Thiago Branquinho de Queiroz

Caracterizações estruturais e espectroscópicas
de cerâmicas ferroelétricas de PLZT dopadas
com íons terras raras trivalentes

Dissertação apresentada ao Programa de Pós
Graduação em Física do Instituto de Física de
São Carlos, da Universidade de São Paulo,
para obtenção do título de mestre em Ciências.

Área de concentração: Física Básica
Orientadora: Profa. Dra. Andrea
Simone Stucchi de Camargo

São Carlos
2009

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Informação IFSC/USP

Queiroz, Thiago Branquinho de

Caracterizações estruturais espectroscópicas de cerâmicas ferroelétricas de PLZT dopadas com íons terras raras trivalentes./Thiago Branquinho de Queiroz; orientadora Andrea Simone Stucchi de Camargo-- São Carlos, 2009.

104p.

Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Física - Área de concentração: Física Básica) – Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo.

1. Cerâmicas transparentes. 2 .Íons de terras raras. 3. RMN de estado sólido. 4. Meios ativos para lasers. I. Título.

IFSC UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO
Instituto de Física de São Carlos

Caixa Postal 369
13560-970 São Carlos, SP
Av. Trabalhador São-carlense, 400
13566-590 - São Carlos, SP

Fone/Fax: (16) 3373. 9777
www.ifsc.usp.br
svposgrad@ifsc.usp.br

FOLHA DE APROVAÇÃO

Thiago Branquinho de Queiroz

Dissertação apresentada ao Instituto de Física
de São Carlos da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Mestre em Ciências.
Área de Concentração: Física Básica.

Aprovado em: 06/03/2009

Comissão Julgadora

Profa. Dra. Andréa Simone Stucchi de Camargo Alvarez Bernardes

Instituição: IFSC/USP

Assinatura

Profa. Dra. Ana Cândida Martins Rodrigues

Instituição: UFSCar

Assinatura

Prof. Dr. Said Rahnamaye Rabbani

Instituição: IF/USP

Assinatura

AGRADECIMENTOS

A profa. Dra. Andrea Simone Stucchi de Camargo pela proposta do projeto realizado, orientação e esforços em conseguir os fundos para realização deste trabalho.

Aos coorientadores deste projeto, prof. Dr. Hellmut Eckert da Westfälische Wilhelms-Universität Münster, Alemanha e a profa. Dra. Dulcinei Garcia da Universidade Federal de São Carlos, fundamentais nas discussões e na utilização dos seus respectivos laboratórios.

Aos alunos de doutorado Ériton Botero e Daniel Mohr que me ensinaram as técnicas utilizadas no trabalho com incomum prestatividade.

Aos pesquisadores Prof. Dr. José Fabian Schneider do IFSC-USP e o Prof. Dr. Younes Messadeq do Instituto de Química da Unesp de Araraquara, pelas oportunas discussões.

As instituições que financiaram este trabalho: CNPQ, FAPESP, IFSC-USP, GCFerr-UFSCar e Westfälische Wilhelms-Universität Münster, sendo o último através do prof. Dr. Hellmut Eckert.

Aos grupos de excelente ambiente científico que tive o prazer de desenvolver o trabalho: GCFerr, Ak. Eckert e o grupo do Prof. Dr. Rainer Pöttgen da Westfälische Wilhelms-Universität Münster, Alemanha.

Aos meus familiares, amigos e namorada, pelo apoio incondicional.

RESUMO

QUEIROZ, T. B. **Caracterizações estruturais e espectroscópicas de cerâmicas ferroelétricas de PLZT dopadas com íons terras raras trivalentes.** 2009. 104 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

Recentemente, grande interesse tem sido demonstrado por cerâmicas transparentes dopadas com íons terras raras trivalentes, como meios ativos para lasers na região espectral do infravermelho próximo. Em particular, cerâmicas dopadas com altas concentrações de Nd^{3+} e Yb^{3+} são muito estudadas pela possibilidade de gerar emissão laser de alta potência em torno de 1,0 μm . Embora a cerâmica transparente de titanato zirconato de chumbo e lantânio (PLZT), com composição $\text{La}/\text{Zr}/\text{Ti} = 9/65/35$, seja originalmente reconhecida por suas propriedades ferroelétricas e eletro-ópticas, a mesma também apresenta características interessantes como matriz hospedeira de íons opticamente ativos. Recentemente, de Camargo et al. realizaram vários estudos espectroscópicos que comprovam a potencialidade laser de amostras dopadas com Yb^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} e em especial Nd^{3+} . Apesar de a cerâmica PLZT:Nd ser a mais promissora, se comparada a líder de mercado YAG:Nd (sistema ítrio-alumínio garnet dopado com neodímio), ainda não foi possível obter ação laser da primeira, devido à presença de fases espúrias (imperceptíveis a olho nu), que comprometem a qualidade óptica do material, especialmente para concentrações de dopagem maiores que 1,0% peso de Nd_2O_3 . Uma vez que a qualidade estrutural tem implicação direta na qualidade óptica/espectroscópica de materiais ópticos, faz-se necessário estender os estudos visando otimizar a obtenção de amostras transparentes com mais altos níveis de dopagem. Neste trabalho apresenta-se um método alternativo para a dopagem da matriz PLZT com os íons $\text{TR} = \text{Nd}^{3+}$ e Yb^{3+} , e utiliza-se de várias técnicas (DR-X, DTA-TG, FT-IR, Raman, RMN e Luminescência), para caracterizar os compostos precursores e/ou produtos. O novo método baseia-se na obtenção prévia de óxidos precursores dopados, seguida da utilização destes para o preparo das cerâmicas PLZT:TR. As caracterizações foram conduzidas em função da concentração de dopantes (0,1 – 4,0% peso TR_2O_3), comparativamente ao método de dopagem convencional utilizado nos trabalhos anteriores. A espectroscopia de ressonância magnética nuclear em sólidos em ^{207}Pb , mostrou-se uma ferramenta bastante útil na elucidação de questões estruturais desses sistemas tão complexos. Como os íons paramagnéticos Nd^{3+} e Yb^{3+} não podem ser diretamente acessados por RMN, a estratégia para caracterizar suas distribuições espaciais foi investigar suas respectivas mímicas diamagnéticas Y^{3+} e Sc^{3+} (núcleos ^{45}Sc e ^{89}Y). Resultados de DR-X apresentam menor formação de fase secundária nas amostras preparadas via método alternativo, sendo identificado as fases secundárias como $(\text{La,Nd})_2(\text{Zr,Ti})_2\text{O}_7$ (estrutura do tipo pirocloro), ZrO_2 em fase parcialmente monoclinica e cúbica e ZrO_2 em fase cúbica, das amostras dopadas com Nd^{3+} , Y^{3+} e Yb^{3+} , respectivamente. De acordo com os resultados de DR-X, experimentos de RMN permitiram melhor avaliação quanto a inserção do íon dopante a medida que há formação de fase secundária e mostraram que a inserção dos íons dopantes é homogênea, bem como resultados de luminescência, com o limite de solubilidade do íon dopante sempre menor do que o necessário para que seja observado supressão da luminescência dos íons emissores.

Palavras-chave: Cerâmicas transparentes de PLZT; íons de terras raras; RMN de estado sólido, meios ativos para lasers

ABSTRACT

QUEIROZ, T. B. **Structural and spectroscopy characterization of rare-earth doped PLZT ferroelectric ceramics.** 2009. 104 p. Dissertation (Masters) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

In recent years, there has been a great interest for rare-earth (RE) doped transparent ceramics as near-infrared laser active media. Particularly, Nd^{3+} and Yb^{3+} -doped ceramics are of special interest due to the possibility of generating high power emissions at around $1.0\ \mu\text{m}$. Even though lead lanthanum zirconate titanate (PLZT) ceramics, with composition $\text{La/Zr/Ti} = 9/65/35$, are mostly known by their ferroelectric and electro-optic properties, recent works by de Camargo et al. have also indicated their potentiality as laser active media. In this regard, the most promising system is PLZT:Nd (as compared to YAG:Nd - neodymium-doped yttrium aluminium garnet), however, laser action of the former has not yet been possible, the reason lying in the presence of secondary phases (invisible to the naked eye) that compromise the optical quality of the ceramics, especially for samples with concentration higher than $1.0\ \text{wt}\% \text{Nd}_2\text{O}_3$. Since the structural quality of samples has a direct implication on their spectroscopic and optical qualities, the goals pursued in this work are to present means to obtain highly transparent samples with higher incorporation of dopants, as well as to understand some fundamental questions regarding the microstructure of PLZT:RE ceramics. Thus, an alternative method, based on the obtainment of RE-doped precursor oxides, is presented for the synthesis of PLZT:RE and several techniques (XRD, DTA-TG, FT-IR, Raman, NMR and Luminescence) are used to characterize the samples, as a function of doping concentration ($0,1 - 4,0\ \text{wt}\% \text{RE}_2\text{O}_3$). These studies are done in comparison to the conventional method used in previous works. Solid state NMR spectroscopy of ^{207}Pb proved to be a very useful tool for the understanding of these complex systems. Because Nd^{3+} and Yb^{3+} are paramagnetic and thus inaccessible by NMR, the strategy used for the characterization of their spatial distribution was to study samples doped with their respective diamagnetic mimics Sc^{3+} and Y^{3+} (^{45}Sc and ^{89}Y nuclei). XRD results have shown formation of less secondary phase for samples prepared by alternative method, being identified as secondary phase pyrochlore structure $(\text{La,Nd})_2(\text{Zr,Ti})_2\text{O}_7$, partially monoclinic/cubic ZrO_2 and cubic ZrO_2 of the samples doped with Nd^{3+} , Y^{3+} and Yb^{3+} respectively. NMR measurements allowed to make proposals about dopant ion insertion while secondary phase is formed and showed homogeneous distribution of dopant into the matrix, aswell luminescence measurements with maximum dopant solubility being less than enough to show any suppression of luminescence.

Keywords: PLZT transparent ceramics; rare earth ions; solid state NMR, laser active media.

SUMÁRIO

Capítulo 1 - Introdução	8
1.1 – Cerâmica PLZT 9/65/35	11
1.2 – Aspectos relevantes dos íons Pb^{2+} , La^{3+} , Zr^{4+} , Ti^{4+} , Nd^{3+} , Yb^{3+} , Y^{3+} e Sc^{3+}	16
Capítulo 2 – Objetivos	19
Capítulo 3 – Fundamentos Teóricos	20
3.1 – Interação da radiação com a matéria.....	20
3.2 – Difração de raios-X (DR-X).....	23
3.3 – Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	27
3.3.1 – Teoria básica	27
3.3.2 – Interações internas e seus efeitos em espectros de RMN	35
3.3.3 – Técnicas experimentais de RMN em sólidos	40
Capítulo 4 – Experimental.....	43
4.1 – Preparação das amostras PLZT:TR	43
4.2 – Difração de Raios-X (DR-X).....	48
4.3 – Análise térmica (DTA-TG).....	49
4.4 – Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	50
4.5 – Absorção no Infravermelho (FT-IR)	52
4.6 – Espalhamento Raman	52
4.7 – Luminescência	53
Capítulo 5 – Resultados e Discussões	54
5.1 – DTA-TG e DR-X	54
5.1.1 – Formação dos óxidos precursores dos dopantes.....	54
5.1.2 – Amostras PLZT:TR	64
5.2 – RMN.....	72
5.2.1 – RMN em ^{45}Sc das amostras PLZT:Sc – CON	73
5.2.2 – RMN em ^{207}Pb das amostras PLZT:Nd – POD e PLZT:Yb – POD	74
5.3 – FT-IR	88
5.4 – Espalhamento Raman	89
5.5 – Luminescência	91
5.5.1 – PLZT:Nd – POD	92
5.5.2 – PLZT:Yb – POD	93
Capítulo 6 – Conclusões e Perspectivas.....	96
Referências	100

Capítulo 1 – Introdução

Os materiais cerâmicos podem ser enquadrados no grupo de materiais inorgânicos, não metálicos que são produzidos por aquecimento. Existem várias definições para cerâmicas, tanto quanto ao tipo de material que as constitui, quanto o processamento que caracteriza a formação do corpo cerâmico. Um conceito amplo, inspirado pela definição da Sociedade Americana para Testes e Materiais (American Society for Testing and Materials – ASTM), seria: “um material formado pelo agrupamento de compostos que possuem estrutura cristalina, parcialmente cristalina ou vítrea, sendo estes compostos inorgânicos e não metálicos, formados por processos térmicos e agrupados em corpo sólido consistente a partir do seu resfriamento”. As cerâmicas podem ser avaliadas em duas escalas distintas: na escala de microestrutura, onde são observados os grãos e poros, ou na escala molecular, onde são observados os arranjos atômicos. Aspectos relevantes destes materiais são as propriedades de interface entre os grãos, número de fases cristalinas presentes, defeitos estruturais, entre outros. Estes, interferem nas propriedades macroscópicas das cerâmicas, como resistência mecânica e elétrica, condutividade térmica, estabilidade química, etc.

A habilidade de se obter cerâmicas com propriedades macroscópicas adequadas aliadas ao baixo custo e facilidade de processamento destas, permitiu a utilização desses materiais em várias áreas tecnológicas. Este fato foi intensificado a partir dos anos 1960's (1), e tem resultado no desenvolvimento de novas aplicações. Alguns exemplos marcantes desse processo são os desenvolvimentos de cerâmicas transparentes com propriedades eletro-ópticas

em 1971 (2) e da cerâmica transparente de alta qualidade óptica (YAG:Nd – sistema ítrio-alumínio garnet dopado com neodímio) utilizada como meio ativo para lasers em 1995 (3).

Hoje em dia, a extensa gama de materiais cerâmicos com aplicações em áreas militares, médicas e tecnológicas inclui: cerâmicas ferroelétricas e piezoelétricas utilizadas em capacitores e aparelhos de ultra-som; cerâmicas supercondutoras utilizadas para produção de altos campos magnéticos e em equipamentos de ressonância magnética nuclear; cerâmicas formadas por átomos isoeletrônicos ao carbono utilizadas como lubrificantes (estrutura grafite), ou como abrasivos (estrutura diamante); cerâmicas com monodomínios magnéticos utilizadas em memórias magnéticas; cerâmicas com condutividade aproximadamente nula e alta voltagem de ruptura dielétrica, utilizadas como isolantes em sistemas de alto potencial elétrico; cerâmicas de urânio utilizadas como combustível em usinas nucleares; cerâmicas refratárias estáveis a altíssimas temperaturas ($\sim 3500^{\circ}\text{C}$), utilizadas em indústrias siderúrgicas; cerâmicas eletro-ópticas utilizadas em dispositivos eletrônicos; cerâmicas de alta qualidade óptica utilizadas como meio ativo para lasers (1,3,4). Estes exemplos dão uma noção da importância econômica e o interesse em pesquisa e desenvolvimento desses materiais.

As cerâmicas da família PLZT $(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ ocupam posição privilegiada nesse grupo, pois suas composições possuem propriedades piezoelétricas, ferroelétricas com alta constante dielétrica, piroelétricas, eletroconstritivas e eletro-ópticas, que são otimizadas por variações nas relações Pb/La e Zr/Ti. Particularmente, a composição PLZT na proporção 9% La, 65% Zr e 35% Ti (PLZT 9/65/35) vem sendo bastante estudada (4-11). Além de apresentar características de material “*relaxor*”¹ (6), essa composição é promissora para obtenção de cerâmicas transparentes para aplicações ópticas e eletro-ópticas (2,8,9).

Motivados pelo desenvolvimento da cerâmica laser YAG:Nd (12,13), e a partir do conhecimento das propriedades supracitadas da cerâmica PLZT 9/65/35, de Camargo et al.,

¹ Comportamento de despolarização elétrica na ausência de campo elétrico em cerâmicas ferroelétricas.

propuseram a utilização desta cerâmica como matriz hospedeira dos íons terras-rara (TR) Nd^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+} como meio ativo para lasers no infravermelho próximo (8,9). A matriz PLZT apresenta máxima energia de fônons relativamente baixa (750 cm^{-1}) (6), extensa janela de transmissão ótica ($0,4 - 7,5 \text{ }\mu\text{m}$), e verificou-se que o PLZT:Nd apresenta menor efeito de supressão da luminescência que o YAG:Nd, para altas concentrações de dopante (14,15). Além disso, a cerâmica PLZT:TR, com propriedades piezoelétricas, pode ser utilizada na geração de feixe laser manipulado por uma tensão aplicada na amostra, com geração do feixe laser pulsado, controlado no próprio meio ativo, o que possui grande potencial em diversas aplicações.

Embora os resultados sejam promissores, especialmente para o PLZT:Nd, ainda não foi possível a obtenção de emissão laser nesse material. Acredita-se que a presença de defeitos estruturais e microfases secundárias (imperceptíveis a olho nu) impossibilita obter o material com a qualidade óptica necessária para ação laser (16). Como estes efeitos são agravados com o aumento da concentração do íon dopante, há que se considerar também que, possivelmente, a condição de número de população no nível emissor, necessária para ação laser, não tenha sido alcançada nas amostras de PLZT:Nd (1,0% peso Nd_2O_3) disponíveis. Portanto, estudos estruturais são desejáveis para que um material transparente com melhor qualidade óptica, e com mais altas concentrações de dopantes, possa ser obtido. Tal contribuição ainda é útil no elucidamento de questões básicas desse material, como o comportamento *relaxor*. Diante desse quadro, este trabalho se apresenta como a continuação dos trabalhos iniciados por de Camargo et al. (8,9), com o estudo sistemático de uma série de compostos PLZT 9/65/35 dopados com os íons opticamente ativos Nd^{3+} e Yb^{3+} , e suas respectivas mímicas diamagnéticas Y^{3+} e Sc^{3+} .

No decorrer deste capítulo são apresentadas as propriedades gerais da matriz PLZT 9/65/35 e os estudos realizados anteriormente, bem como propriedades gerais dos íons

constituintes da matriz (Pb^{2+} , La^{3+} , Zr^{4+} , Ti^{4+}) e dopantes (Nd^{3+} , Yb^{3+} , Y^{3+} , Sc^{3+}). No capítulo 2 são apresentados os objetivos do trabalho. No capítulo 3 apresenta-se a base teórica para o entendimento das principais técnicas de caracterização utilizadas, i.e. difratometria de raios-X (DR-X) e espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN). No capítulo 4 é feita a descrição experimental da obtenção e caracterização das amostras. No capítulo 5 apresentam-se os resultados e discussões, divididos por técnicas, e finalmente, conclusões e perspectivas são expostas no capítulo 6.

1.1 – Cerâmica PLZT 9/65/35

A cerâmica composta por chumbo (Pb), lantânio (La), zircônio (Zr) e titânio (Ti) foi desenvolvida a partir da busca por cerâmicas ferroelétricas com alto coeficiente dielétrico. Este fenômeno foi impulsionado pela descoberta nos anos 1940's que materiais policristalinos em *bulk* (cerâmicas) poderiam apresentar ferroeletricidade. A primeira cerâmica a apresentar esse comportamento foi a cerâmica de titanato de bário (BaTiO_3) (17). Nos anos 1950's relatou-se a cerâmica $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PZT), com maior constante dielétrica e melhores propriedades piezoelétricas que a antecedente BaTiO_3 (17). Em 1970 foi proposto o diagrama de fases do sistema $(\text{Pb,L a})(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ e, em 1971 foi relatada a primeira cerâmica ferroelétrica transparente PLZT (8-11/65/35) (2,17).

A existência de ferroeletricidade em monocristais é devida ao fato da estrutura cristalina do material não ser centro-simétrica. Para materiais policristalinos, tal efeito só acontece se existir um alinhamento médio dos monodomínios elétricos (ou “*poling*” - jargão utilizado nos artigos científicos). Das estruturas não centro-simétricas que podem ter os monodomínios elétricos alinhados, o grupo do tipo ABO_3 ou estrutura perovskita é o mais importante, do

ponto de vista econômico, para cerâmicas ferroelétricas (17). São exemplos os compostos BaTiO_3 , PbTiO_3 (PT), PbZrO_3 (PZ), PZT, PMN (Pb(Mg,Nb)O_3) e $(\text{Na,K})\text{NbO}_3$.

A estrutura pontual do tipo ABO_3 (Fig. 1.1) ocorre quando cátions de grande raio (comparável ao raio iônico do oxigênio) formam uma estrutura com o íon oxigênio (1). Tal situação ocorre no caso dos íons Pb^{2+} , La^{3+} , Zr^{4+} e Ti^{4+} . A disposição dos átomos, a priori, é a aresta para os íons Pb^{2+} e La^{3+} (A), o centro do poliedro para Ti^{4+} e Zr^{4+} (B), e o oxigênio no meio das faces. Sendo assim, os íons Pb^{2+} e La^{3+} (A) encontram-se em coordenação de ligação doze e os íons Ti^{4+} e Zr^{4+} (B) bem como os íons O^{2-} , encontram-se em coordenação de ligação seis. A disposição do íon dopante nas amostras convencionais PLZT citados em trabalhos científicos e em nossas amostras, será discutida no decorrer do trabalho.

Figura 1.1 – Estrutura perovskita ABO_3 com A(0,0,0), B(1/2,1/2,1/2) e O(0,1/2,1/2).

O ordenamento ferroelétrico das cerâmicas PLZT pode ser entendido qualitativamente através da seguinte observação: quando um campo elétrico é aplicado na direção $[1,0,0]$ por exemplo, o átomo que está no centro da rede perovskita e tem valência +4 (sítio B da rede perovskita) tem um deslocamento maior em torno da sua posição de equilíbrio do que o átomo que está nas arestas e têm valência +2 (sítio A da rede perovskita). Isto gera um campo resultante na próxima cela unitária vizinha que, por sua vez, tem a mesma reação da primeira. Se a temperatura no sistema está abaixo da temperatura de Curie, esse sistema permanece nessa situação mesmo sem atuação de campo elétrico externo, gerando uma polarização permanente. Na amostra policristalina, formam-se os monodomínios elétricos, que interagem

em longo alcance entre si e formam uma orientação elétrica preferencial média. A temperatura de Curie é definida como a temperatura correspondente à energia térmica, necessária para tirar o sistema dessa posição de ferroeletricidade.

O mesmo deslocamento dos átomos acima descrito provoca distensões dimensionais na rede e variações macroscópicas no tamanho da amostra. Sendo assim, campo elétrico aplicado na amostra gera distensões ou compressões, o que é chamado de efeito piezoelétrico. O efeito contrário (a geração de tensão elétrica a partir de tensões ou distensões aplicadas na amostra) também pode ocorrer. Em alguns casos, o efeito piezoelétrico ocorre espontaneamente em uma faixa ampla de temperatura. Além disso, a polarização é dependente da temperatura, por isso, esses materiais são também conhecidos como piroelétricos (17). As propriedades ferroelétricas são extensas e incluem propriedades eletrostrictivas, eletro-ópticas, entre outras, com diversas aplicações. Um sistema monocromador utilizando o efeito de birefringência em PLZT é ilustrado por Haertling (17), por exemplo.

Um evento que impulsionou o estudo de cerâmicas ferroelétricas PLZT foi a publicação do diagrama de fases do sistema, indicando uma série de compostos com variados comportamentos quanto à eletricidade (2). Na figura 1.2, apresenta-se o diagrama de fases do sistema PLZT. O sistema pode ser considerado como a matriz $\text{Pb}^{2+}(\text{Zr}^{4+}, \text{Ti}^{4+})(\text{O}^{2-})_3$ dopada com La^{3+} . A substituição do Pb^{2+} pelo La^{3+} , motivada pelo argumento de que os raios iônicos destes íons são similares, gera vacâncias no sistema para efeitos de compensação de carga. A relação estequiométrica final, considerando vacâncias no sítio B e A da rede perovskita é respectivamente $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})_{1-x/4}\text{V}(\text{B})_{x/4}\text{O}_3$ e $\text{Pb}_{1-3/2x}\text{La}_x\text{V}(\text{A})_{x/2}(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$. Estudos realizados por Hennings e Härdt (18,19) mostram que as composições PLZT possuem coexistência entre vacâncias do tipo A e B. É indicado que as vacâncias do sítio A são ocasionadas devido à presença do zircônio e as vacâncias do sítio B são ocasionadas devido à

presença do titânio na rede cristalina. Desse modo, o composto (Zr/Ti) 65/35 possui proporção de vacância $V(A)/V(B)$ da ordem de 3/1.

Neste ponto é importante destacar o quão complexo é o sistema PLZT. Em algumas células o sítio A é ocupado por átomos Pb e em outras células uma parte dos sítios A's tem a presença do lantânio ou podem aparecer vacâncias. O mesmo pode ocorrer para o sítio B com os átomos Zr, Ti ou vacâncias. O caso se torna ainda mais complicado na presença de íons dopantes terras-raras (TR), acrescido do fato que o material é policristalino e possui monodomínios elétricos. Estes são alguns aspectos que levam este sistema a apresentar características de materiais amorfos (20) ou vítreos (21). Embora o sistema PLZT:TR seja complexo do ponto de vista estrutural, este apresenta interessantes propriedades ferroelétricas, eletro-ópticas e ópticas, encorajando uma série de estudos estruturais, espectroscópicos e ópticos, realizados em sistemas com tal complexidade (5,11,22).

Sendo o composto PLZT 9/65/35 do tipo *relaxor* pseudo-cúbico, processos de interferência de luz por birefringência dentro do material não ocorrem, um dos requisitos necessários para que o material possa ser produzido transparente. Além disso, como material isolante, este possui energia de *gap* maior que a energia de ondas eletromagnéticas na região espectral do visível, o que possibilita o estudo de transições eletrônicas de uma larga variedade de íons dopantes. Outro aspecto importante é a presença do lantânio e o excesso de chumbo na sinterização do material, que é realizada na região de liquefação do chumbo (~ 900 °C (23)), de modo a favorecer a densificação do material com formação de microestrutura desfavorável a reflexões ou espalhamento interno.

Figura 1.2 – Diagrama de fases a temperatura ambiente do sistema $(\text{PbZrO}_3/\text{PbTiO}_3):\text{La}$ (2). FE,Rhomb é a fase ferroelétrica romboédrica; FE,Tet é a fase ferroelétrica tetragonal; AFE é a fase antiferroelétrica ortorrômbica; PE é a fase paraelétrica cúbica; A área hachurada é a composição denominada “pseudo-cúbica”. As áreas contidas dentro dos traços são composições utilizadas para aplicações de memória elétrica, efeito eletro-óptico de primeira e segunda ordem.

Esses fatores foram favoráveis para a fabricação da cerâmica PLZT transparente em 1971 (2)] com boa transmitância ($\sim 70\%$) na região entre o infravermelho próximo e o visível. A extensa janela de transmissão na região espectral de 0,4 a 7,5 μm , adicionada ao fato de não haver absorção apreciável de grupos OH^- em torno de 3,0 μm (8)], faz deste material um bom candidato a matriz hospedeira para íons terras-rara emissores, como Nd^{3+} , Yb^{3+} , Tm^{3+} e Er^{3+} , com emissões tecnologicamente importantes na região de transparência da matriz hospedeira.

Do ponto de vista da aplicação laser, além da necessidade de um material apresentar excelente qualidade estrutural e ótica, é desejável que o mesmo tenha energias de fônon relativamente baixas para que sejam minimizados os processos de relaxação não radiativos a partir do nível emissor. Uma alta condutividade térmica e baixo coeficiente de segregação do íon ativo também são importantes para garantir que o material possa ser resfriado adequadamente (evitando danos e perdas não radiativas), e para que seja possível dispersar altas concentrações de dopante na matriz. Nestes aspectos, a matriz PLZT apresenta resultados promissores, com alto índice de refração médio (2,5), o que resulta em altas probabilidades de transição radiativa (16), condutividade térmica comparável a vidros fosfatos

utilizados em lasers de alta potência (24-26) e condição promissora para inserção de altas concentrações do íon dopante na matriz, conforme será abordado neste trabalho.

1.2 – Aspectos relevantes dos íons Pb^{2+} , La^{3+} , Zr^{4+} , Ti^{4+} , Nd^{3+} , Yb^{3+} , Y^{3+} e Sc^{3+}

Os íons Pb^{2+} , La^{3+} , Zr^{4+} e Ti^{4+} são os componentes da matriz PLZT e os íons de terras-raras Nd^{3+} , Yb^{3+} , Y^{3+} e Sc^{3+} são os íons dopantes. Entre os dopantes, apenas o Nd^{3+} e o Yb^{3+} são opticamente ativos. Ambos apresentam emissões tecnologicamente importantes em torno de 1,0 μm (8,15,24,27). A figura 1.3 apresenta os diagramas parciais de níveis de energia dos íons Nd^{3+} e Yb^{3+} . Na faixa de comprimentos de onda até 250 nm (40.000 cm^{-1}), observa-se para o íon Nd^{3+} níveis discretos da configuração $4f^n$ e níveis híbridos $4f^{n-1}5d$, os quais são mais influenciados pelo campo ligante do que os níveis $4f$ (16). Para o íon Yb^{3+} observam-se os estados $^2F_{5/2}$ e $^2F_{7/2}$ separados por $\sim 10^4\text{ cm}^{-1}$. Por serem paramagnéticos (ver configuração eletrônica na Tabela 1.1), Nd^{3+} e Yb^{3+} não podem ser diretamente acessados por experimentos de RMN, assim, amostras de PLZT dopadas com suas respectivas mímicas diamagnéticas, Y^{3+} e Sc^{3+} , também foram estudadas nesse trabalho. O momento paramagnético dos íons livres é 3,7 μ_B para o Nd^{3+} e 4,55 μ_B para o Yb^{3+} (28), relativamente baixos quando comparados com o do Tm^{3+} (7,57 μ_B) (28), o qual foi anteriormente estudado em PLZT:Tm por Mohr et al. (29).

De maneira geral, os elementos TR são constituídos pelos lantanídeos com número atômico entre 57 e 71, do lantânio (La) ao lutécio (Lu), além do escândio (Sc) e do ítrio (Y). Os íons TR mais estáveis possuem valência +3, porém pode-se encontrar íons menos estáveis nas valências +2 e +4. A distribuição eletrônica dos íons trivalentes é $[\text{Xe}]4f^n$ a partir do La^{3+} ($n = 0$) até o Lu^{3+} ($n = 14$). As distribuições eletrônicas dos átomos Sc e Y são $[\text{Ar}]3d^14s^2$ e $[\text{Kr}]4d^15s^2$. A ocupação do orbital $4f$ é feita de modo que os elétrons blindam a si mesmos e,

Tabela 1.1 – Características dos íons presentes nas amostras. As distribuições eletrônicas e raios iônicos são dados para número de coordenação na primeira esfera (NC) 6 e 12 (23,33).

Íon	Número atômico	Configuração eletrônica	Raio iônico (Å) (NC = 6)	Raio iônico (Å) (NC = 12)
O ²⁻	8	[Ne]	*	1,32 (23)
Pb ²⁺	82	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ²	*	1,20 (23)
Zr ⁴⁺	40	[Ar]	0,79 (23)	*
Ti ⁴⁺	22	[Kr]	0,68 (23)	*
La ³⁺	57	[Xe]	1,032 (33)	1,36 (33)
Nd ³⁺	60	[Xe]4f ³	0,983 (33)	1,27 (33)
Yb ³⁺	70	[Xe]4f ¹³	0,868 (33)	1,22*
Y ³⁺	39	[Kr]	0,900 (33)	1,25*
Sc ³⁺	21	[Ar]	0,745 (33)	1,12*

* Estes valores são dados pela extrapolação da aproximação linear dos dados para diferentes números de coordenação na primeira esfera obtidos por R. D. Shannon (33). Este procedimento foi adotado por Park et al. (5). Os itens da referência (23) não consideram a coordenação de ligação do íon e sim do íon livre. Os dados foram então dispostos na coordenação normal de ligação conhecida da rede PLZT.

Os íons diamagnéticos Pb²⁺, Y³⁺ e Sc³⁺, com spin nuclear não nulo, são observáveis em RMN. As propriedades importantes para os experimentos de RMN são: o spin total nuclear, a abundância natural, o fator giromagnético γ e o momento de quadrupolo do isótopo, quando existente (Tab. 1.2).

Tabela 1.2 – Dados dos isótopos estudados nesse trabalho por RMN (número de spin nuclear total **I**, fator γ , abundância natural e momento de quadrupolo **Q**).

Isótopo	I	$\gamma \times 10^7$ (rad/T s)	Ab. nat. (%)	ω_0 (MHz)*	$Q \times 10^{-30}$ (m.m.)
⁸⁹ Y	1/2	-1,3155	100	4,899	0
⁴⁵ Sc	7/2	6,5081	100	24,328	-22,0
²⁰⁷ Pb	1/2	5,540	22,6	20,921	0

* Os dados constantes nessa tabela são relevantes para a discussão dos resultados de RMN (item 5.2). ω_0 é o valor dado sob campo magnético onde o próton ¹H precessiona exatamente à 100 MHz.

Capítulo 2 – Objetivos

O objetivo geral deste trabalho foi trazer novas perspectivas para aplicações ópticas de materiais cerâmicos, em particular de cerâmicas de PLZT(9/65/35) dopadas com íons TR^{3+} , através da continuidade dos trabalhos realizados por de Camargo et al. (8,9,15,16).

Deste modo, o foco do trabalho foi: i) Propor uma nova metodologia para preparação de amostras de PLZT dopadas com íons terras raras, através de síntese de estado sólido, e com qualidade estrutural superior a de amostras preparadas via método convencional (utilizado em trabalhos anteriores); ii) Avaliar comparativamente a qualidade estrutural das amostras preparadas pelos diferentes métodos por diversas técnicas experimentais (DR-X e Espectroscopias de RMN, FT-IR, Raman e Luminescência); iii) Introduzir RMN de estado sólido como ferramenta na caracterização estrutural de materiais com estrutura complexa dopados com íons terras rara. O segundo foi realizado através de duas abordagens:

- Utilizar ^{45}Sc e ^{89}Y como mímicas diamagnéticas dos íons Yb^{3+} e Nd^{3+} ;
- Utilizar ^{207}Pb como sonda na investigação da distribuição dos íons paramagnéticos.

Capítulo 3 – Considerações Teóricas

3.1 – Interação da radiação com a matéria

Assim como em vários experimentos de física, o suporte fundamental dos experimentos realizados neste trabalho é a interação da radiação com a matéria. Desse modo, é conveniente observar os aspectos gerais desse tema previamente à teoria e discussão dos experimentos.

A radiação eletromagnética interage com a matéria com vários efeitos. A interação é entendida pela modificação sofrida pela radiação emitida na amostra e a observada após a interação com a matéria. Desse modo, a radiação age como uma “sonda” no sistema observado. Essa “sonda” pode carregar informações do sistema eletrônico, nuclear, molecular, entre outros, dependendo do tipo da onda emitida e das condições impostas ao sistema. O termo “tipo da onda” refere-se à distribuição em frequência do pacote de onda, fatores de coerência e polarização, além do regime temporal da radiação. Quanto às condições impostas à matéria podem ser citados ambiente de campo magnético, elétrico, gradientes de temperatura, entre outros.

O conjunto radiação/matéria pode ser entendido como duas entidades clássicas, uma clássica e outra quântica, ou ambas como entidades quânticas. Em muitos casos trata-se a radiação como um objeto clássico e a matéria como um objeto quântico. Usualmente a matéria pode ser tratada como composta por “modos” que estão em diferentes classes do ponto de vista energético. Esses modos são, por exemplo, os níveis vibracionais de uma

molécula ou de uma rede cristalina, os níveis eletrônicos, os níveis Zeeman de um núcleo sob efeito de um campo magnético, entre outros.

A radiação emitida antes da interação com a amostra é representada por um termo de partícula livre e a radiação após interação é representada pelo termo da radiação emitida mais o termo modificado devido à interação. Pode-se mostrar que a onda espalhada é um termo de onda esférica (34). Sendo assim, a função de onda independente do tempo do fóton emitido e espalhado pela matéria é dada por:

$$\varphi^{in}(\vec{x}) = A e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}} \quad (1)$$

$$\varphi^{out}(\vec{x}) = f(\vec{k}, \vec{k}') \frac{e^{ikr}}{|\vec{x}|}, \quad (2)$$

em que os índices *in* e *out* referem-se ao fóton incidente e espalhado, respectivamente, $\vec{k}$ é o vetor de onda da onda emitida, $\vec{k}'$ é o vetor de onda da onda espalhada, A é um fator de intensidade da onda e $\vec{x}$ é o vetor espacial 3-dimensional da onda. Considerando que a medida de φ^{out} é realizada onde não há mais interação entre a matéria e a radiação, o termo $f(\vec{k}, \vec{k}')$ pode ser encontrado através da equação de Lippmann-Schwinger, que é a equação integral da mecânica quântica equivalente a equação de Schrödinger independente do tempo, por (34):

$$f(\vec{k}, \vec{k}') = -\frac{1}{4\pi} \frac{2m}{\hbar} (2\pi)^{3/2} \int d^3x' e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{x}'} V(\vec{x}') \varphi^{out}(\vec{x}'), \quad (3)$$

em que o termo $V(\vec{x}')$ representa a interação da radiação com a matéria. A conexão entre o experimental e a Eq. (3) está na interpretação da seção diferencial de choque como:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\vec{k}, \vec{k}')|^2, \quad (4)$$

em que $d\sigma$ é proporcional a função densidade de probabilidade do fóton espalhado no diferencial do ângulo sólido $d\Omega$, e pode ser estimado com um contador de fótons distribuídos em uma esfera em torno do alvo, por exemplo.

Para fazer uma conexão mais clara entre a energia da radiação emitida e os “modos” da matéria que interagem com a radiação, podemos avaliar o termo de probabilidade de transição do sistema observado de um estado $|i\rangle$ para um estado $|n\rangle$ sob perturbação do campo eletromagnético. Em teoria de perturbação tempo-dependente de 1º ordem, a probabilidade de transição descrita acima é dada por (34):

$$P_{i \rightarrow n}^{(1)} = \left| c_n^{(1)} \right|^2, \quad (5)$$

com

$$c_n^{(1)} = \frac{-i}{\hbar} \int_{t_0}^t e^{i(\omega_n - \omega_i)t'} \langle i | V(t) | n \rangle dt', \quad (6)$$

em que $\omega_n - \omega_i$ é dado pela diferença de energia entre os estados $|n\rangle$ e $|i\rangle$ ($(E_n - E_i)/\hbar$) e o índice superior (1) em C_n indica que estes são termos de primeira ordem. A taxa de transição

$|i\rangle \rightarrow |n\rangle$ no sistema, $w_{i \rightarrow n}^{(1)} = \frac{dP_{i \rightarrow n}^{(1)}}{dt}$, devida a uma perturbação eletromagnética clássica é:

$$w_{i \rightarrow n}^{(1)} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{e^2}{m_e^2 c^2} |A_0|^2 \left| \langle n | e^{i(\omega/c)(\hat{n} \cdot \vec{x})} \vec{\epsilon} \cdot \vec{p} | i \rangle \right|^2 \delta(E_n - E_i - \hbar\omega). \quad (7)$$

A_0 refere-se a intensidade da onda eletromagnética, ω é a frequência da onda, $\hat{n}$ é o vetor unitário na direção do vetor de onda, $\vec{\epsilon}$ é o vetor de polarização e $\vec{p}$ é o operador momento da partícula. Na Eq. (7) há uma função delta ($\delta(E_n - E_i - \hbar\omega)$), que garante que a taxa de transição é somente diferente de zero para os casos em que $E_n - E_i = \hbar\omega$. O mesmo é válido para o caso de funções de onda com energia no contínuo, entretanto com a função densidade de estados substituindo a função delta. Esta é a ilustração clara de que “modos” vibracionais,

eletrônicos, Zeeman nucleares, entre outros, podem ser tratados separadamente para diferentes intervalos de frequência utilizados nos experimentos. Assim, para frequências em microondas ($\sim$ MHz) tratamos dos estados Zeeman nucleares, para frequências no infravermelho ($\sim$ 100 THz) tratamos dos estados vibracionais, para frequências no visível e no infravermelho próximo ($\sim$ 500 THz) tratamos dos estados eletrônicos e para frequências X ($\sim$ PHz) tratamos de espalhamento elástico da radiação pelos elétrons ligados a um átomo. Estes são os efeitos observados neste trabalho, entretanto não significa que outros processos (irrelevantes ao trabalho) não estejam ocorrendo. Por exemplo, quando uma amostra é irradiada com raios-X no experimento de difração, observa-se somente a radiação espalhada que interage construtivamente e é intensa suficiente para ser observada num filme fotográfico. Portanto essa radiação possui a mesma fase e a mesma frequência da radiação emitida (35). Porém, outros efeitos como o efeito fotoelétrico, espalhamento Compton, entre outros, acontecem simultaneamente. Estes são negligenciados no experimento de DR-X, o que torna o tratamento da radiação com a matéria factível.

3.2 – Difração de raios-X (DR-X)

A identificação dos raios-X foi feita por W. C. Röntgen na cidade alemã de Würzburg em novembro de 1895 e publicada em 1896 . Em 1912 von Laue propôs que raios-X podiam ser difratados por cristais, uma vez que o comprimento de onda dos raios-X é da ordem das distâncias interatômicas em um cristal (da ordem de alguns ângstrons). Essa previsão foi confirmada experimentalmente por Friedrich e Knipping (35). Em 1913 W. L. Bragg deu a primeira explicação matemática das manchas de difração causadas em filmes fotográficos (35). Esses eventos proporcionaram um grande avanço na pesquisa científica de materiais por DR-X. Como será demonstrado adiante, essa técnica é fundamental na compreensão do

sistema estudado sendo utilizada neste trabalho como ponto de partida no estudo das cerâmicas PLZT:TR's e no processo de formação destas.

Os raios-X possuem esta denominação porque no início da sua identificação não se sabia qual a sua origem. Foi observado também o alto poder de penetração dos raios-X nos materiais, efeito tal que era inexplicado logo após sua descoberta (35). Hoje se sabe que os raios-X são radiações eletromagnéticas de alta frequência provocada, em equipamentos de DR-X, pela desaceleração de elétrons altamente energéticos. Seu alto poder de penetração é devido à alta energia da radiação (entre 120eV e 120keV) e, portanto, baixo comprimento de onda (entre 1 e 100 ângstrons). Neste trabalho, por exemplo, foi utilizada radiação Cu-K α ($\lambda=1,54051\text{\AA}$ e $E\approx 5,1\text{keV}$).

O experimento de DR-X pode ser entendido pelo tratamento do espalhamento da radiação por uma amostra. Para este caso, a onda eletromagnética incidente na amostra e a onda espalhada, podem ser escritas como (item 3.1):

$$\varphi^{in}(\vec{x}) = Ae^{2\pi i v(t - x/c)} \quad (8)$$

$$\varphi^{out}(\vec{x}) = f_{2\theta} \frac{A}{D} \exp\left[2\pi i v\left(t - \frac{D}{c}\right)\right], \quad (9)$$

em que D é a distância entre o centro espalhador e a radiação espalhada observada e 2θ o ângulo entre o feixe incidente e o feixe espalhado. Veja que os termos $f_{2\theta}$ e $f(\vec{k}, \vec{k}')$ são análogos, uma vez que ambos são funções do ângulo entre o feixe incidente e o feixe espalhado. Veja também que o termo de dependência temporal da onda eletromagnética foi incluído acima, o que não estava contido no item 3.1, pois o tratamento inicial foi feito independente do tempo.

A intensidade da onda espalhada em unidades de potência por unidade de ângulo sólido é dada por:

$$\Gamma_{2\theta} = |f_{2\theta}|^2 I_0 \quad (10)$$

com I_0 sendo a intensidade da onda incidente.

Agora imaginemos uma onda espalhada por dois centros espalhadores em diferentes posições (O_1 e O_2), onde o detector esteja a uma distância muito grande comparada com a distância entre os centros espalhadores. Esse esquema é representado na figura 3.1. A diferença de fase entre as ondas espalhadas pelos pontos em uma dada direção, é dada por:

$$\alpha_{O_1O_2} = -\frac{2\pi}{\lambda}(\overline{CO_2} + \overline{O_2D}). \quad (11)$$

Definindo os vetores unitários S_0 e S na direção do feixe incidente e do feixe espalhado, respectivamente, temos:

$$\begin{aligned} \overline{CO_2} &= \vec{r} \cdot \hat{S}_0 \\ \overline{O_2D} &= -\vec{r} \cdot \hat{S} \\ \alpha_{O_1O_2} &= 2\pi\vec{r} \cdot \left(\frac{\hat{S} - \hat{S}_0}{\lambda} \right) \end{aligned} \quad (12)$$

Definindo o vetor $\vec{s} = \left(\frac{\hat{S} - \hat{S}_0}{\lambda} \right)$, o fator de fase é dado por $\alpha_{O_1O_2} = 2\pi\vec{r} \cdot \vec{s}$.

Figura 3.1 – Esquema de espalhamento da onda eletromagnética por dois pontos.

A resultante da onda espalhada é dada por:

$$\begin{aligned}\varphi_{scat}^{out}(\vec{x}) &= f_{2\theta} \frac{A}{D} \left\{ \exp \left[2\pi i v \left(t - \frac{D}{c} \right) \right] + \exp \left[2\pi i v \left(t - \frac{D}{c} \right) + 2\pi i \vec{r} \cdot \vec{s} \right] \right\} \\ &= f_{2\theta} \frac{A}{D} \exp \left[2\pi i v \left(t - \frac{D}{c} \right) \right] (1 + \exp 2\pi i \vec{r} \cdot \vec{s})\end{aligned}\quad (13)$$

E o termo que agora contribui para a intensidade da onda espalhada é dado por:

$$I = f_{2\theta} \frac{A}{D} \exp(1 + 2\pi i \vec{r} \cdot \vec{s}). \quad (14)$$

No caso geral em que temos vários pontos espalhadores compostos por vários átomos, essa equação se torna (35):

$$I = \frac{A}{D} \sum_{j=1}^n (f_{2\theta})_j \exp(2\pi i \vec{r}_j \cdot \vec{s}) \quad (15)$$

em que j varia sobre todos os pontos espalhadores. Essa é a equação básica para a descrição do fenômeno de DR-X. A somatória deve ser calculada sobre a posição dos átomos e esta depende da estrutura em que está sendo feito o experimento. O termo $(f_{2\theta})_j$ representa a intensidade de espalhamento que cada átomo produz devido aos seus elétrons e é também chamado de fator de espalhamento. Este parâmetro é calculado para todos os átomos via método Hartree ou aproximação Thomas-Fermi (35). O termo $\exp(2\pi i \vec{r}_j \cdot \vec{s})$ produz os ângulos em que o espalhamento é construtivo e, portanto, forma a posição em ângulo das reflexões observadas nos difratogramas. Este termo produz reflexão construtiva para $n\lambda = 2dsen(\theta)$ no caso do espalhamento por dois pontos (Fig. 3.1), que é a conhecida lei de Bragg. Para o caso de amostras policristalinas, como a cerâmica, espalhamento em todos os ângulos possíveis acontece ao mesmo tempo. Desse modo temos todos os vetores $\vec{r}_j$ possíveis do sistema, o que formam os difratogramas de amostras policristalinas.

3.3 – Ressonância Magnética Nuclear (RMN)²

3.3.1 – Teoria básica

O spin das partículas foi mostrado experimentalmente por Stern-Gerlach (Frankfurt, 1922 (34)) e a explicação foi proposta por G. Uhlenbeck e S. Goudsmit em 1925 (40). Em 1927, Dirac, encontrou que o spin é obtido naturalmente da equação de Schrödinger considerando termos relativísticos na energia (equação de Fermi-Dirac) (40). O spin dos núcleos é responsável pelo momento magnético destes. A medida de momento magnético é relacionada com o operador momento angular total $\hat{J}$ por:

$$\hat{\mu} = \gamma_N \hat{J} = \gamma_N \hbar \hat{I}, \quad (16)$$

em que γ_N é o fator giromagnético, que é específico para cada núcleo, e $\hat{I}$ é o operador adimensional do operador momento angular total, dado por:

$$\hat{I} = \hat{I}_x \vec{i} + \hat{I}_y \vec{j} + \hat{I}_z \vec{k}. \quad (17)$$

Relacionando as observáveis com os estados, por exemplo num experimento do tipo Stern-Gerlach, podemos escrever as equações de autovalor para $\hat{I}^2$ e $\hat{I}_z$,

$$\left. \begin{aligned} \hat{I}^2 |I, m_I\rangle &= I(I+1) |I, m_I\rangle \\ \hat{I}_z |I, m_I\rangle &= m_I |I, m_I\rangle \end{aligned} \right\}, \quad \begin{aligned} I &= 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \frac{5}{2}, \dots \\ m_I &\in \{-I, -I+1, \dots, I-1, I\} \end{aligned} \quad (18)$$

em que m_I é o número quântico orientacional, I é o número quântico de spin de um determinado núcleo, que depende da relação entre prótons e neutrons deste. As relações primárias de comutação entre os operadores número de spin nuclear são:

² A seção 3.3 é baseada no tratamento apresentado nas referências (36-39);

$$\left\{ \begin{array}{l} [\hat{I}_x, \hat{I}_y] = i\hat{I}_z \\ [\hat{I}_y, \hat{I}_z] = i\hat{I}_x \\ [\hat{I}_z, \hat{I}_x] = i\hat{I}_y \end{array} \right. \text{ e } \left\{ \begin{array}{l} [\hat{I}^2, \hat{I}_y] = 0 \\ [\hat{I}^2, \hat{I}_z] = 0 \\ [\hat{I}^2, \hat{I}_x] = 0 \end{array} \right. \quad (19)$$

Outros operadores importantes são os operadores de descida e subida dos estados:

$$\begin{aligned} \hat{I}_+ &= \hat{I}_x + i\hat{I}_y, & \hat{I}_- &= \frac{\hat{I}_+ + \hat{I}_-}{2} \\ \hat{I}_- &= \hat{I}_x - i\hat{I}_y, & \hat{I}_+ &= \frac{\hat{I}_+ - \hat{I}_-}{2i} \end{aligned} \quad (20)$$

com as seguintes relações de operação:

$$\begin{aligned} \hat{I}_+ |I, m_I\rangle &= [I(I+1) - m_I(m_I+1)]^{1/2} |I, m_I+1\rangle \\ \hat{I}_- |I, m_I\rangle &= [I(I+1) - m_I(m_I-1)]^{1/2} |I, m_I-1\rangle \end{aligned} \quad (21)$$

Se um núcleo com momento magnético $\vec{\mu}$ é sujeito a um campo magnético $\vec{B}_0 = B_0 \vec{k}$,

(interação Zeeman), o hamiltoniano e a energia de interação são dados por:

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 &= -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 = -\gamma \hbar B_0 \hat{I}_z \\ E &= -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 = -\mu_z B_0 = -\gamma \hbar m_I B_0 \end{aligned} \quad (22)$$

O campo magnético aplicado sobre um núcleo remove a degenerescência dos estados Zeeman. Em uma amostra com N núcleos não interagentes e volume V , sob campo magnético B_0 e temperatura T , a magnetização na direção z da amostra, no regime de altas temperaturas

($\frac{E_{m_I}}{KT} \ll 1$, válido em condições normais do experimento de RMN até 2 K) é dada por:

$$\begin{aligned} \langle \hat{M}_z \rangle &= \frac{N}{V} \sum_{m_I=-I}^I \left(\frac{1 + \gamma \hbar B_0 m_I / KT}{2I+1} \right) \gamma \hbar m_I = \frac{N}{V} \sum_{m_I=-I}^I \frac{\gamma^2 \hbar^2 m_I^2 B_0}{(2I+1) KT} \\ \langle \hat{M}_z \rangle &= \frac{N}{V} \frac{\gamma^2 \hbar^2 B_0 I(I+1)}{3KT} \end{aligned} \quad (23)$$

Esta é a lei de Curie para a magnetização de um conjunto de spins não interagentes.

O experimento de RMN se baseia na presença de campo magnético intenso³ e uniforme na direção z que separa os níveis de energia dos spins e gera magnetização no eixo z. Um pulso de rádio frequência é aplicado, de modo a girar a magnetização no eixo perpendicular à z. A magnetização no eixo perpendicular a z precessiona e gera um campo magnético variável detectado por uma espira. Um esquema simples do experimento de RMN segue abaixo.

$$\vec{B}_0 \rightarrow \langle M_z \rangle \rightarrow \text{pulso}(\pi/2)_x \rightarrow M_x(t) \rightarrow \frac{d}{dt} M_x(t) \rightarrow V_{\text{espira}} \quad (24)$$

Agora, é interessante compreender a dinâmica da magnetização sob efeito do campo magnético B_0 . Para tanto, vamos relacionar classicamente o torque sofrido pela magnetização devido a B_0 . Pode-se escrever a magnetização como a soma dos momentos magnéticos de todos os spins:

$$M = \sum_i \mu_i. \quad (25)$$

O campo magnético exerce um torque sobre a magnetização dado por:

$$\vec{T} = \frac{d}{dt} \vec{J} = \vec{M} \times \vec{B} = \gamma \vec{J} \times \vec{B}. \quad (26)$$

Então, tem-se que:

$$\frac{d}{dt} \vec{M} = \gamma \vec{M} \times \vec{B}. \quad (27)$$

A solução da equação acima é uma magnetização que precessiona com frequência de Larmor $|\omega_0| = |\gamma B_0|$ em torno do eixo z.

O próximo passo na descrição de um experimento de RMN é entender o que acontece quando um pulso de rádio frequência linearmente polarizada com amplitude de campo magnético $2B_1$ é aplicado ao sistema, as componentes circulares podem ser separadas e somente a componente circular no sentido da magnetização precisa ser levada em conta (34).

³ Comparado com os campos magnéticos internos da amostra, sentidos pelo núcleo.

O hamiltoniano do sistema considerando a interação Zeeman e a interação com o pulso eletromagnético é dado por:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1(t), \quad (28)$$

com:

$$\hat{H}_1(t) = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \cong -\gamma B_1 \left[\hat{I}_x \cos(\omega_{ref}t + \phi_E) + \hat{I}_y \sin(\omega_{ref}t + \phi_E) \right], \quad (29)$$

dado em unidades de frequência, e sendo ω_{ref} a frequência angular do eixo de referência e ϕ_E o fator de fase da onda eletromagnética incidente na amostra.

Para descrever o sistema utiliza-se o operador densidade, que é dado por:

$$\hat{\rho} = |\Psi\rangle\langle\Psi|, \quad (30)$$

em que $|\Psi\rangle$ é a função total do sistema. O valor esperado de um observável $\hat{A}$ é dado por:

$$\langle\hat{A}\rangle = Tr[\hat{\rho}, \hat{A}]. \quad (31)$$

O hamiltoniano acima é dependente do tempo, o que causa complicações na determinação da evolução do sistema enquanto o pulso é aplicado. Neste caso, é útil escrever os operadores num sistema de referência que precessiona com frequência ω_{ref} em torno do eixo z. Os operadores hamiltoniano e densidade ficam escritos portanto como:

$$\begin{aligned} \hat{H}(t) &= \hat{R}_z(\varphi)^{-1} \hat{H}(t) \hat{R}_z(\varphi) - \omega_{ref} \hat{I}_z = \hat{R}_z(-\varphi) \hat{H}(t) \hat{R}_z(\varphi) - \omega_{ref} \hat{I}_z \\ \hat{\rho}(t) &= \hat{R}_z(\varphi)^{-1} \hat{\rho}(t) \hat{R}_z(\varphi) = \hat{R}_z(-\varphi) \hat{\rho}(t) \hat{R}_z(\varphi), \end{aligned} \quad (32)$$

em que $\varphi = \omega_{ref}t + \phi_{ref}$, $\sim$ indicando que os operadores se encontram no eixo de referência supracitado e $\hat{R}_z(\varphi) = \exp(-i\varphi\hat{I}_z)$ é o operador de rotação.

O termo $\hat{H}_0$ é dado por:

$$\hat{H}_0 = \omega_0 \hat{R}_z(\varphi)^{-1} \hat{I}_z \hat{R}_z(\varphi) - \omega_{ref} \hat{I}_z = (\omega_0 - \omega_{ref}) \hat{I}_z = \Omega_0 \hat{I}_z. \quad (33)$$

A frequência da onda eletromagnética incidente difere por um valor muito pequeno da frequência de Larmor ω_0 . Do mesmo modo, interações magnéticas do sistema podem mudar ligeiramente a frequência de precessão da magnetização em relação à frequência de Larmor.

Utilizando a expressão de $\hat{H}_1(t)$ no eixo de referência tem-se:

$$\hat{H}_1(t) = \gamma B_1 \left[\hat{I}_x \cos(\varphi_p) + \hat{I}_y \sin(\varphi_p) \right]. \quad (34)$$

O ângulo φ_p é relacionado pela fase do eixo de referência e pela fase do pulso emitido.

O hamiltoniano total, no sistema de referência que rotaciona em torno de z, é dado por:

$$\hat{H} = \Omega_0 \hat{I}_z + \gamma B_1 \left[\hat{I}_x \cos(\varphi_p) + \hat{I}_y \sin(\varphi_p) \right]. \quad (35)$$

Para $\omega_{ref} \cong \omega_0$ e $\varphi_p = 0$ o hamiltoniano final no eixo de rotação simplifica para:

$$\hat{H} \cong \gamma B_1 \hat{I}_x = \omega_{nut} \hat{I}_x, \quad (36)$$

em que $\omega_{nut} = \gamma B_1$ é a frequência de nutação. A escolha de $\varphi_p = 0$ gera o pulso convencionado como pulso na direção x. O análogo serve para o pulso na direção y, com $\varphi_p = \pi/2$. Esta definição é utilizada para $\gamma > 0$.

O próximo passo é entender o que o pulso gera no sistema. Sendo assim, vamos considerar que o sistema parte do tempo $t_0 = 0$ onde a matriz densidade se encontra em equilíbrio devido ao campo estático inicial $\vec{B}_0$ adicionado pelo campo $\vec{B}_1$ durante o intervalo de tempo $t_0 \rightarrow t_1$. A evolução do operador matriz densidade é dada pela solução da equação de Liouville-von Neumann para hamiltoniano independente do tempo, que é dada por (37):

$$\hat{\rho}(t_1) = \exp\left(i\hat{H}t_1\right)\hat{\rho}(t_0)\exp\left(-i\hat{H}t_1\right), \quad (37)$$

em que $\hat{\rho}(t_0)$ é o operador densidade no equilíbrio:

$$\hat{\rho}(t_0) = \hat{\rho}(t_0) = \frac{1}{(2I+1)} \hat{1} + \frac{\gamma \hbar B_0}{(2I+1)KT} \hat{I}_z. \quad (38)$$

A evolução do operador densidade no tempo $t_0 \rightarrow t_1$ é dada por:

$$\hat{\rho}(t_1) = \frac{1}{(2I+1)} \hat{1} + \frac{\gamma \hbar B_0}{(2I+1)KT} \left[\hat{I}_z \cos(\omega_{nut} t_1) + \hat{I}_y \sin(\omega_{nut} t_1) \right]. \quad (39)$$

Isso significa que pulsos de $\omega_{nut} t_1 = \pi/2$ e $\omega_{nut} t_1 = \pi$ geram magnetização no eixo y e -z respectivamente. Esses pulsos são convencionados como 90°_x ou $(\pi/2)_x$ e 180°_x ou $(\pi)_x$.

A seguir determina-se a evolução temporal da magnetização após um pulso. Após uma sequência de pulsos, que gera uma dada característica de magnetização, observa-se a evolução do sistema, somente devido as suas interações e sob o campo magnético B_0 . A essa evolução dá-se o nome FID (do inglês *free induction decay*), ou decaimento livre da magnetização. O que se deseja saber, é como se comporta a magnetização após um pulso no tempo.

Para um determinado tempo τ , após t_1 , considerando $\hat{H} = \Omega_0 \hat{I}_z$, a evolução do sistema é dada por:

$$\hat{\rho}(\tau) = \exp(-i\hat{H}\tau) \hat{\rho}(t_1) \exp(i\hat{H}\tau) = \hat{R}_z(\Omega_0\tau) \hat{\rho}(t_1) \hat{R}_z(-\Omega_0\tau). \quad (40)$$

No caso de um pulso inicial de $(\pi/2)_x$ em um sistema de spin, temos que:

$$\hat{\rho}(\tau) = \frac{1}{(2I+1)} \hat{1} + \frac{1}{(2I+1)KT} \gamma \hbar B_0 \left[\hat{I}_y \cos(\Omega_0\tau) - \hat{I}_x \sin(\Omega_0\tau) \right]. \quad (41)$$

Os termos calculados acima não levam em consideração que a magnetização gerada no sistema após os pulsos, tende a restabelecer sua população de equilíbrio. Essa tendência é devido as interações do sistema e é descrita por um tempo de relaxação. Para a magnetização transversal (plano x-y) o tempo de relaxação é comumente definido por T_2 , chamado também de tempo de relaxação spin-spin. Considerando a não-homogeneidade do campo estático B_0 , a relaxação transversal obtida é dada por T_2^* , com $\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_{n-ho}}$, sendo $1/T_{n-ho}$ a

contribuição devido a não homogeneidade de B_0 , para a taxa de relaxação transversal. Para a magnetização longitudinal (ao longo do eixo z) o tempo de relaxação é comumente definido por T_1 . Assim, a FID após um pulso de $(\pi/2)_x$ detectada na espira é dada por:

$$V_{\text{espira}} \sim \omega_0 \cos(\omega_0 \tau) \exp\left(-\tau/T_2^*\right), \quad (42)$$

que é uma função oscilatória que decai assintoticamente pela exponencial.

A tensão gerada na espira tem frequência muito alta (da ordem de 10^2 MHz), para os componentes eletrônicos que digitalizam o sinal, os ADC's (*Analogue-digital converters*). Para evitar este problema, o sinal é enviado para um “*mixer*” que multiplica o sinal de FID pela onda eletromagnética com frequência ω_{ref} , de modo a transformar o sinal de saída para:

$$V_{\text{FID}} \sim \cos(\Omega_0 \tau) \exp\left(-\tau/T_2^*\right). \quad (43)$$

Isto reduz substancialmente a frequência do sinal de saída (da ordem de KHz). No caso de amostras que possuem W tipos de núcleos observados não magneticamente equivalentes, por exemplo, a expressão de FID é dada por:

$$s(\tau)_{\text{FID}} \sim \sum_{p=1}^W A_p \cos\left[i(\Omega_{0,p} \tau - \varphi_{\text{rec}} - \varphi_{\text{dig}})\right] \exp\left(-\tau/T_{2,p}^*\right), \quad (44)$$

em que a soma em p percorre todas as frequências dos átomos observados magneticamente, não equivalentes e A_p é a amplitude do sinal devida a cada isótopo magneticamente não equivalentes.

O gráfico da função FID descrito pela Eq. (44) é de difícil quantificação, tanto do ponto de vista do cálculo do decaimento exponencial da amplitude do sinal, quanto da determinação da frequência de evolução do sinal. O caso se agrava para a observação de várias frequências no mesmo espaço de FID observável. Para resolver este problema, as frequências individuais $\Omega_{0,p}$ podem ser obtidas do FID através da transformada de Fourier:

$$S(\Omega) = \int_0^{\infty} s(\tau) \exp(-i\Omega\tau) d\tau. \quad (45)$$

A Figura 3.2 apresenta o exemplo de um FID composto por três frequências de oscilação diferentes. A solução para esse caso, com $s(\tau)_{FID}$, é a parte real e imaginária da função

Lorentziana:

$$S(\Omega) = \sum_p S_p(\Omega) = \sum_p a_p (A_p + iD_p), \quad (46)$$

com:

$$\begin{aligned} A_p \left(\Omega; \Omega_{0,p}, \frac{1}{T_{2,p}^*} \right) &= \frac{\frac{1}{T_{2,p}^*}}{\left(\frac{1}{T_{2,p}^*} \right)^2 + (\Omega - \Omega_{0,p})^2} \\ D_p \left(\Omega; \Omega_{0,p}, \frac{1}{T_{2,p}^*} \right) &= -\frac{(\Omega - \Omega_{0,p})}{\left(\frac{1}{T_{2,p}^*} \right)^2 + (\Omega - \Omega_{0,p})^2}. \end{aligned} \quad (47)$$

Figura 3.2 – FID simulado com três diferentes frequências de ressonância e três diferentes tempos de relaxação da magnetização transversal (A). Parte real (B) e imaginária (C) da transformada de Fourier do FID.

3.3.2 – Interações internas e seus efeitos em espectros de RMN

A discussão acima se restringiu ao caso mais simples, desconsiderando uma série de fatores, como por exemplo, a interação dos núcleos com seus elétrons e com íons vizinhos, efeitos devido à temperatura, entre outros. Além disso, não consideramos o fato de que em um sólido, a orientação da rede em relação ao campo magnético também deve ser levada em conta. Para sanar esta deficiência, deve-se inserir no hamiltoniano os termos complementares devido às interações inicialmente negligenciadas, e então obter a evolução do sistema (FID)

após o pulso eletromagnético⁴. As interações consideradas no sistema deste trabalho, são a interação Zeeman ($\hat{H}_Z$), interação do núcleo com o pulso emitido ($\hat{H}_{RF}$), o deslocamento químico ($\hat{H}_{CS}$), a interação quadrupolar ($\hat{H}_Q$) e a interação do núcleo com centros paramagnéticos ($\hat{H}_{Par}$). As duas primeiras já foram descritas anteriormente.

- Deslocamento químico

A interação de deslocamento químico é a interação do núcleo com os elétrons, que na presença de campo magnético externo, produzem campo adicional ao campo aplicado, alterando levemente a frequência natural de precessão do momento magnético do núcleo. O termo do hamiltoniano devido a esta interação é dado por:

$$\hat{H}_{CS} = \gamma \hat{I} \cdot \vec{\sigma} \cdot \vec{B}_0, \quad (48)$$

em que $\vec{\sigma}$ é o tensor de deslocamento químico, representado por:

$$\vec{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix}. \quad (49)$$

O tensor pode ser escrito no seu sistema de referência principal (PAF – em inglês, *principal axis frame*), onde este é diagonal.

$$\vec{\sigma}^{PAF} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx}^{PAF} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{yy}^{PAF} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz}^{PAF} \end{pmatrix}. \quad (50)$$

⁴ No intervalo de tempo onde os pulsos próximos da frequência de Larmor do sistema estão sendo aplicados, pode ser mostrado que a evolução do sistema se dá quase exclusivamente devido à presença do pulso, exceto por casos excepcionais não tratados aqui (34).

Devido ao efeito do $\hat{H}_{CS}$, a frequência de precessão dos núcleos passa a ter uma dependência angular dada por:

$$\omega_{CS}(\theta, \varphi) = -\omega_0 \left[\sigma_{xx}^{PAF} \sin^2(\theta) \cos^2(\varphi) + \sigma_{yy}^{PAF} \sin^2(\theta) \sin^2(\varphi) + \sigma_{zz}^{PAF} \cos^2(\theta) \right], \quad (51)$$

em que os ângulos polar e azimutal θ e φ especificam a orientação do campo magnético no PAF.

Para o caso de amostra cerâmica, todas as orientações estão presentes no experimento, de modo que o espectro de RMN contém um alargamento devido à variação da frequência de deslocamento central, chamado padrão de pó.

- Interação de quadrupolo

Núcleos com número de spin $I > \frac{1}{2}$ são caracterizados por uma distribuição assimétrica de cargas elétricas, as quais são caracterizadas por um momento de quadrupolo. Os núcleos com momento de quadrupolo interagem com o gradiente do campo elétrico devido a distribuição de cargas nas suas vizinhanças. O hamiltoniano que descreve esta interação é dado por (39):

$$\hat{H}_Q = \frac{eQ}{2I(2I-1)\hbar} \hat{I} \cdot \vec{V} \cdot \hat{I}, \quad (52)$$

em que eQ é o momento de quadrupolo do núcleo e $\vec{V}$ é o tensor da segunda derivada do potencial elétrico dado por:

$$(V)_{\alpha\beta} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \alpha \partial \beta} \text{ com } \alpha, \beta = x, y, z. \quad (53)$$

$\vec{V}$ pode ser diagonalizado, assim como descrito para o caso do tensor de deslocamento químico. Então tem-se somente as componentes $(V)_{xx}$, $(V)_{yy}$ e $(V)_{zz}$, escolhidas do menor

valor para o maior. O termo $(V)_{zz}$ é comumente referido como máximo gradiente do campo elétrico (eq). No caso das componentes do tensor diagonal, temos que $\sum (V)_{ii} = 0$ (equação de Laplace), e todas as componentes podem ser comprimidas no parâmetro de assimetria η e na constante de acoplamento quadrupolar C_Q :

$$\eta = \frac{(V)_{xx} - (V)_{yy}}{(V)_{zz}}; \quad C_Q = e^2 q Q. \quad (54)$$

Se a interação de quadrupolo é pequena quando comparada com a interação Zeeman, podemos utilizar a teoria de perturbação em 1º ordem na correção da energia. Neste caso, o hamiltoniano da interação quadrupolar em coordenadas de laboratório será:

$$\hat{H}_Q^{(1)} = \frac{C_Q}{8I(2I+1)} [3\cos^2(\theta) - 1 + \eta \sin^2(\theta) \cos(2\varphi)] [3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2], \quad (55)$$

em que θ e φ são os ângulos que relacionam o sistema de coordenadas de laboratório com o sistema de eixo principal de $\vec{V}$. Desse modo, a correção em 1º ordem da energia dos estados de spin do núcleo é dada por (38):

$$E_Q^{(1)} = \frac{C_Q}{8I(2I+1)} [3\cos^2(\theta) - 1 + \eta \sin^2(\theta) \cos(2\varphi)] [3m_I^2 - I(I+1)]. \quad (56)$$

Note-se que a correção em primeira ordem depende de m_I^2 , de modo que a energia de transição $|\frac{1}{2}\rangle \leftrightarrow |-\frac{1}{2}\rangle$ não é alterada.

Para os casos em que o acoplamento quadrupolar é intenso (da ordem de 1 MHz) é necessário o uso da correção da energia em segunda ordem. A correção da energia para estes casos é dada por:

$$E_Q^{(2)} \propto \frac{1}{\omega_L} \frac{C_Q}{4I(2I+1)} \sum_{k=0}^2 \sum_{n=0}^{-k} A^{2k}(I, m_I) B_{2n}^{2k}(\eta) D_{2n,0}^{2k}(\theta, \varphi), \quad (57)$$

em que:

$$\begin{aligned}
A^0 &= I(I+1) - 3m_I^2 & B_0^0 &= -(3+\eta^2)/5 & B_0^4 &= (18+\eta^2)/140 \\
A^2 &= 8I(I+1) - 12m_I^2 - 3 & B_0^2 &= (\eta^2 - 3)/14 & B_{\pm 2}^4 &= 3\eta(5/140)^{1/2} \\
A^4 &= 18I(I+1) - 34m_I^2 - 5 & B_{\pm 2}^2 &= \eta(3/14)^{1/2} & B_{\pm 4}^4 &= \eta^2(3/2240)^{1/2}
\end{aligned} \tag{58}$$

e $D_{2n,0}^{2k}(\theta, \varphi)$ são as matrizes de Wigner que dependem do ângulo entre o eixo principal do tensor $\vec{V}$ (sistema de eixos PAS) e o sistema de referência do laboratório. A correção de segunda ordem da interação quadrupolar incrementa a largura de linha e adiciona parâmetros assimétricos na forma da linha de absorção da amostra, mesmo sob condições de rotação em ângulo mágico (MAS – em inglês, *magic-angle spinning*, item 3.3.3).

- Interação com centros paramagnéticos

Em amostras que possuem íons paramagnéticos, as interações dos núcleos observados por RMN com os centros paramagnéticos devem ser consideradas. Estas interações são responsáveis por deslocamentos em frequência e alargamento dos espectros de RMN. Existem duas interações dominantes neste processo: 1) a propriedade de delocalização de elétrons desemparelhados permite que estes interajam com o núcleo observado via contato (contato de Fermi); 2) a susceptibilidade magnética devida aos íons paramagnéticos resulta em uma interação do tipo dipolar (interação de pseudo-contato). A primeira interação é isotrópica e a segunda é anisotrópica. Ambas resultam em deslocamentos nos espectros RMN dependendo linearmente do número de primeiros vizinhos paramagnéticos do núcleo observado (41).

A alteração do campo magnético sentido pelo núcleo devido a interação de contato de Fermi é dada por (41):

$$\Delta H = a_n \langle S_z \rangle / \gamma h, \tag{59}$$

em que a_n é a constante hiperfina elétron-núcleo e $\langle S_z \rangle$ é o valor esperado da componente z do spin do centro paramagnético.

Para o caso da interação de pseudo-contato, o deslocamento em frequência do espectro de RMN é dado por (41):

$$\sigma_p = \frac{-g^2 \beta^2 j(j+1)(2j-1)(2j+3)F}{60(KT)^2 r^{-3}}, \quad (60)$$

em que g é o fator de Landé, r é a distância entre o núcleo observado e o centro paramagnético, j é o momento angular total do átomo paramagnético e F é o fator angular da interação. Para os casos onde o íon paramagnético está em simetria axial, por exemplo, o termo angular é dado por (41):

$$F = A_2^0 \langle r^2 \rangle (3 \cos^2 \theta - 1) \langle j || \alpha || j \rangle, \quad (61)$$

sendo θ o ângulo entre o eixo principal magnético do íon paramagnético e r , $\langle j || \alpha || j \rangle$ é um coeficiente numérico, e $A_2^0 \langle r^2 \rangle$ é o parâmetro de campo cristalino do íon paramagnético.

3.3.3 – Técnicas experimentais de RMN em sólidos

– Sequência de pulsos Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG)

O primeiro experimento com sequência de pulsos foi proposto por Hahn em 1950 e hoje é conhecido como eco-Hahn. O objetivo do experimento era medir o tempo de relaxação spin-spin, T_2 , em amostras líquidas. A sequência de pulso foi 90° - τ - 180° - τ , e Hahn previu corretamente que seria necessário considerar a não homogeneidade do campo aliada ao processo de difusão das partículas para extrair corretamente T_2 (42). Em 1954, H. Y. Carr e E. M. Purcell (42), propuseram uma variação com a sequência $[90^\circ x - \tau - (180^\circ x - 2\tau)_n]$ para evitar

efeitos de difusão. Em 1958, S. Meiboom e D. Gill (43) proporam incluir pulsos com diferença de fase de 90° para subtrair erros cometidos na definição dos pulsos aplicados. Sendo assim, a sequência conhecida por CPMG é constituída de $[90^\circ_x - \tau - (180^\circ_y - 2\tau)_n]$. Em 1977, A. N. Garraway mostrou que a transformada de Fourier do decaimento do eco em CPMG resulta em *spikelets* cuja envoltória simula o padrão de pó. Siegel et. al. (44) mostraram que a sequência CPMG modificada, apresentada na Fig. 3.3 (44), resulta em melhor relação sinal ruído. O CPMG-modificado insere uma sequência de pulso com 90°_y no lugar do 180°_y utilizado no CPMG convencional. O espectro é coletado no intervalo de tempo $\langle 2\tau \rangle$, n vezes, até o momento em que a magnetização decai ao nível de ruído.

Figura 3.3 – Sequência de pulsos CPMG-modificado (44).

A relação sinal/ruído foi estimada por Lefort et al. (45), e é dada por:

$$G_{S/N} \approx 2\sqrt{T_2 T_{off}} (2\tau)^{-1}, \quad (62)$$

sendo T_2 o tempo de relaxação transversal efetivo e T_{off} é o tempo em que o sinal torna-se da ordem do ruído. Veja que diminuir a distância entre os *spikelets*, ou seja, aumentar τ significa, significa diminuir a relação sinal/ruído.

– Rotação em ângulo mágico (MAS)

Na descrição do deslocamento químico e da interação de quadrupolo, viu-se que vários termos angulares devem ser considerados. Para amostras policristalinas os termos angulares

devem ser considerados num mesmo experimento. O espectros resultantes são demasiado complexos e contém informações de várias interações, cujos efeitos são difíceis de separar. Parte dos termos anisotrópicos são suprimidos via rotação da amostra em ângulo mágico ($54,7^\circ$). Esta rotação introduz uma dependência temporal do hamiltoniano.

De modo geral, as interações podem ser escritas através de um termo isotrópico, um termo anisotrópico proporcional à $\left[3\cos^2(\theta_{rot})-1\right]$ e um termo dependente do tempo. Para $\theta_{rot.} = 54,7^\circ$, o termo anisotrópico anula-se, enquanto o termo dependente do tempo anula-se para $\tau_r\Delta\nu \ll 1$ (46), sendo τ_r o período de rotação da amostra em ângulo mágico e $\Delta\nu$ é a largura do espectro. Para condições onde $\tau_r\Delta\nu \geq 1$ linhas satélites aparecem nos intervalos

$$\nu_{sat} = \frac{1}{\tau_r}.$$

As condições de MAS suprimem as interações de deslocamento químico e quadrupolar na aproximação de 1º ordem. Para os casos onde termos de 2º do hamiltoniano quadrupolar devem ser considerados, condições de MAS não são suficientes para suprimir a anisotropia da interação. O centro de gravidade do espectro de absorção é dado por um termo de deslocamento químico mais um termo de deslocamento quadrupolar. Desse modo obtém-se:

$$\delta_{CG} = \delta_{CS} + \delta_Q \quad (63)$$

com

$$\delta_Q = -D_{lm} \frac{P_Q^2}{\nu_0^2} \quad \begin{aligned} D_{lm} &= \frac{3}{40} \frac{I(I+1) - 9m_l(m_l-1) - 3}{I^2(2I-1)^2} \\ P_Q &= C_Q \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (64)$$

e ν_0 a frequência central.

Capítulo 4 – Experimental

4.1 – Preparação das amostras PLZT:TR

As amostras PLZT 9/65/35 não dopadas ou dopadas com Nd^{3+} , Yb^{3+} , Y^{3+} e Sc^{3+} foram preparadas através de reação de estado sólido dos óxidos precursores. O processo utilizado neste trabalho é bem similar ao descrito em (2,8,9,16,17). A cerâmica PLZT 9/65/35 não dopada é obtida a partir da mistura dos óxidos PbO (NGK 99,3 % no GCFerr⁵, Acros Organics 99,9+ % no Ak. Eckert), La_2O_3 (Aldrich 99,9 % no GCFerr, Alfa Aesar 99,9 % no Ak. Eckert), TiO_2 (Vetec 99,9 % no GCFerr, Sigma Aldrich – 99,9 % no Ak. Eckert) e ZrO_2 (TAM 99,9 % no GCFerr, ABCR 99,9+ % no Ak. Eckert), na proporção estequiométrica $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})_{1-x/4}\text{V}(\text{B})_{x/4}\text{O}_3$. Na proporção 9/65/35, $x = 0,09$ e $y = 0,65$, considerando-se vacâncias no sítio B. Como descrito no capítulo 1, a substituição de Ti^{4+} por Zr^{4+} provoca vacâncias no sítio A e portanto essa mistura possui excesso de Pb^{2+} na sua composição. Os óxidos são moídos em moinho de bolas por 3 horas a 200 rpm de modo que os grãos atingem tamanho médio menor que 2 μm . Os óxidos são peneirados (60 mesh) e calcinados a 950 °C/3h com incremento na temperatura de 5 °C/min e resfriamento de 7 °C/min. O resultado da calcinação é a formação de duas fases perovskita, sendo uma romboédrica e a outra tetragonal (grupo espacial R3m e P4mm, respectivamente (7,47)), conforme pode-se observar na

⁵ As amostras foram obtidas no grupo de cerâmicas ferroelétricas da Universidade Federal de São Carlos-SP (GCFerr - UFSCar) e no grupo do Prof. Dr. Hellmut Eckert (Ak. Eckert) do Institut für Physikalische Chemie, Westfälische Wilhelms-Universität Münster (WWU - Münster).

difração de raios-X da figura 4.1. Esse comportamento é esperado na calcinação, uma vez que o composto PLZT 9/65/35 está presente na fronteira entre fase tetragonal e romboédrica do diagrama de fases (Fig. 1.2).

Figura 4.1 – Difração de raios-X (DR-X) do composto PLZT 9/65/35 calcinado comparado com os picos de difração das estruturas romboédrica e tetragonal do grupo espacial R3m e P4mm, respectivamente. As discrepâncias nos valores de 2θ e nas intensidades são devido ao fato de que os difratogramas foram simulados somente pelos átomos Pb e Zr com parâmetros de cela médios para os compostos PLZT com fase romboédrica e tetragonal obtidos por Cuffini et al. (7) e Breval et al. (47). Os demais picos são devidos à presença de óxidos precursores ainda não reagidos.

As amostras calcinadas são processadas em moinho de bolas por 10 horas a 200 rpm⁶ para homogeneização, submetidas a $\sim 100^\circ\text{C}$ em estufa para secagem, peneiradas (60 mesh) e conformadas em pastilhas via prensagem uniaxial. As pastilhas são seladas em cadinho de alumina (Al_2O_3) com a mistura PZ+Z ($\text{PbO} + \text{ZrO}_2 + 0,28 \text{ ZrO}_2$) e sinterizadas a $1200^\circ\text{C}/3\text{h}$ com a mesma taxa de aquecimento e resfriamento da calcinação. A sinterização ocorre na temperatura acima da temperatura de volatilização de PbO ($\sim 890^\circ\text{C}$ [8]). A perda de Pb^{2+} do

⁶ O moinho de bolas do GCFerr possui container plástico enquanto o do Ak. Eckert possui container de zircônia. Essa característica faz do moinho no Ak. Eckert pelo menos 3 vezes mais eficiente que o utilizado no GCFerr. Sendo assim, no Ak. Eckert, o tempo de moagem de mistura e homogeneização, foi reduzido para 2 e 3 horas, respectivamente, a 200 rpm.

PLZT nesta etapa é compensada pela atmosfera rica em Pb e ao surgimento de vacâncias no sítio A. Sendo assim, os grãos crescem de modo a densificar a amostra e assim ser obtido, no caso de sinterização com prensagem a quente, amostras transparentes com grãos em torno de 8 μm (17). As estruturas romboédrica e tetragonal passam a formar uma única fase denominada pseudo-cúbica. A difração de raios-X da fase pseudo-cúbica com seus picos indexados é apresentada na figura 4.2. A denominação pseudo-cúbica é dada a materiais que apresentam propriedades físicas atribuídas a materiais anisotrópicos (estrutura não cúbica), porém com estrutura identificada por diversas técnicas como cúbica.

Figura 4.2 – DR-X da cerâmica PLZT 9/65/35 não dopada apresentando fase única pseudo-cúbica com os devidos planos indexados.

É necessário destacar que foram utilizados dois métodos na obtenção das amostras dopadas. No primeiro os óxidos dopantes TR_2O_3 ($\text{TR} = \text{Nd}, \text{Yb}, \text{Y}$ e Sc) foram adicionados à matriz PLZT após a etapa de calcinação, e então reprocessados a partir da etapa de mistura dos óxidos. Este método, ao qual se referirá como “convencional” (CON), foi utilizado em trabalhos anteriores (8,9,16) e serviu como base de comparação da qualidade das amostras

dopadas pelo método dos “precursores óxidos dopados” (POD). Os óxidos utilizados na dopagem das amostras e na preparação do precursores óxidos dopados foram Nd_2O_3 (Sigma Aldrich – 99,99 %), Y_2O_3 (ABCR – 99.99 %), Yb_2O_3 (ABCR – 99.99 %) e Sc_2O_3 (Alpha Aesar – 99,99 %).

No processo POD, óxidos dopados $(\text{La,Nd})\text{O}_3$, $(\text{La,Y})\text{O}_3$ e $(\text{Zr,Yb})\text{O}_2$ foram preparados anteriormente à etapa de mistura dos precursores. Estes óxidos foram obtidos através das misturas $(\text{La}_2\text{O}_3+\text{Nd}_2\text{O}_3)$, $(\text{La}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3)$ e $(\text{ZrO}_2+\text{Yb}_2\text{O}_3)$, com base na semelhança de raios iônicos, diagramas de fases favoráveis e coincidência do sítio de ocupação na matriz PLZT (5). As amostras via POD dopadas com Nd^{3+} e Y^{3+} foram obtidas acrescentando-se o dopante na matriz, visto que a tendência desses íons é a substituição no sítio A (5), que possui perda de Pb^{2+} no processo de sinterização (7,17). As amostras via POD dopadas com Yb^{3+} foram obtidas de modo que o íon dopante substituísse um íon Zr^{4+} . Amostras dopadas com Sc^{3+} foram preparadas apenas via método CON, devido à baixa formação de fase secundária para altas concentrações do dopante, identificada via DR-X (item 5.1.2).

Os óxidos dopantes foram adicionados em peso, em relação a quantidade total de PLZT. A escolha de dopagem padronizada pelo peso do óxido dopante foi feita para comparação com trabalhos antecedentes do grupo (8,9,16,29). As amostras foram preparadas até a concentração de dopante em que fases secundárias aparecessem evidentes nos difratogramas de raios-X (Fig. 5.8, 5.10, 5.13 e 5.15) (0,1 - 4,0 %), exceto para o conjunto PLZT:Sc, preparado até 6,0 %.

A estequiometria das amostras foi calculada considerando-se vacâncias no sítio B, conforme descrito no item 1.1, com adição dos óxidos dopantes TR_2O_3 para o caso da sinterização no procedimento CON. É válido lembrar que esta é a estequiometria de partida do material, não representando a estequiometria final do material após sinterização. Para o caso POD das amostras PLZT:Nd e PLZT:Y, os óxidos dopantes $(\text{La,Nd})\text{O}_3$ e $(\text{La,Y})\text{O}_3$

foram formados de modo a manter a razão molar PLZT (9/65/35) e inserir o íon dopante de modo adicional. Para as amostras PLZT:Yb – POD, os óxidos (Zr,Yb)O₂ foram formados de modo que o íon dopante (Yb³⁺) substituísse o Zr⁴⁺. As estequiometrias iniciais das amostras nos casos CON (Eq. 65), POD (Eq. 66) e POD dopado com itérbio (Eq. 67) são dadas por:

$$(Pb_{0.91}La_{0.09})(Zr_{0.65}Ti_{0.35})_{1-\frac{0.09}{4}}O_3 + \frac{M}{2}TR_2O_3 \quad (65)$$

$$(Pb_{0.91}La_{0.09}TR_M)(Zr_{0.65}Ti_{0.35})_{1-\frac{0.09}{4}}O_3 + \frac{M}{2}O_3 \quad (66)$$

$$(Pb_{0.91}La_{0.09})(Zr_{0.65-M}TR_MTi_{0.35})_{1-\frac{0.09}{4}}O_3 + \frac{M}{2}\left(1-\frac{0.09}{4}\right)O_3 \quad (67)$$

Os valores em concentração molar percentual dos dopantes nos compostos seguem na tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Valores em concentração molar percentual dos dopantes para as amostras PLZT 9/65/35 dopadas com concentrações em peso entre 0,1 e 6,0 %.

	0,1 %	0,5 %	1,0 %	2,0 %	3,0 %	4,0 %	6,0 %
PLZT:Nd ³⁺	0,2	1,0	1,9	3,8	5,8	7,7	11,5
PLZT:Y ³⁺	0,3	1,4	2,9	5,7	8,6	11,5	17,2
PLZT:Sc ³⁺	0,5	2,3	4,7	9,4	14,1	18,8	28,1
PLZT:Yb ³⁺	0,2	0,8	1,6	3,3	4,9	6,6	9,8

Uma parte extensa do trabalho foi dedicada à preparação dos óxidos precursores (La,Nd)₂O₃, (La,Y)₂O₃ e (Zr,Yb)O₂. A idéia principal era obter óxidos reagidos, ou seja, cujas estruturas, não necessariamente monofásicas, fossem formadas pelos átomos de ambos os óxidos. Os óxidos foram preparados através de reação estado sólido. A partir dos diagramas de fase dos compostos e análise térmica, determinou-se a temperatura e tempo de formação dos óxidos, conforme descrito no item 5.1. As estruturas foram analisadas por DR-X. Os óxidos precursores dopantes obtidos e as relações estequiométricas seguem na tabela 4.2. As relações estequiométricas dos óxidos foram calculadas de modo a conservar a dopagem final

das amostras PLZT:TR descrita acima. Deste modo, os óxidos obtidos têm as seguintes relações estequiométricas:

Tabela 4.2 – Óxidos precursores obtidos com as relações estequiométricas utilizados na produção das amostras PLZT:TR.

Valores de relação molar dos óxidos precursores dopantes						
	0,1 %.	0,5 %	1,0 %	2,0 %	3,0 %	4,0 %
(La,Nd) ₂ O ₃	0.042	0.192	0.36	0.60	0.78	0.92
(La,Y) ₂ O ₃	0.062	0.280	0.48	0.78	0.98	1.12
(Zr,Yb)O ₂	3.5.10 ⁻³	17.4.10 ⁻³	3.5.10 ⁻²	7.0.10 ⁻²	1.04.10 ⁻¹	1.14.10 ⁻¹

Para efeitos de conveniência na notação dos precursores óxidos dopados, as citações dos óxidos a partir deste ponto foram padronizadas como (La,Nd)₂O₃ X, (La,Y)₂O₃ X e (Zr,Yb)O₂ X, onde X é a porcentagem em massa do óxido dopante na amostra PLZT para o qual foi produzido.

4.2 – Difração de Raios-X (DR-X)

As medidas de DR-X foram realizadas no Grupo de Cristalografia do IFSC-USP, São Carlos, em um difratômetro Rigaku Rotaflex com radiação Cu K_{α1} (λ = 1.54051 nm) com varredura contínua de 2 °/min na faixa de 20 a 60 °, e no grupo do Prof. Dr. Rainer Pöttgen, Institut für Physikalische Chemie, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, Alemanha, em câmera Guinier (ENRAF-NONIUS, tipo FR 552) com radiação Cu K_{α1}. No segundo caso as amostras foram masseradas e depositadas em fita adesiva (Scotch[®], Magic[™] Tape 810) anteriormente colada em uma janela metálica. A fita adesiva não apresenta qualquer pico de difração. Uma amostra de quartzo α (a = 4.3130 nm e c = 5.4046 nm) foi utilizada como

referência em todas as medidas. Os feixes difratados foram coletados por onze minutos em filmes flexíveis compostos por pequenos cristais foto estimuláveis ($\sim 5 \mu\text{m}$) do fosfóro fluoreto brometo de bário dopado com európio divalente (BaFBr: Eu^{2+}). Os filmes foram escaneados por feixes de laser num sistema Fujifilm BAS 1800, digitalizados pelo programa AIDA (48) e tratados pelo programa WinXPOW (49). As simulações dos difratogramas foram feitas através do programa WinXPOW (49), a partir do conhecimento do grupo espacial da estrutura, os parâmetros de cela, as posição e o tipos de átomos (isto é, o fator de forma, como descrito em 3.2) na cela. As medidas de DR-X nos óxidos e amostras que contém Nd^{3+} foram realizados no difratômetro de varredura, enquanto o restante das medidas foram realizadas na camera Guiner. Vale ressaltar que por comparação de medidas de DRX na mesma amostra realizadas nos dois equipamentos, viu-se que a qualidade dos dados obtidos em ambos é bastante similar.

4.3 – Análise térmica (DTA-TG)

As medidas de análise térmica diferencial e termogravimétrica (DTA-TG) foram feitas com cadinho e referência de alumina (Al_2O_3) em analisador térmico Netzsch STA 409 C/CD em Münster e Netzsch STA 409 EP no GCFerr. A amostra e a referência são pesadas de modo a possuir a mesma massa inicial da referência ($\sim 40 \text{ mg}$) e aquecidas a taxa de $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$ em atmosfera ambiente. A referência não apresenta qualquer perda de massa ou transição que produza fluxo de calor. A perda de massa das amostras em relação a temperatura é medida por uma balança acoplada aos cadinhos. A diferença de calor absorvida ou emitida pelas amostras é medida a partir da tensão gerada em termopares acoplados aos cadinhos.

4.4 – Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Experimentos de RMN de ^{207}Pb por CPMG-modificado (item 3.3.3) foram realizados em espectrômetro BRUKER ADVANCE DSX 500 FT-NMR ($B_0 = 11.7\text{ T}$) utilizando sonda HP WB73A MAS 4BL CP BB VTN Leingabe P-X. Uma amostra sólida de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ($\omega_{\text{rf}} = 104,3\text{ MHz}$ a 11.7 T) foi utilizada como referência a 0 ppm com espectro obtido em MAS (item 3.3.4) a 5 kHz . Os espectros foram obtidos, referenciados e tratados pelo programa TOPSPIN (50) e dmfit (51). Os experimentos de ^{207}Pb CPMG-modificado foram realizados com pulso de 90° com $\sim 3,5\text{ }\mu\text{s}$, tempo de preparação (τ_1) $75\text{ }\mu\text{s}$, tempo de re-foco (2τ) $120\text{ }\mu\text{s}$, tempo de espera para a coleta (τ_2) $20\text{ }\mu\text{s}$, número de sequências (n) 113, e tempo de relaxação $2,5\text{ s}$.

As medidas de ^{207}Pb com pulsos em sequência CPMG-modificado foram realizadas com a frequência do pulso emitido dividida em 16 intervalos ao longo do padrão de pó do isótopo. Isso é necessário uma vez que o padrão de pó neste caso é da ordem de 4000 ppm (Fig. 5.19, 5.20 e 5.21) e portanto, não há possibilidade da sonda estar sintonizada em toda essa faixa de frequência. Além disso, também não seria possível trabalhar com um pulso com tal faixa de frequência. A sonda foi sintonizada para conjuntos de 4 frequências de pulso, de modo que a curva de atenuação do sinal nas frequências observadas não tivesse alteração significativa. Sendo assim, o experimento foi realizado com 16 frequências do pulso aplicado e observado, e 4 frequências de sintonização da sonda. Na região onde termina o padrão de pó a relação sinal/ruído é menor, e portanto, um maior número de varreduras é necessário. Na tabela 4.3 apresentam-se as frequências dos pulsos, as frequências de sintonia da sonda e o número de varreduras para os experimentos de ^{207}Pb CPMG-modificado. Os espectros finais são compostos pelos dados dos experimentos realizados em diferentes frequências, normalizados pelo número de varreduras.

Após realizar um conjunto de experimentos com as amostras PLZT:Nd - POD e PLZT:Y - POD, constatou-se que uma otimização desse experimento deveria ser feita para que o erro experimental fosse suficientemente pequeno em relação ao efeito dos íons paramagnéticos sobre o isótopo ^{207}Pb . Sendo assim, passou-se a realizar menor número de varreduras na região de menor deslocamento químico e maior número de varreduras na região de maior deslocamento, região espectral onde a influência dos íons paramagnéticos é importante. Também passou-se a utilizar rotor 4 mm de baixa velocidade, tal que maior quantidade de amostra pudesse ser inserida no rotor.

Tabela 4.3 – Frequência em MHz e ppm do pulso aplicado, da sintonia da sonda e o número de varreduras em múltiplos de 1024 (1 k) para cada intervalo.

ν_1 (MHz)	ν_1 (ppm)	ν_{sint} (MHz)	Nº de varreduras
104,37385	996	104,40509	4 k
104,39471	1196		3 k
104,41546	1395		0,5 k
104,43631	1595		0,5 k
104,46405	1861	104,50565	0,5 k
104,49178	2127		0,5 k
104,51952	2393		0,5 k
104,54725	2659		0,5 k
104,57499	2925	104,6166	1 k
104,60273	3191		2 k
104,63046	3457		2 k
104,65820	3723		3 k
104,67895	3922	104,7101	3 k
104,69980	4122		3,5 k
104,72055	4321		4 k
104,74140	4521		5 k

As medidas de RMN de ^{45}Sc no conjunto PLZT:Sc – CON foram realizadas em espectrômetro Bruker DSX-500 em sonda 4 mm MAS de alta velocidade, com rotação em

ângulo mágico (15 kHz), e frequência de excitação em torno de 121,5 MHz. Os espectros foram obtidos após pulso normal de 90° aplicado em 1,25 μ s e tempo de relaxação de 0,5 s. O deslocamento químico é referido à uma solução 0,2 M de nitrato de escândio.

4.5 – Absorção no Infravermelho (FT-IR)

Os experimentos de FT-IR foram realizados em espectrômetro NICOLET AVATAR-360 com um sistema Smart Orbit acoplado. O suporte Smart Orbit permite realizar medidas por reflexão direto da amostra, sem a necessidade de pastilhamento com outro material. As medidas foram realizadas para números de onda entre 400 e 4000 cm^{-1} , com resolução em torno de 2 cm^{-1} . No espectrômetro, a seleção da frequência da onda de excitação, proveniente da lâmpada, é feita por um interferômetro de Michaelson-Morley e a relação intensidade da radiação/tempo é transformada via Fourier para o regime intensidade/frequência.

4.6 – Espalhamento Raman

As medidas de espalhamento Raman foram realizadas em um espectrofotômetro Raman confocal LABRAM System – HR 800 com feixe incidente de um laser YAG:Nd ($\lambda = 532 \text{ nm}$) com potência média de 11 mW. No espectrofotômetro, o feixe laser é focado na amostra através de um conjunto de lentes e um microscópio. A radiação emitida pela amostra é então coletada pelo microscópio e analisada por de um espectrógrafo baseado em uma grade de difração (600 gr/mm) e um detector (CCD). A resolução obtida com essa grade foi de $\Delta \bar{\nu} \sim 0,36 \text{ cm}^{-1}$, com boa relação sinal/ruído (Fig. 5.26).

4.7 – Luminescência

As medidas de luminescência das amostras PLZT:Nd – POD e PLZT:Yb – POD, foram realizadas no mesmo equipamento das medidas de espalhamento Raman, utilizando o mesmo princípio de funcionamento. A excitação das amostras foi feita através de um laser de diodo ($\lambda = 785 \text{ nm}$) com potência média de 34 mW. A resolução obtida foi de $\Delta\lambda \sim 0,05 \text{ nm}$, também com boa relação sinal/ruído.

Capítulo 5 – Resultados e discussões

5.1 – DTA-TG e DR-X

5.1.1 – Formação dos precursores óxidos dopados

Como descrito na seção 4.1, os precursores óxidos dopados com TR^{3+} foram preparados pela mistura de dois óxidos cujos íons metálicos apresentam raio iônico similar e diagrama de fases favorável para que a formação dos compostos ocorresse em temperatura relativamente baixa (não muito maior que a temperatura de sinterização do PLZT), e para que o sítio de ocupação preferencial dos íons metálicos fosse o mesmo, baseado nos resultados de Park et al. (5). Além disso, pontos eutéticos onde compostos muito estáveis poderiam ser formados foram evitados. Adotando esses critérios, os óxidos $(\text{La,Nd})_2\text{O}_3$, $(\text{La,Y})_2\text{O}_3$ e $(\text{Zr,Yb})\text{O}_2$ foram escolhidos.

Óxidos precursores não dopados foram tratados termicamente para obtenção da fase estrutural apropriada, eliminação de agregados orgânicos, entre outros. Dentre os óxidos precursores originais (PbO , La_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , Nd_2O_3 , Y_2O_3 , Yb_2O_3 e Sc_2O_3), discussão relevante deve ser feita para o óxido La_2O_3 .

- Óxido precursor La_2O_3

Na análise térmica dos óxidos precursores, verificou-se que o óxido La_2O_3 é instável a temperatura e atmosfera ambiente, convergindo para $\text{La}(\text{OH})_3$. Isso foi avaliado pelo difratograma de raios-X do óxido antes de qualquer tratamento térmico, e mesmo após tratamento a 650 °C/3h. O composto, supostamente La_2O_3 , foi identificado fielmente como $\text{La}(\text{OH})_3$ pela análise comparativa dos difratogramas de raios X e de fichas JCPDS (Fig. 5.1(a)). Foi imediatamente após tratamento térmico a 1200 °C/3h, verificou-se por DR-X a presença predominante do La_2O_3 , com picos de baixa intensidade do $\text{La}(\text{OH})_3$ (Fig. 5.1(b)). Diante desses resultados, realizou-se um estudo térmico de degradação do pó suposto como ser o La_2O_3 .

Na figura 5.2 temos as curvas de perda de massa do composto identificado como $\text{La}(\text{OH})_3$ em função da temperatura (TG). Os experimentos foram realizados para o óxido tratado a 1200 °C/3h imediatamente, e após 52h do tratamento. As curvas TG do óxido tratado após 52 horas, apresentam três faixas de temperatura onde há perda de massa. As perdas iniciam-se em torno de 300 °C, 500 °C e 620 °C, e cada uma delas foi atribuída a: 1º perda – devido a moléculas de água que estavam inseridas na microestrutura do $\text{La}(\text{OH})_3$; 2º perda – devido a moléculas de água inseridas na estrutura molecular do $\text{La}(\text{OH})_3$; 3º perda – devido a transição $\text{La}(\text{OH})_3 - \text{La}_2\text{O}_3$. Para o caso em que o experimento foi realizado imediatamente após tratamento térmico do óxido, não houve perda de massa. Estes resultados associados ao de DRX conduziram à necessidade de sempre se utilizar o La_2O_3 , imediatamente após tratamento a 1200 °C/3h. O comportamento de degradação do La_2O_3 também foi notado para os óxidos $(\text{La},\text{Nd})\text{O}_3$ e $(\text{La},\text{Y})\text{O}_3$, de modo que estes também foram utilizados para preparação das amostras, imediatamente após formados.

Figura 5.1 – DR-X do óxido La_2O_3 antes (a) e após (b) tratamento à $1200\text{ }^\circ\text{C}/3\text{h}$ (linhas tracejadas para o $\text{La}(\text{OH})_3$ e índices dos planos de reflexão para o La_2O_3).

Figura 5.2: TG do óxido La_2O_3 52 horas após tratamento a $1200\text{ °C}/3\text{h}$.

- O precursor óxido dopado $(\text{La,Nd})_2\text{O}_3$

Os óxidos La_2O_3 e Nd_2O_3 têm em comum o grupo espacial P-3m1 e parâmetros de cela similares ($a = 3.937\text{Å}$ e $c = 6.129\text{Å}$ para La_2O_3 ; $a = 3.829\text{Å}$ e $c = 5.998\text{Å}$ para Nd_2O_3). Por esta razão, os óxidos $(\text{La,Nd})\text{O}_3$ apresentaram a fase única reagida P-3m1 após calcinados em 1200°C por 3h, como confirmado por DR-X (Fig. 5.3). Os padrões de DR-X apresentam reflexões do composto La_2O_3 e reflexões coincidentes com o $\text{La}(\text{OH})_3$. A presença dessas reflexões é devida à não estabilidade dos óxidos a temperatura ambiente, assim como no caso do La_2O_3 . As reflexões atribuídas ao $\text{La}(\text{OH})_3$ foram notadas pois o composto é formado entre o final da preparação e a realização de medidas de DR-X (média de 5 dias). Este problema não se estendeu à produção das amostras, pois assim como no caso do La_2O_3 , tomou-se o cuidado de utilizá-los imediatamente após preparados, estes foram utilizados para a produção das amostras. Três observações importantes podem ser feitas a respeito dos padrões de DR-X dos compostos $(\text{La/Nd})\text{O}_3$: 1) A presença do íon Nd^{3+} no óxido La_2O_3 estabiliza o óxido a

temperatura ambiente a medida que maior porcentagem de Nd^{3+} é inserida no óxido. Isso pode ser notado pois a intensidade das reflexões atribuídas ao $\text{La}(\text{OH})_3$ reduz a medida que maior quantidade de Nd^{3+} é inserido no óxido La_2O_3 ; 2) Também pode-se observar um alargamento das linhas do La_2O_3 nos óxidos de maior concentração em Nd^{3+} . Isso demonstra que o íon Nd^{3+} está sendo inserido no óxido La_2O_3 , o que acrescenta à rede do óxido maior deformação e portanto maior alargamento dos picos de difração. 3) Os valores de 2θ dos picos similares aos do La_2O_3 assumem valores discretamente maiores à medida em que maior concentração Nd_2O_3 é inserido no óxido, ou seja, os valores de 2θ se aproximam dos valores de 2θ do composto Nd_2O_3 .

Figura 5.3 – DR-X dos óxidos $(\text{La,Nd})_2\text{O}_3$ 0,1, 0,5, 1,0, 2,0, 3,0 e 4,0 % formados a $1200^\circ\text{C}/3\text{h}$ e dos óxidos Nd_2O_3 , La_2O_3 e $\text{La}(\text{OH})_3$.

- Precursor óxido dopado $(La,Y)_2O_3$

O diagrama de fases do sistema La_2O_3/Y_2O_3 é um pouco mais complicado que o do sistema La_2O_3/Nd_2O_3 e a região no diagrama onde foram formados os óxidos contém diferentes estruturas, como pode ser visto na figura 5.4 (52).

Figura 5.4 – Diagrama de fases do sistema La_2O_3/Y_2O_3 (52). As linhas no eixo de proporção La_2O_3/Y_2O_3 marcam a estequiometria dos óxidos $(La,Y)_2O_3$ 0,1, 0,5, 1,0, 2,0, 3,0 e 4,0 % da esquerda para a direita. As indicações nas regiões fechadas são Lss (hexagonal, estrutura terra-rara tipo A), Pss (monoclínica, estrutura perovskita), P'ss (ortorrômbica, estrutura perovskita) e Yss (cúbica, estrutura terra-rara tipo C).

O óxido $(La,Y)_2O_3$ 3,0 % está muito próximo da relação estequiométrica onde é formada a estrutura perovskita ortorrômbica $LaYO_3$, cuja estrutura e padrão de DR-X foram relatados por Yamamura et al. (53). Deste modo, a comparação dos padrões de DR-X do composto $(La,Y)_2O_3$ 3,0 % e $LaYO_3$ foi utilizada para avaliar a reatividade dos óxidos no

procedimento utilizado. Resultado satisfatório foi obtido após moagem dos óxidos por 4 horas a 200 rpm em moinho de bolas e calcinação à 1300 °C/3h. A mesma análise não pôde ser realizada para os óxidos com diferentes relações estequiométricas, por não haver relatos de tais compostos na literatura. Contudo, considerou-se que a adoção do mesmo procedimento para os demais óxidos e a ausência das reflexões originais de pelo menos um dos óxidos precursores (La_2O_3 e Y_2O_3) (Fig. 5.5) fossem prova suficiente para se considerar que os óxidos $(\text{La,Y})_2\text{O}_3$ foram formados pelo procedimento realizado. Além disso, nota-se que os padrões de DR-X dos óxidos seguem a mudança da estrutura prevista pelo diagrama de fases. Por exemplo, os compostos $(\text{La,Y})_2\text{O}_3$ 0,1 e 0,5 % possuem picos de difração similares aos do composto La_2O_3 . O padrão de DR-X do composto $(\text{La,Y})_2\text{O}_3$ 1,0 % apresenta complexidade coerente com as duas fases Lss (hexagonal, estrutura terra-rara tipo A) e Pss (monoclínica, estrutura perovskita) previstas para o composto pelo diagrama de fases. O difratograma do composto $(\text{La,Y})_2\text{O}_3$ 2,0 % apresenta picos de difração característicos do difratograma do $(\text{La,Y})_2\text{O}_3$ 1,0 %, enquanto o difratograma do composto $(\text{La,Y})_2\text{O}_3$ 4,0 % é similar ao do composto $(\text{La,Y})_2\text{O}_3$ 3,0 %, exceto por picos em torno de $2\theta = 29^\circ$, levando-se em consideração de que a fase formada para este composto é predominantemente a fase P'ss (ortorrômbica, estrutura perovskita), assim como para o composto $(\text{La,Y})_2\text{O}_3$ 3,0 %.

Figura 5.5 – DR-X dos óxidos La_2O_3 , Y_2O_3 e precursores óxidos dopados $(\text{La},\text{Y})_2\text{O}_3$ 0,1 - 4,0 % formados a 1300 °C/ 3 h após moagem por 4 h/ 200 rpm em moinho de bolas.

- precursor óxido dopado $(\text{Zr},\text{Yb})\text{O}_2$

Os óxidos $(\text{Zr},\text{Yb})\text{O}_2$ são compostos na região estequiométrica onde o Yb^{3+} atua como dopante na matriz monoclinica (grupo espacial $\text{P}2_1/\text{c}$). Os óxidos se restringem a uma região específica chamada região rica em ZrO_2 , cujo diagrama de fases foi estudado por González et al. (54). O diagrama de fases do ZrO_2 apresenta regiões com estrutura monoclinica até a temperatura de ~1200 °C, a partir da qual ocorre formação da fase tetragonal. Este comportamento foi verificado, através de medidas de DTA-TG, tanto para uma amostra do óxido não tratado, como para amostras tratadas a 1300 °C/3h. Na Figura 5.6, observa-se um pico exotérmico em ~1200 °C correspondente a transição de fase. Os difratogramas de DR-X do ZrO_2 submetido a temperaturas acima da transformação de fase (1300°C/3h) evidenciam a

fase monoclínica, uma vez que a fase tetragonal não é estável à temperatura ambiente. De fato encontra-se grande variedade de trabalhos sobre formações dopantes do ZrO_2 para estabilização da fase tetragonal ou cúbica (54,55).

Figura 5.6: DTA do óxido ZrO_2 . A transição exotérmica em torno de 1200 °C demonstra a transição de fase monoclínica-tetragonal. A medida de TG não demonstra qualquer alteração de massa. As curvas largas em torno de 400 e 900 °C são artefatos do equipamento de DTA-TG inerentes as amostras.

Os óxidos $(\text{Zr,Yb})\text{O}_2$ foram misturados em moinho de bolas por 4 h a 200 rpm e então calcinados por 3 horas a 1300 °C. Através da análise por DR-X, identificou-se predominantemente a fase monoclínica para os óxidos de baixa concentração ($(\text{Zr,Yb})\text{O}_2$ 0,1 e 0,5 %) (Fig. 5.7). Para os óxidos $(\text{Zr,Yb})\text{O}_2$ com concentração a partir de 1,0%, verificou-se a presença das fases monoclínica e cúbica, com a fase cúbica sendo estabilizada pela maior concentração de dopante. A presença dessas fases foi confirmada pela simulação do padrão de difração, como também apresentado na Fig. 5.7.

Figura 5.7 – DR-X dos óxidos precursores $(\text{Zr,Yb})\text{O}_2$ 0,1-4,0 %, Yb_2O_3 , ZrO_2 em fase monoclinica ($\text{P2}_1/\text{c}$) e simulação da fase cúbica ($\text{Fm}3\text{m}$) com dados obtidos por Martin et al. (56).

Após a caracterização do conjunto de óxidos $(\text{Zr/Yb})\text{O}_2$, concluiu-se que a escolha de reação de estado sólido para preparação dos precursores óxidos dopados, a 1200 e 1300 °C, foi satisfatória. A presença das fases reagidas foi comprovada para todos os casos, com grupo espacial P-3m1 para os compostos $(\text{La,Nd})\text{O}_3$, diferentes estruturas para os óxidos $(\text{La,Y})\text{O}_3$ – de acordo com o diagrama de fases, e a estabilização da fase cúbica para os óxidos $(\text{Zr/Yb})\text{O}_2$. Então, os óxidos foram utilizados imediatamente após calcinação, para a preparação de amostras de PLZT dopadas (PLZT:TR).

5.1.2 – Amostras PLZT:TR

Os conjuntos de amostras PLZT:TR – POD e CON foram analisadas inicialmente por DR-X para avaliar a formação da estrutura PLZT e a presença de fases secundárias, em função da concentração de dopantes. Os picos d_{hkl} de fases secundárias foram avaliados quanto à intensidade relativa da reflexão principal do PLZT (plano [110]).

A Figura 5.8 apresenta os padrões de DR-X dos conjuntos PLZT:Nd – CON (a) e POD (b). Em ambos os conjuntos observa-se formação predominante da fase perovskita pseudo-cúbica e a presença de fases secundárias. Para o conjunto CON, isto torna-se evidente a partir de concentração de dopante 1,0 %, enquanto que para o conjunto POD, há formação de fases secundária apenas a partir de 3,0 %.

Figura 5.8: DR-X dos conjuntos PLZT:Nd – CON (a) e POD (b) em escala de intensidade normalizada. Os picos correspondentes a fases secundárias são indicados por setas.

Tentou-se atribuir os picos de fase secundária com o objetivo de compreender como estas são formadas. Para tanto, foram comparados os picos dessas fases, em amostras com maior concentração de dopante, com os bancos de dados de DR-X (JCPDS - Joint Committee on Powder Diffraction Standards e ICSDS - International Stop Continental Drift Society), e com padrões de DR-X obtidos neste trabalho. O composto $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ foi identificado como

sendo a fase secundária principal para os conjuntos PLZT:Nd –POD e CON (Fig. 5.9), exceto por um pico não identificado em 2θ em torno de 50° .

Figura 5.9 – DR-X de amostras PLZT:Nd (4,0%) preparadas por métodos CON e POD. Picos referentes a fase secundária $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, como simulado a partir dos dados obtidos por Deiseroth e Mueller-Buschbaum (57), são indicados por setas.

Como pode ser observado na Figura 5.10, amostras PLZT:Y – CON apresentam formação de fase secundária a partir da dopagem 0,5 %, enquanto para amostras PLZT:Y – POD esse limite é estendido para 1,0 % (Fig. 5.10). Mediante identificação de fase secundária em amostras com tão baixa concentração de dopante (PLZT:Y 0,5 % – CON), a preparação dessas amostras foi limitada a máxima concentração de dopante 2,0 %.

Figura 5.10 – DR-X dos conjuntos PLZT:Y – CON (a) e POD (b) em escala de intensidade normalizada, evidenciando os picos devidos a fases secundárias por setas.

A fase secundária formada no conjunto PLZT:Y – CON foi identificada como sendo ZrO_2 com estrutura cúbica (Fig. 5.11). Com base na discussão do item 5.1.1, pode-se inferir que algum outro átomo do composto PLZT:Y (Pb, La, Ti ou Y) está dopando o óxido ZrO_2 , condição necessária para a formação do óxido com estrutura cúbica a temperatura ambiente.

Figura 5.11 – DR-X de amostras PLZT:Y – CON. Os picos referentes a fase secundária ZrO_2 cúbico (grupo espacial $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$), são indicados por setas. O padrão de DR-X dessa fase foi simulado com dados obtidos por Martin et al. (56).

Para as amostras PLZT:Y – POD, encontrou-se fidelidade absoluta entre o DR-X do óxido $(\text{Zr/Yb})\text{O}_3$ 3,0 % e os picos referentes à fase secundária nas amostras (Fig. 5.12). A semelhança entre os difratogramas da fase secundária das amostras dopadas com ítrio e o difratograma do composto ZrO_2 dopado com itérbio não indica que a amostra contém itérbio. Assim como discutido na seção 5.1.1, um componente da matriz (Pb, La, Ti e/ou Y) age como agente estabilizante do ZrO_2 cúbico, do mesmo modo que o Yb^{3+} atua. A estabilização do ZrO_2 devida a elementos TR (Sc, Sm, Gd, Dy e Yb) é reportada por exemplo por Simoncic e Navrotsky (55). Tem-se que fase secundária identificada nos compostos PLZT:Y – CON e PLZT:Y – POD é a fase ZrO_2 cúbica pura para o primeiro e ZrO_2 parcialmente cúbica para o segundo composto. Esse fator leva a crer que a concentração de dopante da fase secundária ZrO_2 é maior para o componente PLZT:Y – CON em relação ao componente PLZT:Y – POD, outro fator vantajoso para a composição preparada via método alternativo (POD). Este pode inclusive ser um fator que garante maior inserção do dopante na matriz preparada pelo método alternativo.

Figura 5.12 – Fase secundária identificada nas amostras PLZT:Y – POD (indicada por setas) como o composto $(\text{Zr,Yb})\text{O}_2$ 3,0% obtido neste trabalho, possuindo estrutura monoclinica e cúbica (item 5.1.1).

Para o conjunto PLZT:Yb – CON identifica-se a presença de fase secundária a partir da dopagem com 2,0 %, enquanto que para o conjunto PLZT:Yb – POD nota-se pico referente a essa fase (seta na figura 5.13) para a amostra com 1,0 %. Embora isto sugira que o conjunto PLZT:Yb – CON apresente melhor condição estrutural que o PLZT:Yb – POD, quando as intensidades dos picos de fase secundária são comparadas, para amostras com concentração acima de 1,0 %, nota-se claramente a superioridade do conjunto PLZT:Yb – POD.

Figura 5.13 – DR-X dos conjuntos PLZT:Yb – CON (a) e POD (b) em escala de intensidade normalizada. Os picos correspondentes a fase secundária são indicados por setas.

Para ambos os conjuntos (PLZT:Yb – CON e POD), a fase secundária foi identificada como sendo aquela do ZrO_2 cúbico (Fig. 5.14).

Figura 5.14 – DR-X de amostras PLZT:Yb 4,0%, obtidas por método CON e POD, em comparação com o DR-X da fase secundária óxido ZrO_2 cúbico (grupo espacial Fm3m), como simulado a partir de dados obtidos por Martin et al. (56).

A Figura 5.15 apresenta os difratogramas de amostras PLZT:Sc – CON. A presença de fase secundária é evidente apenas a partir da dopagem com 4,0 %, de modo que uma amostra com 6,0 % também foi preparada. Além disso, como citado no item 4.1, as amostras dopadas com Sc^{3+} foram preparadas apenas pelo método CON, cujos resultados são bastante satisfatórios. A quantidade reduzida de reflexões de fases secundária mesmo para concentração de dopante em 6,0% dificultou a atribuição dos picos em comparação com fichas JCPDS ou ICSDS.

Figura 5.15 – DR-X do conjunto PLZT:Sc – CON em escala de normalizada, evidenciando os picos devidos a fases secundárias por setas.

Com base nestes resultados conclui-se que, em geral, as amostras obtidas via método “POD” apresentam menor quantidade de fase secundária relativamente à matriz PLZT, do que as amostras obtidas via método “CON”. Isto é, amostras preparadas com óxidos precursores apresentam melhor resultado estrutural do que amostras preparadas com a adição de TR_2O_3 ao PLZT, após calcinação. Isto demonstra que a inserção prévia do dopante, antes da calcinação da matriz PLZT, em si, já contribui para a inserção de maior concentração de íons na matriz.

Outro aspecto interessante pode ser discutido com base nos resultados de DR-X das amostras PLZT:Yb – POD antes da sinterização, apresentados na Figura 5.16.

Figura 5.16: DR-X das amostras PLZT:Yb – POD somente calcinadas.

Os difratogramas comprovam que as amostras apresentam as fases romboédrica e tetragonal, conforme previsto no processo de formação do PLZT 9/65/35 (item 4.1). Entretanto, para as amostras com maior concentração (a partir de 2,0 %), as fases tetragonal e a romboédrica tendem para a estrutura pseudo-cúbica. Finalmente, a amostra PLZT:Yb 4,0 % - POD possui a fase PLZT pseudo-cúbica muito similar à matriz não dopada sinterizada (Fig. 5.17). Além disso, observa-se que a incorporação do dopante na matriz é ainda maior para o caso da amostra somente calcinada, em relação à amostra sinterizada. Este resultado pode ser sugerido ainda através da comparação das crescentes larguras de picos de reflexão da amostra PLZT não dopada com as amostras PLZT:Yb 4,0 % - POD sinterizada, e PLZT:Yb 4,0 % - POD calcinada. A propriedade de alargamento dos picos está relacionada com a propriedade de maior grau multicomponente da rede cristalina, entre outros fatores.

A única explicação que pode ser dada a formação da rede pseudo-cúbica sem a necessidade do processo de sinterização na amostra PLZT:Yb 4,0 % - POD, é baseada na

inserção do precursor ZrO_2 , dopado com Yb_2O_3 , é em fase majoritariamente cúbica (item 5.1.1). Note que há uma coincidência entre a temperatura onde é formada a estrutura monofásica pseudo-cúbica PLZT ($\sim 1200^\circ\text{C}$) e a transição monoclínica/tetragonal do precursor ZrO_2 (item 5.1.1).

Figura 5.17: DR-X comparativo da cerâmica PLZT sinterizada e amostras PLZT:Yb 4,0 % - POD calcinada e sinterizada.

5.2 – RMN

A análise estrutural das amostras PLZT:TR está longe de se limitar ao estudo da formação de fases secundárias. Em se considerando aplicações ópticas e espectroscópicas, processos de transferência de energia entre os íons emissores na matriz hospedeira estão intimamente relacionados a distância média entre os íons e da sua distribuição estatística na matriz. A formação de aglomerados em escala nanométrica e o depósito de fases amorfas que contém o íon emissor na superfície dos grãos, entre outros modos de distribuição, podem

influenciar as propriedades emissivas dos íons ativos. Sendo assim, um estudo estrutural mais detalhado do sistema deve ser realizado. Neste trabalho, isto foi alcançado através do emprego de técnicas de RMN de estado sólido para o estudo dos isótopos ^{207}Pb e ^{45}Sc . A realização de estudos de RMN em isótopos dos demais constituintes do sistema (La, Y, Zr, Ti, O e TR) não foi possível por motivos técnicos. Os íons não paramagnéticos, cujos tempos de relaxação são longo suficientes para serem observado por RMN, ou não possuem spin nuclear, ou seu fator γ é muito pequeno para ser observado na concentração presente na matriz. Este foi o caso do ^{89}Y , para o qual não foi possível observar sinal, mesmo para a amostra mais concentrada, contida no maior rotor disponível (7mm), e com longo tempo de observação (número de varredura de $\sim 7\text{k}$).

5.2.1 – RMN de ^{45}Sc nas amostras PLZT:Sc – CON

As medidas de RMN em ^{45}Sc em condições de MAS foram realizadas com potência de pulso de excitação relativamente baixa, de modo que os espectros observados são predominantemente devido a transições $|\frac{1}{2}\rangle \leftrightarrow |-\frac{1}{2}\rangle$ de um núcleo com número de spin $\frac{1}{2}$, exceto pelas bandas laterais marcadas por asteriscos na figura 5.18. Os espectros apresentam o alargamento típico devido a perturbação quadrupolar de segunda ordem (Fig. 5.18 (29)). Em função da concentração de Sc^{3+} , os espectros apresentam a mesma forma, exceto pela relação sinal/ruído menor para as amostras com menor concentração e um “ombro” em torno de 40 ppm para a amostra PLZT:Sc 4,0% - CON. Isto indica a presença de fase secundária contendo ^{45}Sc em sua composição, o que está de acordo com os resultados de DR-X, que indicam a presença de fase secundária somente para as amostras dopadas a partir de 4,0%. Os espectros das amostras são comparados com espectros de dois compostos estudados previamente, o Sc_2O_3 e o ScPO_4 (58,59) (Fig. 5.18 (29)). No composto Sc_2O_3 , o escândio possui coordenação

6 e é fortemente influenciado pela interação quadrupolar de segunda ordem, causada pelo alto gradiente de campo elétrico na posição do escândio. No composto ScPO_4 , o escândio possui coordenação 8 e é fracamente influenciado pela interação quadrupolar. A comparação do deslocamento químico dos compostos indica que o escândio situa-se em coordenação 6 na matriz PLZT, portanto no sítio B. Esse resultado confirma que a premissa de correlação entre o raio iônico e o sítio ocupado pelo íon pode ser utilizada com segurança. De acordo com ref. (5), espera-se que os íons Yb^{3+} e o Tm^{3+} , ocupem o sítio B, assim como o Sc^{3+} .

Figura 5.18: Espectro MAS(15kHz) do ^{45}Sc dos compostos Sc_2O_3 (a), ScPO_4 (b), e PLZT:Sc - CON 0,1% (c), 0,5 % (d), 1,0% (e), 2,0% (f) e 4,0% (g). As bandas laterais são indicadas com asteriscos (29).

5.2.2 – RMN de ^{207}Pb nas amostras PLZT:Nd – POD e PLZT:Yb – POD

Estudos prévios por Hahn-eco realizado sobre as amostras PLZT:Tm – CON (29) mostraram que a largura do sinal de absorção era muito maior que as frequências de excitação e a região em frequência de sintonia da sonda. Estes efeitos impossibilitariam o estudo da

forma de linha das amostras e da influência do íon paramagnético no isótopo ^{207}Pb , pois a deformação da linha devido a fatores experimentais seria muito maior que a discreta presença do dopante paramagnético nas proximidades do ^{207}Pb . A largura do espectro de absorção (~ 4000 ppm) pôde ser atribuída à complexidade do sistema, composto de diversos átomos e vacâncias, além da indefinição estrutural. Esta característica também fez com que espectros obtidos sob condições de MAS fossem obtidos na mesma forma do espectro estático, de modo que as interações anisotrópicas não pudessem ser anuladas mesmo sob condições de MAS. Diante desse quadro e da necessidade de aumentar a relação sinal/ruído e suprimir o tempo de coleta de dados, fator importantíssimo em RMN, os espectros foram medidos utilizando-se CPMG-modificado, conforme discutido em (44). Este método permite simular o espectro estático pela envoltória dos *spikelets* formados.

Outro fator proveniente da complexidade da rede PLZT, é que diferentemente de amostras cristalinas mais simples, como o PbTiO_3 e PbZrO_3 , onde os tensores principais do deslocamento químico puderam ser determinados (44), o espectro de absorção do PLZT é consideravelmente complexo. De fato, o mesmo procedimento adotado para obter os tensores principais do deslocamento químico dos compostos PbTiO_3 e PbZrO_3 não pôde ser feito. O único modo de avaliar a presença do dopante paramagnético na matriz PLZT foi então foi fazer uma análise comparativa da forma de linha para os compostos com diferente concentração de dopante. Verificou-se que amostras com maior concentração de dopante possuíam um alargamento de linha para valores de alto deslocamento químico, em torno de 4000 ppm (Fig. 5.19 e 5.21). A influência de vizinhos paramagnéticos nos espectros de RMN de átomos diamagnéticos já havia sido observada anteriormente por Grey et al. (41) em um estudo por RMN em ^{89}Y sob condições de MAS em sistemas pirocloro dopados com TR ($\text{Sn}_2\text{Y}_{2-x}\text{TR}_x\text{O}_7$ e $\text{Ti}_2\text{Y}_{2-x}\text{TR}_x\text{O}_7$). Tais pesquisadores verificaram que a inserção de dopante paramagnético na matriz varia linearmente com o deslocamento do centro de gravidade do

espectro de absorção para valores de maior deslocamento químico. O mesmo foi realizado em (29) com excelente fidelidade entre os dados de RMN e a presença de fase secundária avaliada por DR-X. Foi utilizado como critério de avaliação o deslocamento do centro de gravidade e do segundo momento, sendo o último considerado ainda mais sensível ao processo de inserção do íon paramagnético na matriz. O mesmo procedimento foi adotado para os conjuntos de amostras PLZT:Nd – POD, PLZT:Y – POD e PLZT:Yb – POD. Medidas com o conjunto dopado com Y^{3+} foram realizadas parcialmente para garantir a precisão dos espectros obtidos e verificar se o efeito da presença do íon paramagnético é de fato o único fator a influenciar o deslocamento do centro de gravidade do espectro de absorção e do segundo momento. Os espectros das amostras PLZT:Nd – POD são apresentados figura 5.19. Observa-se que para valores maiores que 3500 ppm, *spikelets* mais pronunciados aparecem para amostras com maior concentração de dopante (principalmente 3,0 e 4,0%).

Figura 5.19: CPMG-modificado em ^{207}Pb das amostras PLZT e PLZT:Nd 0,1, 0,5, 1,0, 2,0%, 3,0 e 4,0 % - POD.

O cálculo do centro de gravidade e do segundo momento foi realizado pela integral do envelope que contém os *spikelets*. Ambos são dados por:

$$\langle \delta \rangle = \frac{\int_0^{\infty} \omega f(\omega) d\omega}{\int_0^{\infty} f(\omega) d\omega} \quad (68)$$

$$M_2 = \frac{\int_0^{\infty} (\omega - \langle \delta \rangle)^2 f(\omega) d\omega}{\int_0^{\infty} f(\omega) d\omega} \quad (69)$$

Após realizada as análises para o conjunto de amostras PLZT:Nd – POD, os resultados encontrados não foram satisfatórios (Fig. 5.22 e 5.23) e surgiram dúvidas quanto ao processo aplicado na avaliação dos dados. Questionou-se também a possibilidade de o efeito de deslocamento do centro de gravidade do espectro não ser realmente oriundo da influência dos dopantes paramagnéticos na matriz. Diante desse quadro, foi realizado o experimento ^{207}Pb CPMG-modificado nas amostras PLZT:Y – POD dopadas com 0,5 , 1,0 e 2,0 %. Os espectros deste experimento são apresentados na figura 5.20.

Figura 5.20 – Espectros de CPMG-modificado em ^{207}Pb das amostras PLZT:Y 0,5 % - POD, 1,0 % e 2,0 %.

Após calculado os valores do centro de gravidade e de segundo momento, atribuiu-se a pequena variação desses parâmetros ao erro experimental, principalmente devido a região onde a relação sinal/ruído é baixa. A região em torno dos pontos do experimento PLZT:Y – POD, foi considerado como sendo uma estimativa do erro realizado na medida de PLZT:Nd – POD. Viu-se também que a inclusão ou não desta região do espectro, mesmo que com baixa intensidade dos *spikelets*, influencia consideravelmente nos parâmetros centro de gravidade e segundo momento. Além disso, visto que os espectros de RMN com diferentes concentrações de ítrio na matriz não apresentaram grandes alterações do espectro, viu-se que as mudanças nos espectros de RMN em ^{207}Pb das amostras dopadas com íons paramagnéticos eram de fato atribuídas a presença do íon paramagnético na matriz. Na tentativa de diminuir os erros para valores maiores que 3500 ppm, foi adotado nas amostras PLZT:Yb – POD o procedimento de realizar maior varredura em torno de 4000 ppm como descrito no item 4.4. Os espectros apresentaram então acréscimo em qualidade, tanto na relação sinal/ruído na região para valores maiores que 3500 ppm quanto na intensidade absoluta do sinal (Fig. 5.21).

Figura 5.21: Espectros de CPMG-modificado em ^{207}Pb das amostras PLZT:Yb 0,1 , 0,5, 1,0, 2,0, 3,0 e 4,0% - POD.

Os valores calculados de $\langle \delta \rangle$ e $\sqrt{M_2}$ foram graficados em função da concentração do dopante e são apresentados na Figura 5.22 e 5.23.

Figura 5.22 – Centro de gravidade dos conjuntos de amostras PLZT:Nd – POD (em azul), PLZT:Y – POD (em vermelho), PLZT:Yb – POD (em preto) e PLZT:Tm – CON (em vinho) (29).⁷

Figura 5.23: Raiz quadrada do segundo momento dos conjuntos de amostras PLZT:Nd – POD (em azul), PLZT:Y – POD (em vermelho), PLZT:Yb – POD (em preto) e PLZT:Tm – CON (em vinho) (29).⁷

⁷ As linhas sólidas são simulações meramente para o leitor seguir os dados de cada amostra e indicar qualitativamente a análise realizada na discussão dos resultados.

Nota-se claramente que os resultados das amostras dopadas com Yb^{3+} são mais coerentes que os resultados das amostras dopadas com Nd^{3+} . Diante disso, pode-se inferir que o procedimento realizado com as amostras dopadas com Yb^{3+} apresenta melhores resultados que as medidas anteriores. Os resultados publicados em (29) são ainda mais coerentes quando avaliados com os resultados de DR-X. Além da variação no procedimento de realização da medida, o efeito dos íons paramagnéticos sobre o Pb é maior na ordem Tm^{3+} ($7,57 \mu_B$), Yb^{3+} ($4,55 \mu_B$) e Nd^{3+} ($3,7 \mu_B$), facilitando a observação do efeito para o íon Tm^{3+} . Isso se deve basicamente ao maior momento paramagnético do Tm^{3+} , que é $\sim 1,7$ vezes maior que o momento do Yb^{3+} e 2 vezes maior que o do Nd^{3+} , e ao fato que o Tm^{3+} , assim como o Yb^{3+} , distribui-se basicamente no sítio B da rede perovskita do PLZT, enquanto o Nd^{3+} distribui-se basicamente no sítio A (5). Considerando-se o mesmo tamanho de célula unitária, o sítio A, supostamente a posição do ^{207}Pb , é aproximadamente 1,15 vezes mais distante de outro sítio A que do sítio B. Lembrando que a interação paramagnética é inversamente proporcional a distância ao cubo entre o observável e o íon paramagnético (Eq. 60)

Ainda que as medidas realizadas para as amostras dopadas com Nd^{3+} não tenham sido realizadas em ótimas condições, pode-se tirar algumas conclusões. Embora o comportamento linear dos parâmetros $\langle \delta \rangle$ e $\sqrt{M_2}$ com a concentração de dopante não seja evidente até 2,0 %, até essa concentração pode-se considerar que as amostras apresentam distribuição homogênea e linear dos dopantes, informação provavelmente suprimida pelo erro da medida, mas retificada pelos resultados de DR-X (item 5.1.2). As amostras com 3,0% e 4,0% de Nd^{3+} apresentam um comportamento menos similar ao desenvolvimento dos espectros das demais amostras com menor concentração de dopante. Isso pode ser atribuído a vários mecanismos, por exemplo, a formação do composto $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, para concentrações a partir de 3,0%. O déficit em Zr da matriz PLZT é compensado pela perda do La. O Nd continua a ser inserido na amostra, mas no ponto em que a quantidade de La é menor, a probabilidade da vizinhança

Nd-La-Pb decresce e o efeito Nd-Pb é maior. Do mesmo modo podemos considerar que o composto $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ está sendo formado, uma vez que os raios iônicos dos íons La^{3+} e Nd^{3+} são bastante similares. Neste caso, não haveria a influência do íon paramagnético no espectro do ^{207}Pb para os compostos de concentração de dopante 3,0 % e 4,0 %. De fato, os dois processos devem ocorrer simultaneamente, com a formação do composto $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$, o que acrescenta um princípio de aleatoriedade ainda maior para os dados de RMN, fato que é confirmado pelos experimentos cujos resultados são apresentados na Figura 5.22.

Outro processo ainda pode ser considerado para a inserção dos íons dopantes na matriz PLZT:Nd 3,0 e 4,0 % - POD. É reportado a formação de um sistema amorfo Nd-Pb para os casos da formação de cerâmicas que possuem esses componentes (60). O composto amorfo pode ser formado em temperatura razoavelmente baixa (em torno de 900 °C). Neste caso, o íon Nd^{3+} não entraria exclusivamente na matriz PLZT, mas também na fase amorfa Nd-Pb. O composto amorfo, não é detectado via DR-X, porém pode ser o responsável pelo padrão de pó fortemente pronunciado em torno de 4700 ppm nas medidas de ^{207}Pb CPMG-Modificado das amostras PLZT:Nd 3,0 e 4,0 % - POD (Fig. 5.19). O tratamento dos dados considerando essa possibilidade também foi realizado, e os resultados seguem na figura 5.24. Esse tratamento é um pouco complicado, visto que a amostra PLZT pura também possui alguma intensidade de sinal em torno de 4500 ppm (Fig. 5.19). Desse modo temos uma superposição do sinal devido a amostra e devido ao composto amorfo. Além disso, a presença de íons paramagnéticos na matriz também gera maior intensidade do sinal nessa região, como pode-se observar nas figuras 5.19 e 5.21. Excluindo os picos intensos do padrão de pó em torno de 4700 ppm para os espectros das amostras PLZT:Nd – POD, o centro de gravidade e o segundo momento sugerem (Fig. 5.24) que o ^{207}Pb inserido na matriz passa a sofrer influência igual ou menor do íon paramagnético Nd^{3+} para amostras com concentração a partir de 2,0 % quando comparados com a amostra em 1,0 %. Esse comportamento é coerente com a formação

preferencial do composto amorfo Pb-Nd, em relação a inserção do íon Nd^{3+} na matriz PLZT para amostras com concentração de dopante a partir de 2,0 %. Esta proposta naturalmente não exclui a formação da fase secundária $(\text{La,Nd})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, confirmada pelos resultados de DR-X. Veja que a formação secundária não é indicada nos padrões de DRX, reafirmando a importância das medidas de RMN nas amostras.

Figura 5.24 – Centro de gravidade (em quadrados e escala a esquerda) e raiz quadrada do segundo momento (em bolas e escala a direita) do conjunto de amostras PLZT:Nd – POD.

As amostras PLZT:Yb – POD apresentam comportamento similar aos resultados do PLZT:Tm – CON relatados na Ref. (29). Observa-se que o efeito do centro paramagnético aumenta linearmente até a concentração de 0,5%, tanto em $\langle \delta \rangle$ como em M_2 . Para concentrações a partir de 1,0%, o efeito paramagnético ainda existe, porém é atenuado. A justificativa mais plausível é que o íon Yb^{3+} segue sendo inserido na matriz PLZT para concentrações a partir de 1,0%, porém com menor taxa. Acredita-se que a formação do ZrO_2

cúbico é a composição concorrente para a inserção do Yb^{3+} na matriz PLZT, o que é condizente para os resultados de DRX e RMN.

5.3 – FT-IR

As medidas de FT-IR foram realizadas com o intuito de averiguar a possibilidade do dopante promover uma transição fonônica com mais alta energia que a máxima energia de fônons do PLZT (750 cm^{-1}) (61). Embora a intensidade esperada de uma nova transição de um fônon induzida por defeitos fosse baixa quando comparada com a banda de absorção da matriz PLZT, tal transição poderia ser inconveniente do ponto de vista da aplicação óptica, uma vez que absorções de mais altas energias seriam desfavoráveis a extensa janela de transmissão da matriz na região do infra-vermelho. Como se pode observar na Figura 5.25, o espectro de absorção da amostra pura PLZT e das amostras dopadas com diversas concentrações de diferentes dopantes, é bastante similar. Nota-se somente a absorção da banda transversal óptica em torno de 530 cm^{-1} , identificada parcialmente por Nicolici' et al. (62). Portanto, a adição de dopantes não permite novas transições via fônons. Uma característica interessante dos espectros na Fig. 5.25 é a ausência da banda de absorção de grupos O-H em torno de 3000 cm^{-1} , o que constitui uma grande vantagem para aplicações ópticas.

Figura 5.25 – Medidas de absorção em FT-IR das amostras PLZT, PLZT:Sc 0,1 e 6,0 % – CON, PLZT:Y 2,0 % – CON e PLZT:Nd 4,0% – POD.

5.4 – Espalhamento Raman

Bandas de espalhamento Raman em estrutura cúbica perovskita ($Pm3m$) são proibidas por fatores de simetria. Entretanto, em sistemas desordenados (como a cerâmica PLZT 9/65/35) espalhamento Raman passa a ser permitido e é proporcional a densidade de estados vibracionais (63). As medidas de espalhamento Raman foram realizadas com o propósito de observar alterações de simetria da rede perovskita pseudo-cúbica, especialmente mudança de simetria no sítio B, mais sensível a inserção de dopantes (5). Qualquer alteração das bandas de espalhamento Raman com a inserção do dopante significa mudança na densidade de estados vibracionais, o que é um fator relevante para a aplicações ópticas do material.

Devido a complexa simetria da rede da matriz PLZT, as bandas típicas de espalhamento Raman são largas, como se pode observar na Figura 5.26. A atribuição das mesmas foi parcialmente realizada por Dellis et al. (64) e Marssi et al. (6), e recentemente Efimov et al. (63). Estudos de espalhamento Raman para amostras dopadas com íons TR e influências no

espectro de espalhamento Raman também foram realizadas por Park et al. (5), os quais observaram que a presença de íons TR com maior número atômico (e portanto maior tendência de ocupação do sítio B) provocava alteração da banda de emissão com o surgimento de um pico em torno de 675 cm^{-1} e torna assimétrico o pico em torno de 536 cm^{-1} (indexado como a quarta transição transversal óptica (TO_4) por Efimov et al. (63)). Isso foi atribuído ao fato de que a alteração do íon situado em B modifica a interação de ligação B-O e portanto altera a energia de vibração da rede, ou/e, ao fato de que a inserção do íon no sítio B provoca uma distorção na rede tal que esta distorção gera os dois efeitos supracitados no espectro Raman das amostras PLZT:TR. Embora as observações de Park et al. não sejam conclusivas, verificou-se que as bandas Raman são prioritariamente sensíveis a alterações no sítio B.

Neste trabalho não observou-se mudança considerável nos espectros de espalhamento Raman das amostras PLZT:TR com diferentes dopantes TR e diferentes concentrações de dopantes. Desse modo, pôde-se observar somente os picos indexados em (63), garantindo-se que a inserção dos dopantes não alterou radicalmente a densidade de estados vibracionais da rede PLZT (Fig. 5.26). As bandas de absorção foram identificadas como transversais ópticas (TO) e longitudinais ópticas (LO) ordenadas da banda de mais baixa energia para a mais baixa.

Figura 5.26 – Espalhamento Raman da amostra PLZT pura com os índices indexados segundo Efimov et al. (63). Vê-se que as bandas TO_2 e TO_3 compõem uma banda sobreposta e a banda TO_1 (em torno de 210 cm^{-1}) não pôde ser detectada pois é pouco intensa e está próxima da banda do feixe incidente na amostra.

5.5 – Luminescência

Visto que os materiais estudados nesse trabalho são promissores para aplicações ópticas, baseadas nos íons terras raras, um estudo das propriedades luminescentes de amostras de PLZT:Nd e PLZT:Yb também foi realizado. Em sistemas dopados com íons TR^{3+} , sabe-se que processos de transferência de energia entre os íons, envolvidos na conversão de energia descendente (*downconversion*) ou ascendente (*upconversion*), têm papel fundamental no favorecimento, ou até mesmo prevenção da ação laser (8,9). Portanto, para o completo entendimento das propriedades emissivas, fazem-se necessárias caracterizações aprofundadas, as quais vão além dos objetivos desse trabalho. Ainda assim, espectros de luminescência dos novos conjuntos de amostras PLZT:Nd – POD e PLZT:Yb – POD, foram estudados.

5.5.1 – *Luminescência em PLZT:Nd - POD*

Um estudo detalhado das propriedades ópticas/espectroscópicas de amostras PLZT:Nd - CON foi realizado por de Camargo et al (8). Experimentos de absorção de estado fundamental indicaram a presença de bandas típicas em torno de 800 nm ($^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{5/2}, ^2H_{9/2}$) e 750 nm ($^4I_{9/2} \rightarrow ^4S_{3/2}, ^4F_{7/2}$) com larguras a meia altura de 15 e 25 nm, respectivamente. A matriz desordenada pseudo-cúbica PLZT é a responsável pelo alargamento não homogêneo dessas bandas, o que constitui reconhecida vantagem do ponto de vista da excitação por lasers de diodo, em torno desses comprimentos de onda (8). Neste trabalho, os espectros de emissão foram obtidos com excitação por laser de diodo em 785 nm. Já que as características espectrais independem da concentração de Nd^{3+} para o conjunto de amostras estudado, na Figura 5.27 apresentam-se os espectros da amostra PLZT:Nd – POD 0,5%, representativos para os demais. Observam-se quatro bandas características, atribuídas com base no diagrama de níveis de energia (Fig. 1.3) em: 1) 1060 nm ($^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$); 2) 910 nm ($^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$); 3) 890 nm ($^2H_{9/2}, ^4F_{5/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$); 4) 815 nm ($^4S_{3/2}, ^4F_{7/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$). A emissão em 1340 nm, cuja intensidade é tipicamente muito menor que aquela em 1060 nm (~10 vezes), não pode ser observada mediante excitação em 785 nm.

Do ponto de vista da busca por informações estruturais, os espectros de luminescência são de pouco auxílio e não permitem distinguir emissões provenientes de íons incorporados na matriz PLZT ou em outros compostos como o $(La,Nd)_2Zr_2O_7$, ou o Pb-Nd amorfo. Isto é devido a significativo alargamento inhomogêneo das bandas, que é consequente do ambiente complexo em que se situam os íons emissores. Além disso, o discernimento entre as emissões de íons Nd^{3+} em diferentes sítios é inerentemente difícil, visto que, como discutido no Cap. 1, para os TR^{3+} , os orbitais 4f são blindados pelos 5s e 5p, tornando-se menos susceptíveis à influência de íons ligantes (16). Em espectros obtidos a baixa temperatura (4K) as chances de identificar diferentes ambientes para os íons emissores são maiores, mas nem sempre ideais.

Entretanto, pode-se inferir que processos de transferência de energia entre íons e perdas radiativas não ocorreram de forma a impedir as emissões, mesmo para os casos de maior concentração de dopante. Esse fato indica que a distribuição dos íons Nd^{3+} na matriz, ou nos compostos secundários que possuem Nd^{3+} é relativamente homogênea, e que o limite de solubilização do íon na matriz não é maior que o limite de concentração na matriz para o qual haveria efeito de supressão da luminescência.

Figura 5.27 - Espectro de luminescência a temperatura ambiente do PLZT:Nd 0,5 % – POD, com laser de excitação a 785 nm e os respectivos índices das transições obtidos através do diagrama dos níveis de energia do Nd^{3+} (Fig. 1.3 (31)). As escalas de intensidade não são comparativas.

5.5.2 – Luminescência em PLZT:Yb – POD

Conforme apresentado no Capítulo 1, o diagrama de níveis de energia do Yb^{3+} até a região do ultravioleta próximo apresenta somente um nível excitado ($^2F_{5/2}$) em adição ao nível fundamental ($^2F_{7/2}$). A diferença de energia entre estes estados é da ordem de 10.000 cm^{-1} .

Visto que o laser de excitação disponível corresponde ao número de onda 12.740 cm^{-1} (785 nm), o processo de excitação das amostras foi baseado na absorção de um estado virtual, com consequente excitação do estado emissor $^2F_{5/2}$. Um espectro representativo (PLZT:Yb – POD 2,0 %) é apresentado na Fig. 5.28. Em torno de 1000 nm, observa-se a banda característica correspondente a transição $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ (32), com largura a meia altura de 50 nm.

Figura 5.28 - Espectros de luminescência a temperatura ambiente do PLZT:Yb 4,0 % – POD em destaque e do conjunto de amostras PLZT:Yb – POD na parte superior a direita, com laser de excitação a 785 nm e o índice da transição obtido através do diagrama dos níveis de energia do Yb^{3+} (Fig. 1.3 (32)).

Embora seja normalmente difícil relacionar a intensidade do sinal de luminescência com a concentração de dopantes (a quantidade de amostra policristalinas irradiadas pelo feixe laser é um parâmetro de difícil controle), notou-se uma clara tendência de aumento da intensidade de emissão em função do aumento da concentração de Yb^{3+} (detalhe da Figura 5.28), indicando uma distribuição homogênea dos dopantes até o nível de concentração estudado. A

área da linha de emissão da banda observada em função da concentração do dopante segue na Figura 5.29. Vê-se que esta relação tem tendência linear, mesmo considerando o erro da medida de luminescência devida a impossibilidade de controlar adequadamente a quantidade de amostra utilizada nas medidas. Da mesma maneira que no caso das amostras PLZT:Nd, não é possível identificar mudanças espectrais que possam ser correlacionadas com diferentes fases estruturais contendo Yb^{3+} .

Figura 5.29 – Área da emissão $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ do conjunto de amostras PLZT:Yb – POD em função da concentração com aproximação linear.

Capítulo 6 – Conclusões e Perspectivas

A partir da proposta de otimização da qualidade estrutural das cerâmicas PLZT dopadas com íons emissores TR^{3+} , variações do método de preparação convencional (CON) foram realizadas através do emprego de precursores óxidos dopados (POD). A formação dos óxidos precursores $(\text{La,Nd})_2\text{O}_3$, $(\text{La,Y})_2\text{O}_3$ e $(\text{Zr,Yb})\text{O}_2$ foi avaliada por DRX e DTA-TG, em função da concentração de dopantes. Dessas análises concluiu-se que: *i)* As amostras de $(\text{La,Nd})_2\text{O}_3$, foram obtidas com fase única pertencente ao grupo espacial P-3m1; *ii)* Os óxidos $(\text{La,Y})_2\text{O}_3$ foram obtidos com várias estruturas (ortorrômbica, monoclinica, hexagonal), de acordo com os resultados de DR-X e análise do diagrama de fases; *iii)* Os óxidos $(\text{Zr,Yb})\text{O}_2$ foram obtidos com estrutura monoclinica ZrO_2 ($\text{P2}_1/\text{c}$) com estabilização da estrutura cúbica ZrO_2 ($\text{Fm}3\text{m}$) para maiores concentrações do íon Yb^{3+} ; *iv)* Para evitar degradações e envelhecimento, todos os óxidos foram utilizados para a síntese de amostras PLZT:TR - POD imediatamente após tratamento térmico.

Vários conjuntos de amostras PLZT:TR ($\text{TR} = \text{Nd}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Y}^{3+}, \text{Sc}^{3+}$), foram preparados via método convencional (adição de óxidos TR_2O_3 à matriz já reagida PLZT), e via método “POD” (mistura dos precursores óxidos dopados com outros óxidos componentes da matriz previamente à reação de estado sólido). Análises por DR-X e DTA-TG, em função da concentração de íons dopantes (0,1 – 6,0% peso) indicaram que as amostras PLZT:TR – POD apresentam praticamente o dobro da capacidade de inserção de íons dopantes em comparação com as amostras PLZT – CON, deduzido da menor quantidade de fases secundárias nas primeiras. Tais fases secundárias foram identificadas por DR-X como: $(\text{La,Nd})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ para as

amostras PLZT:Nd – CON e POD; ZrO_2 em fase cúbica estável para as amostras PLZT:Yb – CON e POD, e PLZT:Y – CON; e ZrO_2 parcialmente cúbica e monoclinica para as amostras PLZT:Y – POD. A fase secundária das amostras PLZT:Sc – CON não pôde ser identificada. Em se considerando a formação da matriz PLZT, estudos por DR-X da amostra PLZT:Yb – POD calcinada, indicaram a grande influência da fase ZrO_2 cúbica ($\text{Fm}3\text{m}$) na formação da estrutura pseudo-cúbica. Utilizando-se o precursor ZrO_2 majoritariamente em fase cúbica, foi possível obter PLZT:Yb 4,0 % – POD, em fase única pseudo-cúbica, livre da fase secundária, e sem a necessidade de sinterização, i.e. somente através de calcinação.

A análise por espectroscopia de RMN de ^{45}Sc indicou o sítio B como preferencial à ocupação do íon Sc^{3+} , com formação de fase secundária contendo escândio para amostras com concentrações maiores que 4,0 %, de acordo com os resultados de DR-X. Experimentos de ^{207}Pb , através da técnica CPMG-modificado em amostra estática, evidenciaram a influência dos íons paramagnéticos Nd^{3+} e Yb^{3+} na matriz PLZT. Comprovou-se a inserção do Yb^{3+} na matriz até a concentração de 0,5 %, e concluiu-se que nas demais amostras PLZT:Yb – POD, a fase secundária é na verdade $\text{ZrO}_2\text{:Yb}$. Uma análise similar de amostras PLZT:Nd – POD permitiu elaborar duas propostas: a) A influência do íon paramagnético Nd^{3+} na matriz PLZT é aproximadamente linear com a concentração de dopante, mesmo para altas concentrações (3,0 e 4,0 %). Contudo, para altas concentrações de dopagem a inserção do Nd^{3+} na matriz é um pouco reduzida, em função da formação do composto $(\text{La,Nd})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (como comprovado por DR-X). Assim, a tendência linear entre efeitos paramagnéticos no espectro do ^{207}Pb e a dopagem nominal é explicada pela diminuição de La^{3+} na matriz, implicando em uma redução na probabilidade de conexão Pb-La-Nd, e, conseqüentemente, aumentando a probabilidade de conexão direta Pb-Nd. b) Em adição à fase secundária $(\text{La,Nd})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ pode haver formação de um composto amorfo Pb-Nd, cuja presença também poderia ser notada nos espectros de ^{207}Pb ,

de modo que a partir de 2,0 % não haveria preferência pela inserção do dopante Nd^{3+} na matriz PLZT.

As medidas de espectroscopia FT-IR e Raman comprovam que, como era de se esperar, a inserção de íons TR^{3+} na matriz PLZT, nas concentrações utilizadas, não resulta em alterações perceptíveis nos espectros vibracionais da estrutura pseudo-cúbica.

Através de medidas de luminescência das amostras PLZT:Nd – POD e PLZT:Yb – POD foi possível identificar as bandas de emissões características desses íons em torno de 1000 nm (transição $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ para o Nd^{3+} , e $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ para o Yb^{3+}). Verificou-se também que até o limite de solubilidade dos íons emissores na matriz PLZT identificado nesse trabalho, não há indícios de efeitos de supressão da emissão, o que confirma trabalhos anteriores.

Duas perspectivas podem ser visualizadas como complemento dos estudos realizados nesse trabalho: *i)* medidas de DR-X com refinamento para a determinação dos parâmetros de cela, em função da concentração de dopante; *ii)* medidas de RMN de ^{207}Pb em CPMG-modificado da amostra PLZT:Yb 4,0 % - POD calcinada. A primeira proposta permitirá obter-se distorções da cela unitária a medida que maior concentração de dopante é de fato inserida na estrutura. Através da segunda proposta pode-se avaliar uma amostra com alta concentração de dopante onde supostamente o íon paramagnético está completamente inserido na matriz. Além disso, o trabalho pode ser completado pelo estudo de modelos de interação dos íons da rede PLZT (até então este trabalho se baseou no fator de tolerância da rede, assim como desenvolvido por Park et al. (5)), e por medidas de Ressonância Paramagnética Eletrônica Pulsada dos íons dopantes, que podem colaborar para a elucidação do ambiente dos íons TR^{3+} em função das concentrações. Medidas de microscopia ótica em amostras densificadas, podendo-se observar a formação da fase secundária na microestrutura, além de medidas de densidade com interpretação geométrica, similares aos trabalhos publicados por Park et al. (5), seriam também de grande auxílio na compreensão mais

aprofundada deste sistema tão complexo. A preparação de amostras transparentes, prensadas a quente em atmosfera rica em oxigênio, possibilitaria discussão mais ampla das propriedades espectroscópicas das amostras, com medidas de luminescência, tempo de vida, eficiência quântica de fluorescência, entre outras, assim como realizado por Camargo et al. (8,9,15,16) nas amostras preparadas via método convencional.

Referências

- (1) KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. *Introduction to ceramics*. New York: John Wiley & Sons, 1975. cap. 1.
- (2) HAERTLING, G. H.; LAND, 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. 1-11, 1971.
- (3) IKESUE, A.; KINOSHITA, T.; KAMATA, K.; YOSHIDA, K.. Fabrication and optical properties of high-performance polycrystalline Nd:YAG ceramics for solid-state laser. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 78, n. 4, p. 1033-1040 1995.
- (4) HAERTLING, G. H. PLZT electrooptic materials and applications – A review. *Ferroelectrics*, v. 75, p. 25-55 1987.
- (5) PARK, H.; PARK, C. Y.; HONG, Y.; KIM, K.; KIM, S. Structural and dielectric properties of PLZT ceramics modified with Lanthanide ions. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 82, n. 1, p. 94–102, 1999.
- (6) EL MARSSI, M.; FARHI, R.; VIEHLAND, D. A polarized Raman study of the relaxor and ferroelectric states of La-modified lead zirconate titanate ceramics. *Journal of Applied Physics*, v. 81, n. 1, p. 355-360, 1997.
- (7) CUFFINI, S.; GARCIA, D.; MASCARENHAS, Y. P.; EIRAS, J. A. Caracterização por DRX da estrutura pseudocúbica de PLZT's. *Ceramica*, v. 42, n. 277, p. 634-637, 1996.
- (8) DE CAMARGO, A. S. S.; BOTERO, É. R.; GARCIA, D.; EIRAS, J. A.; NUNES, L. A. O. Nd³⁺-doped lead lanthanum zirconate titanate transparent ferroelectric ceramic as a laser material: Energy transfer and stimulated emission. *Applied Physics Letters*, v. 86, n. 152905, p. 1-3, 2005.
- (9) DE CAMARGO, A. S. S.; BOTERO, É. R.; ANDREETA, É. R. M.; GARCIA, D.; EIRAS, J. A.; NUNES, L. A. O. 2.8 and 1.55 mm emission from diode-pumped Er³⁺-doped and Yb³⁺ co-doped lead lanthanum zirconate titanate transparent ferroelectric ceramic. *Applied Physics Letters*, v. 86, n. 241112, p. 1-4, 2005.
- (10) GARCIA, D.; EIRAS, J. A. Structural phase evolution during the formation of PLZT. *Ferroelectrics*, v. 186, p. 133-136, 1996.
- (11) MURAKAMI, S.; MORITA, M.; HERREN, M.; SAKURAI, T.; RAU, D. Near-infrared luminescence and spectral anomaly in PLZT ceramics doped with Nd³⁺, Er³⁺,

- Yb^{3+} and Cr^{5+} ions at low temperatures. *Journal of Luminescence*, v. 87-89, p. 694-696, 2000.
- (12) IKESUE, A.; FURUSATO, I.; KAMATA, K. Polycrystalline transparent YAG ceramics by a solid-state reaction method. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 78, n. 1, p. 225-228 1995.
 - (13) IKESUE, A.; KAMATA, K.; YOSHIDA, K. Effects of neodymium concentration on optical characteristics of polycrystalline Nd:YAG laser materials. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 79, n. 7, p. 1921-1926 1996.
 - (14) LUPEI, V.; LUPEI, A.; GEORGESCU, S.; TAIRA, T.; SATO, Y.; IKESUE, A. The effect of Nd concentration on the spectroscopic and emission decay properties of highly doped Nd:YAG ceramics. *Physical Review B*, v. 64, n. 092102, p. 1-4, 2001.
 - (15) DE CAMARGO, A. S. S.; JACINTO, C.; NUNES, L. A. O.; CATUNDA, T.; GARCIA, D.; BOTERO, É. R.; EIRAS, J. A. Effect of Nd^{3+} concentration quenching in highly doped lead lanthanum zirconate titanate transparent ferroelectric ceramics. *Journal of Applied Physics*, v. 101, n. 053111, p. 1-4, 2007.
 - (16) DE CAMARGO, A. S. S. *Caracterização espectroscópica de possíveis meios ativos para lasers de Nd^{3+} e Tm^{3+}* . 2003. 173 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.
 - (17) HAERTLING, G. H. Ferroelectric ceramics: history and technology. *Journal of The American Ceramic Society*, v. 82, n. 4, p. 797-818, 1999.
 - (18) HENNINGS, D.; HÄRDTL, K. The distribution of vacancies in Lanthana-doped lead titanate. *Physics of the Solid State*, v. 3, p. 465-474, 1970.
 - (19) HÄRDTL, K.; HENNINGS, D. Distribution of A-site and B-site vacancies in $(\text{Pb},\text{La})(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$ ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 55, n. 320, p. 230-231, 1972.
 - (20) DIMZA, V.; PAULINS, P.; ZHANG, M. S.; CHEN, Q.; LIN, Z.. Studies of Raman scattering spectra (RSS) of PLZT and PMN ceramics doped with 3d elements. *Ferroelectrics*, v. 131, p. 239-248 1992.
 - (21) VIEHLAND, D.; WUTTIG, M.; CROSS, L. E. The glassy behavior of relaxor ferroelectrics. *Ferroelectrics*, v. 120, p. 71-77, 1991.
 - (22) DIMZA, V. I. Dopant (Mn, Fe, Co and Cu) effects on the structure and dielectric dispersion mechanisms in relaxor PLZT ceramics. *Journal of Physics: Condensed Matter* v. 8, p. 2887-2903, 1996.
 - (23) HANDBOOK of chemistry and physics. 52 ed. Cleveland: The Chemical Rubber CO., 1971-1972. p. F171.
 - (24) SENNAROGLU, A. Efficient continuous-wave operation of a diode-pumped Nd:YVO laser at 1342 nm. *Optics Communications*, v. 164, p. 191-197, 1999.

- (25) HIDAKA, K.; HASHIGUCHI, S.; NAGAYAMA, S.; KIM, P. Properties of high-density (Pb, La) (Zr, Ti) O₃ ceramics for sputtering targets. *Vacuum*, v. 59, p. 451-458, 2000.
- (26) CAMPBELL, J. H.; SURATWALA, T. I. Nd-doped phosphate glasses for high-energy/high-peak-power lasers. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 263 & 264, p. 318-341, 2000.
- (27) IKESUE, A.; AUNG, Y. L.; TAIRA, T.; KAMIMURA, T.; YOSHIDA, K.; MESSING, G. L. Progress in ceramic lasers. *Annual Review of Materials Research*, v. 36, p. 397-429, 2006.
- (28) HÖLSA, J.; LASTUSAARI, M.; NIITTYKOSKI, J.; PUCHE, R. S. Interplay between crystal structure and magnetic susceptibility of tetragonal ROBr. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 4, p. 3091-3097, 2002.
- (29) MOHR, D.; DE CAMARGO, A. S. S.; SCHNEIDER, J. F.; QUEIROZ, T. B.; ECKERT, H.; BOTERO, É. R.; GARCIA, D.; EIRAS, J. A. Solid state NMR as a new approach for the structural characterization of rare-earth doped lead lanthanum zirconate titanate laser ceramics. *Solid State Sciences*, v. 10, p. 1401-1407, 2008.
- (30) WYBOURNE, B. G. *Spectroscopic properties of rare earths*. New York: Wiley and Sons, 1965. p. 2-4.
- (31) CARNALL, W. T.; FIELDS, P. R.; RAJNAK, K. Electronic energy levels in the trivalent Lanthanide aquo Ions. *Journal of Chemical Physics*, v. 49, n. 10, p. 4424-4444, 1968.
- (32) DIEKE, G. H. *Spectra and energy levels of rare earth in crystals*. New York: Interscience Publ., 1968. p. 313.
- (33) SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica*, v. A32, p. 751-767, 1976.
- (34) SAKURAI, J. J. *Modern Quantum Mechanics*. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1994. cap. 7.
- (35) WOOLFSON, M. M. *An introduction to X-ray crystallography*. Cambridge: Cambridge University Press, 1970. cap. 2.
- (36) SLICHTER, C. P. *Principles of magnetic resonance*. Berlin: Springer Verlag, 1990. cap. 2.
- (37) LEVITT, M. H. *Spin dynamics*: John Wiley & Sons, LTD, 2005. cap. 4.
- (38) DUER, M. J. *Introduction to solid-state NMR spectroscopy*: Blackwell, 2004. cap. 3.

- (39) ABRAHAM, A. *The principles of nuclear magnetism*. Oxford: Clarendon Press, 1961. p. 232-262.
- (40) LANDAU, L. D.; LIFSHITZ, E. M. *Quantum mechanics: non-relativistic theory*. Londres: Pergamon Press, 1977. p. 186.
- (41) GREY, C. P.; SMITH, M. E.; CHEETHAM, A. K.; DOBSON, C. M.; DUPREE, R. Y. MAS NMR study of rare-earth pyrochlores: paramagnetic shifts in the solid state. *Journal of the American Chemical Society*, v. 112, p. 4670-4675, 1990.
- (42) CARR, H. Y.; PURCELL, E. M.. Effects of diffusion on free precession in nuclear magnetic resonance experiments. *Physical Review*, v. 94, n. 3, p. 630-638, 1954.
- (43) MEIBOOM, S.; GILL, D. Modified spin-echo method for measuring nuclear relaxation times. *The Review of Scientific Instruments*, v. 29, n. 8, p. 688-691, 1958.
- (44) SIEGEL, R.; NAKASHIMA, T. T.; WASYLISHEN, R. E. Application of multiple-pulse experiments to characterize broad NMR chemical-shift powder patterns from spin 1/2 nuclei in the solid state. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 108, n., p. 2218-2226, 2004.
- (45) LEFORT, R.; WIENCH, J. W.; PRUSKI, M.; AMOUREUX, J. P. Optimization of data acquisition and processing in Carr–Purcell–Meiboom–Gill multiple quantum magic angle spinning nuclear magnetic resonance. *J. Chem. Phys.*, v. 116, n. 2493, p. 2493-2501, 2002.
- (46) MARICQ, M.; WAUGH, J. S. Rotational spin echoes and high resolution NMR in powders. *Chemical Physics Letters*, v. 47, n. 2, p. 327-329, 1997.
- (47) BREVAL, E.; WANG, C.; DOUGHERTY, J. P. PLZT phases near lead zirconate: 1. Determination by X-ray diffraction. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 88, n. 2, p. 437-442, 2005.
- (48) AIDA. *Advanced Image Data Analyzer*. S.L., 2002. (Programa de computador).
- (49) DARMSTADT STOE & CIE GMBH. *STOEWinXPOW*, 1.2 ed. S.L., 2000. (Programa de computador).
- (50) BRUKER NMR SOFTWARE. *Topspin 2.1*. S.L., 2008. (Programa de computador).
- (51) KING, I.; LE CALVÉ, S.; ALONSO, B.; DURAND, J. O.; BUJOLI, B.; GAN, Z.; MASSIOT, H. D.; FAYON, F.; CAPRON, M.. *dmfit program: modelling one- and two-dimensional solid State NMR spectra*. S.L., 2002. (Programa de computador).
- (52) MIZUNO, M.; ROUANET, A.; YAMADA, T.; NOGUCHI, T. Phase diagram of the system La₂O₃-Y₂O₃ at high temperatures. *Yogyo Kyokaishi*, v. 84, n. 7, p. 342-348, 1976.

- (53) YAMAMURA, H.; YAMAZAKI, K.; KAKINUMA, K.; NOMURA, K. The relationship between crystal structure and electrical conductivity in the $\text{LaY}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_3$ ($x=0.0 - 0.7$) system. *Solid State Ionics*, v. 150, p. 255-261, 2002.
- (54) GONZÁLEZ, M.; MOURE, C.; JURADO, J. R.; DURÁN, P. Solid-state reaction, microstructure and phase relations in the ZrO_2 -rich region of the ZrO_2 - Yb_2O_3 system. *Journal of Materials Science*, v. 28, p. 3451-3456, 1993.
- (55) SIMONCIC, P.; NAVROTSKY, A. Systematics of phase transition and mixing energetics in rare earth, yttrium, and scandium stabilized zirconia and hafnia. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 90, n. 7, p. 2143–2150, 2007.
- (56) MARTIN, U.; BOYSEN, H.; FREY, F. Neutron powder investigation of tetragonal and cubic stabilized zirconia, TZP and CSZ, at temperatures up to 1400 K. *Acta Crystallographica*, v. B49, p. 403-413, 1993.
- (57) DEISEROTH, H. J.; MUELLER-BUSCHBAUM, H. K. Ein beitrag zur pyrochlorstruktur an $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. *Zeitschrift fuer anorganische und allgemeine Chemie*, v. 375, p. 152-156, 1970.
- (58) ROSSINI, A. J.; SCHURKO, R. W. Experimental and theoretical studies of ^{45}Sc NMR interactions in solids. *Journal of American Chemical Society*, v. 128, p. 10391-10402, 2006.
- (59) KIM, N.; HSIEH, C. H.; STEBBINS, J. F. Scandium coordination in solid oxides and stabilized zirconia: ^{45}Sc NMR. *Chemistry of Materials*, v. 18, n., p. 3855–3859, 2006.
- (60) GELFUSO, M. V. *Sinterização a baixas temperaturas de cerâmicas ferroelétricas de perovskitas a base de chumbo*. 1998. 110 f. Tese (Doutorado em Ciências) - GCFerr, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1998.
- (61) HOUGHTON, J. T.; SMITH, S. D. *Infra-red physics*. Oxford: Oxford University Press, 1966. p. 92.
- (62) NIKOLIC', P. M.; STOJANOVIC', B. D.; DURIC', S.; RADOVIC', D. V.; SIAPKAS, D.; ZORBA, T. T. Far infrared properties of PLZT ceramics. *Journal of Materials Science*, v. 32, p. 6371-6374, 1997.
- (63) EFIMOV, V. V.; EFIMOVA, E. A.; IAKOUBOVSKII, K.; KHASANOV, S.; KOCHUBEY, D. I.; KRIVENTSOV, V. V.; KUZMIN, A.; MAVRIN, B. N. EXAFS, X-ray diffraction and Raman studies of $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})\text{O}_3$ ($x = 0.04$ and 0.09) ceramics irradiated by high-current pulsed electron beam. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 67, p. 2007-2012, 2006.
- (64) DELLIS, J.-L.; DALLENNES, J.; CARPENTIER, J.-L.; MORELL, A.; FARHI, R. Raman and dielectric susceptibility study of superparaelectric PLZT ceramics. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 6, p. 5161–5168, 1994.