no diagrama parcial de níveis de energia.

[Figure 10: Room temperature optical absorption (a) and luminescence (b) spectra of PLZT 9/65/35 + 1.0 wt% Er₂O₃. The luminescence spectra (b) were obtained with excitation at 808 nm and the transitions corresponding to the observed emissions are shown in the inset partial energy levels diagram.]

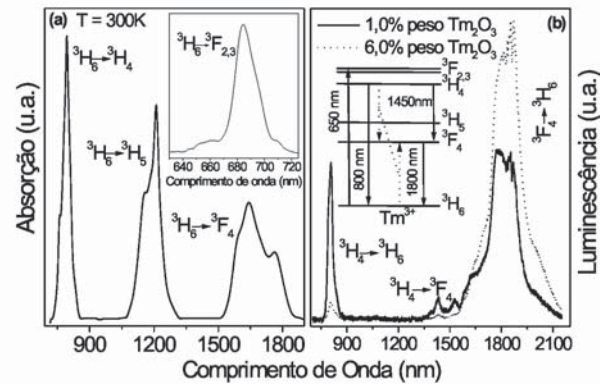


Figura 11: Espectros de absorção óptica (a), e de luminescência (b) de PLZT 9/65/35 com 1,0% em peso de Tm₂O₃, obtidos na temperatura ambiente. Em (b) o espectro de linha pontilhada corresponde a uma amostra dopada com 6,0% em peso de Tm₂O₃. Os espectros de luminescência foram obtidos com excitação em 650 nm e as transições são indicadas no diagrama parcial de níveis de energia.

[Figure 11: Room temperature absorption (a) and luminescence (b) spectra of PLZT 9/65/35 + 1.0 wt% Tm₂O₃. The dotted line (b) corresponds to a 6.0 wt% Tm₂O₃ doped sample. The luminescence spectra were obtained with excitation at 650 nm and the transitions are shown in the inset partial energy levels diagram.]

Vale ressaltar que a escolha por excitar a amostra no comprimento de onda de 808 nm ($^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$), como para o PLZT:Nd³⁺, foi baseada em mera conveniência experimental, pois é preferível que a excitação seja feita na banda de absorção em torno de 980 nm ($^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$), com maiores coeficientes de absorção (Fig. 10 (a)). Atualmente, lasers de diodo em ambos estes comprimentos de onda, podem ser adquiridos com baixo custo e alta potência, portanto esta é uma grande vantagem de lasers de estado sólido baseados nos íons terras raras aqui abordados.

Cálculos de Judd Ofelt [29,30] também foram realizados para o PLZT:Er³⁺ [31]. Os tempos de vida radiativos calculados para os níveis emissores $^4I_{11/2}$ e $^4I_{13/2}$ são respectivamente 280 μ s e 5,5 ms. As eficiências quânticas η , estimadas para as emissões em 1550 nm e 2800 nm são de 94 e 9% respectivamente. Embora este último valor pareça muito pequeno para indicar a possibilidade de ação laser em 2800 nm, esta é uma característica inerente ao íon, pois a proximidade em energia do nível $^4I_{11/2}$ com o nível $^4I_{13/2}$ (~5500 cm⁻¹) favorece o decaimento não radiativo. Assim a eficiência é baixa, mas a emissão laser não é impedida.

Investigações similares também foram feitas em cerâmicas de PLZT 9/65/35 + 1,0% em peso de Tm₂O₃. Os espectros de absorção e de luminescência, contendo as bandas típicas do Tm³⁺ estão nas Fig.s 11 (a) e (b), respectivamente. Na Fig. 11 (b), o espectro de luminescência de uma amostra opaca dopada com 6,0% em peso Tm₂O₃ (linha pontilhada), também é apresentado, para efeito de comparação com aquele da amostra dopada com 1,0%. Nota-se que, para a maior concentração de Tm³⁺, há um aumento em intensidade da emissão em 1800 nm ($^3F_4 \rightarrow ^3H_6$), em detrimento a intensidade da emissão em 800 nm ($^3H_4 \rightarrow ^3H_6$). Este é um fato interessante em sistemas

dopados com Tm^{3+} , atribuído a ativação de um processo de transferência de energia entre os íons. O processo em questão e a variação em intensidades das bandas podem ser compreendidos com base nas linhas tracejadas do diagrama parcial de níveis de energia no detalhe da Fig. 11 (b). Neste caso, a medida em que o nível ${}^3\text{H}_4$ é deexcitado, de forma não radiativa, o nível ${}^3\text{F}_4$, de onde parte a emissão laser em 1800 nm, é eficientemente excitado. Como consequência, há um decréscimo em intensidades das emissões a partir do nível ${}^3\text{H}_4$, e aumento da intensidade da emissão a partir do nível ${}^3\text{F}_4$. Como os processos de transferência de energia dependem da proximidade entre os íons envolvidos, um estudo da melhor concentração e o aprimoramento da qualidade óptica de amostras de PLZT com maiores concentrações que 1,0% em peso de Tm_2O_3 ainda se faz necessário.

A partir dos cálculos de Judd [29] e de Ofelt [30], verificou-se que $\eta = 96\%$ para a transição laser (${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$), indicando que o PLZT: Tm^{3+} poderá também se tornar um candidato interessante como meio ativo para laser, a exemplo da cerâmicas dopadas com Nd^{3+} e Er^{3+} . O tempo de vida radiativo determinado experimentalmente para o nível ${}^3\text{F}_4$ é 142 μs . Embora os espectros de luminescência tenham sido obtidos com excitação em 650 nm, em que lasers de diodo comerciais também estão disponíveis, a excitação em 808 nm com diodos de alta potência é desejável, como no caso do PLZT: Nd^{3+} , para aumentar a eficiência de bombeamento.

CONCLUSÕES

Cerâmicas de PLZT 9/65/35 dopadas com óxidos terras raras (TR = Nd, Er, Yb, Tm ou Ho) foram prensadas uniaxialmente a quente e caracterizadas segundo as suas propriedades estruturais, microestruturais, elétricas e espectroscópicas. As análises foram realizadas em corpos cerâmicos com composições contendo 1,0% em peso do TR_2O_3 . A incorporação do elemento TR na rede cristalina do PLZT depende fortemente do seu raio iônico. O limite de solubilidade das terras raras no PLZT decresce (para dopagens menores que 1,0% em peso) com a redução do raio iônico do dopante. Para os menores raios iônicos, a estabilidade da estrutura perovskita é prejudicada e uma fase, com estrutura pirocloro, precipita-se nos contornos dos grãos da matriz PLZT. Identificam-se, também, efeitos interessantes nas propriedades dielétricas e ferroelétricas do PLZT dopado quanto ao raio iônico da terra-rara utilizada: em geral, quanto maior o raio iônico, menos intenso é o caráter ferroelétrico do material, isto é, a polarização remanescente, o campo coercitivo e a temperatura de transição diminuem com o aumento do raio iônico do TR. Este conjunto de resultados permite entender porque o material dopado com Nd^{3+} (maior raio iônico entre os íons analisados), apresenta a maior transmitância ótica em relação às outras composições dopadas. As caracterizações por técnicas de espectroscopia óptica, bem como através de cálculos de propriedades radiativas para as amostras de PLZT que apresentam maior transparência (aquelas dopadas com Nd^{3+} , Er^{3+} e Tm^{3+}), indicam que estas combinações íon-matriz,

e especialmente o PLZT: Nd^{3+} , poderão resultar em candidatos interessantes para a construção de lasers de cerâmica com emissões na região do infravermelho próximo.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPESP, CAPES e CNPq pelo apoio financeiro. Também agradecem à Profa. Yvonne P. Mascarenhas pela utilização dos serviços do Laboratório de Difração de Raio X, no IFSC-USP-S. Carlos, e ao Sr. Francisco José Picon (do Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas, DF, UFSCar) pelo inestimável apoio técnico.

REFERÊNCIAS

- [1] G. H. Haertling, C. E. Land, *J. Am. Ceram. Soc.* **54** (1971) 1.
- [2] A. S. Bhalla, R. Guo, R. Roy, *Mater. Res. Innov.* **4** (2000) 3.
- [3] L. M. Levinson, Ed. - "Electronic Ceramics", Marcel Dekker, New York (1988).
- [4] L. Zhou, P. M. Vilarinho, J. L. Baptista, *Mater. Res. Bull.* **31** (1996) 699.
- [5] E. R. Nielsen, E. Ringgaard, M. Kosec, *J. Eur. Ceram. Soc.* **22** (2002) 1847.
- [6] M. R. Winter, S. M. Pilgrim, M. Lejeune, *J. Am. Ceram. Soc.* **84** (2001) 314.
- [7] W. Z. Zhu, M. Yan, A. L. Kholkin, P. Q. Mantas, J. L. Baptista, *J. Eur. Ceram. Soc.* **22** (2002) 375.
- [8] S. Murakami, M. Herren, M. Morita, S. Ohkubo, T. Suzuki, *J. Lumin.* **66-67** (1996) 294.
- [9] C. T. Lin, H. Y. Lee, H. C. Bitting Jr., R. A. Lipeles, M. B. Tueling, M. S. Leung, *Chem. Phys. Lett.* **174** (1990) 269.
- [10] J. Ballato, R. Esmacher, R. Schwartz, M. Dejneka, *J. Lumin.* **86** (2000) 101.
- [11] A. A. Sprogis, *Izv. Akd Nauk SSSR Ser. Fiz.* **41** (1977) 631.
- [12] M. Mortier, D. Vivien, *Ann. Chim. Sci. Mat.* **28** (2003) 21.
- [13] V. Lupei, A. Lupei, N. Pavel, T. Taira, A. Ikesue, *Appl. Phys. B* **73** (2001) 757.
- [14] A. Ikesue, T. Kinoshita, K. Kamata, K. Yoshida, *J. Am. Ceram. Soc.* **78** (1995) 1033.
- [15] J. Lu, J. Lu, T. Murai, K. Takaichi, T. Uematsu, K. Ueda, H. Yagi, T. Yanagitani, A. A. Kaminskii, *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** (2001) L1277.
- [16] J. Lu, K. Takaichi, T. Uematsu, A. Shirakawa, M. Musha, K. Ueda, H. Yagi, T. Yanagitani, A. A. Kaminskii, *Appl. Phys. Lett.* **81** (2002) 4324.
- [17] A. Ikesue, *Opt. Mater.* **19** (2002) 183.
- [18] I. A. Santos, C. Endo, A. L. Zanin, M. H. Lente, J. A. Eiras, D. Garcia, *Mater. Res.* **4** (2001) 1.
- [19] J. M. V. Pinheiro, J.M.V. et al., *Anais da 37ª Reunião Anual da SBPC, Belo Horizonte-MG* (1985).
- [20] C. B. Sawyer and C. H. Tower, *Phys. Rev.* **35** (1930) 269.
- [21] M. H. Lente, J. A. Eiras, *J. Appl. Phys.* **89** (2001) 5093.
- [22] G. H. Haertling, *J. Am. Ceram. Soc.* **82** (1999) 797.
- [23] D. Garcia, Tese de Doutorado, IFQSC-USP, S. Carlos

- (1995).
- [24] JCPDS-ICDD database, File 36-0361, programa PCPDFWin, versão 1.30,1997.
- [25] JCPDS-ICDD database, File 43-0544, programa PCPDFWin, versão 1.30,1997.
- [26] H.-B. Park, C. Y. Park, Y.-S. Hong, K. Kim, S.-J. Kim, J. Am. Ceram. Soc. **82** (1999) 94.
- [27] Handbook of Chemistry and Physics (CRC), 68th Ed., 1987-1988.
- [28] M. El Marssi, R. Farhi, D. Viehland, J. Appl. Phys. **81** (1997) 355.
- [29] B. R. Judd, Phys. Rev. **127** (1962) 750.
- [30] G. S. Ofelt, J. Chem. Phys. **37** (1962) 511.
- [31] A. S. S. de Camargo, L. A. O. Nunes, I. A. Santos, D. Garcia, J. A. Eiras, J. Appl. Phys. **97** (2004) 1935. (Rec. 22/09/04, Ac. 30/10/04)