

Universidade Estadual Paulista
Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira
Departamento de Engenharia Elétrica
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica

TESE DE DOUTORADO

**PREPARO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DO
COMPÓSITO PTCa (TITANATO DE CHUMBO
MODIFICADO COM CÁLCIO)/PEEK (POLIÉTER ÉTER
CETONA) COMO SENSOR DE RADIAÇÃO**

GIULIANO PIERRE ESTEVAM

Ilha Solteira, Dezembro de 2008.

GIULIANO PIERRE ESTEVAM

PREPARO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DO
COMPÓSITO PTCa (TITANATO DE CHUMBO
MODIFICADO COM CÁLCIO)/PEEK (POLIÉTER ÉTER
CETONA) COMO SENSOR DE RADIAÇÃO

Tese de Doutorado submetida ao
Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Elétrica da Faculdade de
Engenharia de Ilha Solteira – UNESP,
como parte dos requisitos para a
obtenção do título de *Doutor em
Engenharia Elétrica*.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Walter Katsumi Sakamoto

Ilha Solteira, Dezembro de 2008.

FICHA CATALOGRÁFICA

Elaborada pela Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação
Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação da UNESP - Ilha Solteira.

E79p Estevam, Giuliano Pierre.
Preparo, caracterização e aplicação do compósito PTCa (Titanato de chumbo modificado com cálcio)/PEEK (Poliéter éter cetona) como sensor de radiação / Giuliano Pierre Estevam. -- Ilha Solteira : [s.n.], 2008.
146 f. : il.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, 2008

Orientador: Walter Katsumi Sakamoto
Bibliografia: p. 132-144

1. Compósitos poliméricos. 2. Cristais ferroelétricos. 3. Transdutores.
4. Detectores.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA

FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: PREPARO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DO COMPÓSITO PTCa (TITANATO DE CHUMBO MODIFICADO COM CÁLCIO) / PEEK (POLIÉTER ÉTER CETONA) COMO SENSOR DE RADIAÇÃO

AUTOR: GIULIANO PIERRE ESTEVAM

ORIENTADOR: Prof. Dr. WALTER KATSUMI SAKAMOTO

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de DOUTOR em ENGENHARIA ELÉTRICA pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. WALTER KATSUMI SAKAMOTO

Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Prof. Dr. APARECIDO AUGUSTO DE CARVALHO

Departamento de Engenharia Elétrica / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Prof. Dra. DARCY HIROE FUJII KANDA

Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Prof. Dr. WASHINGTON LUIZ BARROS MELO

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - EMPRAPA/São Carlos

Prof. Dr. MAURO HENRIQUE DE PAULA

Departamento de Física / Universidade Federal de Mato Grosso do Sul

Data da realização: 15 de dezembro de 2008.

Dedicatória

Celia, Henry e Giulia

À vocês que, dão sentido as minhas conquistas e iluminam a minha vida.

*Tornam-me pai, amigo e marido. Compartilham meus
sonhos, minhas alegrias e preocupações.*

Obrigado!

*“Se eu vi mais longe, foi por estar de
pé sobre ombros de gigantes.”*

Isaac Newton

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Walter Katsumi Sakamoto, um agradecimento especial. Pela sua competência e disposição, estando sempre presente em todos os momentos, não medindo esforços para que esse trabalho se concretizasse. Agradeço aos seus ensinamentos de valorização do trabalho através daqueles que o avaliam. Agradeço, também, as suas frases, que levo sempre comigo: “*Quem lê sabe!*” e “*Quem guarda tem!*”. Muito obrigado Professor.

Aos meus pais, Estevam e Izadir, que ensinaram-me o valor de consciência e dignidade. Sempre estiveram presentes nos momentos de maior dificuldade. Obrigado pai e mãe.

Aos meus sogros, Seu João e Dona Regina, pelo valioso auxílio nos momentos difíceis que decorreram esse trabalho.

Ao Professor José Antonio Malmonge, o Mal, pela valorosa colaboração, troca de idéias, sugestões e pelas conversas descontraídas. Conhecemos-nos durante a realização desse trabalho e nos tornamos amigos.

A Professora Darcy Kanda, pela relevante colaboração e amizade.

Ao Professor Aparecido Augusto Carvalho pelo valioso auxílio, amizade e exemplo de conduta. Sempre solícito, sua participação foi de fundamental importância para a realização deste trabalho.

Ao Professor Washington Luiz de Barros Melo, por ter viabilizado e auxiliado nas medidas fotopiroelétricas realizadas em seu laboratório na Embrapa em São Carlos. Sua participação foi de grande relevância para a realização desse trabalho.

Ao meu amigo Rossano Gimenes, sua esposa Milady e sua filha Íris. Além de abrir as portas de seu lar nos recebendo com carinho e amizade, possibilitou a utilização dos equipamentos no Laboratório de Cerâmicas da Universidade Federal de São Carlos.

Ao Professor Mauro Henrique de Paula, por viabilizar a utilização do aparelho do raios-X do Hospital Universitário da Universidade Federal do Mato Grosso do Sul em Campo Grande.

Ao Professor Ednilton Cavalcante, pela colaboração e seu bom humor.

Ao meu amigo Wesley, Pela valorosa colaboração e inestimável amizade. Espero poder fazer o mesmo por você.

Ao Professor Luiz Francisco Malmonge, pelas sugestões na elaboração do texto.

Ao Professor Marcelo Ornaghi Orlandi, pelo auxílio na interpretação das medidas com raios X, pelas sugestões na elaboração do texto e pela amizade.

Ao professor Cláudio Kitano, pelo auxílio nas medidas fotopiroelétricas.

Aos meus amigos Willian, Simone e Patrini.

Ao meu amigo Marco Antonio Fernandes Rodrigues, pelo valioso auxílio na interpretação das medidas de raios-X.

Aos meus amigos Alberto e Wellington, pelo valioso auxílio na confecção das amostras, polarização dos compósitos e pela amizade.

Ao Professor Osmar Spegiorin, diretor do colégio Lúmen pelo apoio e compreensão, quando tive que me ausentar das aulas.

Ao Professor Nelson, coordenador dos cursos de Engenharia de Telecomunicações e Mecatrônica do Unisalesiano, pelo apoio.

Aos técnicos dos laboratórios Gilberto, Everaldo, Chaves, Elias e Mario, pela relevância e pronto atendimento nas necessidades urgentes.

Ao Grupo de Polímeros do Departamento de Física e Química da Unesp-Ilha Solteria.

Ao Departamento de Engenharia Elétrica da Unesp-Ilha Solteria, que possibilitou a realização deste trabalho.

Ao finalizar esse trabalho sinto-me devedor de muitos, os quais sempre estiveram prontos a estender suas mãos para me apoiar. Nestes momentos sempre se corre o risco de esquecer nomes e, muitas vezes os mais importantes. Entretanto, acredito, todos os meus credores sabem o quanto lhes sou grato.

À Deus!

RESUMO

Apresenta-se nesse trabalho a preparação, caracterização e aplicação de um compósito na forma de filme com três concentrações diferentes de cerâmica, objetivando observar seu comportamento quando submetido a radiação ionizante (raios X) e não ionizante (infravermelho). Os compósitos são constituídos da cerâmica titanato de chumbo modificado com cálcio (PTCa) imersa em uma matriz polimérica constituída de poliéter éter cetona (PEEK). Os filmes foram obtidos por prensagem a quente. O compósito foi caracterizado com a medida do coeficiente piezoelétrico (d_{33}), variando a concentração de cerâmica, a temperatura de polarização, a intensidade de campo aplicado e o tempo de polarização. Posteriormente, foi medido o coeficiente piroelétrico, perda dielétrica e permissividade dielétrica, para as três concentrações de cerâmica proposta. Para a amostra com 60% de cerâmica foi determinado a figura de mérito piroelétrica (FOM) e finalmente, nessa fase de caracterização, foi determinado o campo coercivo e a polarização remanescente através da curva de histerese ferroelétrica. Os resultados obtidos revelaram que a atividade piezo e piroelétrica do compósito são compatíveis com outros compósitos existentes e cerâmicas. Após a caracterização, o compósito foi submetido à radiação infravermelha próximo e à radiação X na faixa de ortovoltagem. Os resultados encontrados revelaram que o compósito responde na faixa de radiação ionizante e não ionizante revelando uma opção interessante como sensor.

Palavras Chaves: Compósitos, ferroelétricos, transdutores e piroelétricos.

ABSTRACT

The present work is regarding to preparation and characterization of a ceramic/polymer composite film with three different ceramic loadings. The target was to observe the composite behavior when ionizing (X-ray) and non-ionizing (infrared) radiations was applied on it. The composites were made of calcium modified lead titanate (PTCa) ferroelectric ceramic immersed in poly(ether-ether-ketone) (PEEK) polymer matrix by hot pressing the powders mixture. Characterization was made using the longitudinal piezoelectric coefficient (d_{33}) measurement as a function of ceramic content, poling temperature, poling electric field and poling time. Pyroelectric coefficient, dielectric permittivity and dielectric loss, coercive field and remanent polarization were also measured. The pyroelectric figure of merit (FOM) for sample with 60 vol% of ceramic was determined. The values of piezo and pyroelectric coefficient obtained for this composite indicates that it is comparable with other composites reported in literature. The application of the composite as thermal transducer for near infrared and X-ray radiation showed a real possibility to use PTCa/PEEK composite film as radiation detector in a wide range of energy.

Key words: composite, ferroelectric, sensors, thermal transducer, pyroelectric.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	11
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
3. ASPECTOS TEÓRICOS	22
3.1. FERROELETRICIDADE.....	22
3.2. PIEZOELETRICIDADE.....	28
3.3. PIROELETRICIDADE.....	36
3.4. COMPÓSITOS FERROELÉTRICOS	38
3.5. CONECTIVIDADE	41
3.5.1. Conectividade 0-3.....	41
3.5.2. Conectividade 1-3.....	41
3.6. DETECÇÃO PIROELÉTRICA.....	42
3.6.1. Detector piroelétrico ideal.....	45
3.6.2. Detector piroelétrico não ideal	54
3.7. RADIAÇÃO INFRAVERMELHO E RADIAÇÃO X	56
3.7.1. Radiação infravermelho.....	57
3.7.2. Radiação X.....	60
3.8. FOTOTÉRMICA.....	68
3.8.1. Teoria de Rosencwaig-Gersho	71
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	79
4.1. PTCA e PEEK.....	80
4.1.1. PTCA (Titanato de chumbo modificado com cálcio).....	80
4.1.2. PEEK (poliéter-éter cetona).....	82
4.2. PREPARAÇÃO DO COMPÓSITO.....	83
4.3. POLARIZAÇÃO	87
4.3.1. Polarização CC.....	88
4.3.2. Polarização CA	90
4.4. COEFICIENTE PIEZOELÉTRICO LONGITUDINAL (D_{33})	91
4.5. COEFICIENTE PIROELÉTRICO $p(T)$	93
4.6. PERMISSIVIDADE DIELÉTRICA (ϵ') E PERDA DIELÉTRICA (ϵ'').....	94
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	97
5.1. HISTERESE FERROELÉTRICA	97
5.2. COEFICIENTE PIEZOELÉTRICO LONGITUDINAL (D_{33}).....	102
5.3. COEFICIENTE PIROELÉTRICO	104
5.4. PERMISSIVIDADE DIELÉTRICA (ϵ') E PERDA DIELÉTRICA (ϵ'').....	107
5.5. APLICAÇÕES DO COMPÓSITO PTCA/PEEK.....	109

5.5.1. <i>Aplicação como sensor de incêndio</i>	110
5.5.2. <i>Aplicação como sensor fotopiroelétrico</i>	111
5.5.3. <i>Aplicação como sensor de radiação X na faixa de ortovoltagem</i>	118
6. CONCLUSÕES	128
7. TRABALHOS FUTUROS	131
8. REFERÊNCIAS	132
9. PUBLICAÇÕES	145

Capítulo I

“Em ciência, não é tão importante descobrir novas coisas, mas sim descobrir novas maneiras de pensar sobre as coisas antigas.”

William Henry Bragg

1. Introdução

De acordo com Wada, a piezoeletricidade em polímeros sintéticos e biológicos é conhecida há muito tempo (WADA, 1982). A atividade piezoelétrica desses polímeros é baixa, limitando seus estudos ao interesse acadêmico. Em 1969, Kawai demonstrou a existência de significativa atividade piezo e piroelétrica em polímeros sintéticos, quando submetidos a campos elétricos de alta intensidade (KAWAI, 1969).

Devido a sua flexibilidade e maleabilidade os polímeros abriram uma grande possibilidade de aplicações até então limitadas às cerâmicas piezoelétricas

convencionais. A partir daí, vários trabalhos foram desenvolvidos, principalmente objetivando o uso do material como sensor (DAS GUPTA, 1999, DIAS, 1994).

Se a flexibilidade e a resistência a choques mecânicos fazem dos polímeros piezoelétricos um material mais apropriado que as cerâmicas, apesar da menor atividade piezo e piroelétrica, sua alta perda dielétrica e a baixa figura de mérito comprometem sua performance nas várias aplicações como sensores. Buscando solucionar esse problema iniciaram-se os estudos em compósitos polímero/cerâmicos, os quais procuram combinar as melhores qualidades dos dois materiais.

Apesar dos compósitos piezo e piroelétricos serem estudados já há algum tempo, a grande possibilidade de aplicações e o crescente interesse tecnológico para o desenvolvimento de sensores e atuadores, mantém o campo de pesquisa aberto à procura de novos materiais, com melhores qualidades.

Com o desenvolvimento da indústria eletrônica o campo de aplicação dos compósitos piezo e piroelétricos tornou-se amplo. Circuitos amplificadores têm permitido a utilização de compósitos, com relativa baixa atividade piezo e piroelétrica, como sensores. A indústria automotiva tem usado sensores piezoelétricos para determinar a aceleração e para medir a força de amortecimento em suspensões semi-ativas. Na medicina, compósitos piezoelétricos são utilizados como transdutores ultrassônicos. A gama de aplicações dos materiais piezoelétricos vai de microfones e hidrofones até sistemas de comunicação telefônica, enquanto os piroelétricos são utilizados como detectores de radiação infravermelha, em máquinas copiadoras e alarme contra incêndio.

Nesse trabalho apresenta-se uma nova opção de compósito piezo e piroelétrico preparado, caracterizado e aplicado como sensor de radiação. O compósito é resultado da dispersão da cerâmica ferroelétrica titanato de chumbo modificado com

cálcio (PTCa), na forma de pó, no polímero poliéter éter cetona (PEEK). O compósito foi obtido, por prensagem a quente, na forma de filme com conectividade 0-3.

O compósito foi caracterizado através das medidas de constante dielétrica e perda dielétrica, coeficiente piezoelétrico longitudinal (d_{33}), histerese ferroelétrica, coeficiente piroelétrico e figura de mérito piroelétrica. Os parâmetros envolvidos foram: campo de polarização, temperatura de polarização, tempo de polarização e conteúdo de cerâmica. Após a caracterização, o compósito foi utilizado como sensor de radiação ionizante (raios X) e não ionizante (infravermelho próximo) e utilizado como sensor em um dispositivo detector de incêndio.

A seguir, descreve-se sinteticamente o conteúdo de cada capítulo.

No capítulo 2 é apresentado uma revisão bibliográfica; destacando as propriedades dos materiais utilizados na fabricação do compósito e apresentando outros compósitos utilizados como sensor piroelétrico.

No capítulo 3 é apresentado um tratamento resumido dos conceitos teóricos de ferroeletricidade, piezoeletricidade, piroeletricidade e conectividade 0-3, bem como, um estudo sobre detecção piroelétrica e radiação infravermelho e radiação X.

As características individuais de cada material utilizado na composição do sensor proposto nesse trabalho, os procedimentos experimentais relacionando o preparo da amostra, as técnicas utilizadas e a caracterização do compósito são apresentados no capítulo 4.

No capítulo 5 são apresentados e discutidos os resultados obtidos nas diversas medidas de caracterização do compósito e os resultados obtidos nas aplicações do compósito como sensor de radiação.

As conclusões gerais desse trabalho são apresentadas no capítulo 6. No capítulo 7 toma-se a liberdade de sugerir alguns trabalhos que podem dar continuidade ao desenvolvimento e melhoria deste novo compósito, ampliando suas aplicações.

Capítulo II

“Há poucos fatos em Ciência mais interessantes do que aqueles que estabelecem a ligação entre calor e eletricidade.”

James Prescott Joule

2. Revisão Bibliográfica

O primeiro contato do homem com um material piroelétrico provavelmente foi na Grécia antiga, pelo filósofo Theophrastus no ano 300 a.c. Ele descreveu sobre uma pedra, que provavelmente era turmalina, que atraía pequenos pedaços de palha e madeira (LANG, 2005).

No século 18, a piroeletricidade foi usada extensivamente em pesquisas experimentais relacionadas a eletricidade estática. Isso contribuiu significativamente para descoberta da piezoeletricidade pelos irmãos Curie em 1880. (LANG, 1965)

Em 1921, Valasek pesquisou sobre as propriedades piro e piezoelétricas do Sal de Rochelle, resultando na descoberta da ferroeletricidade. Contudo somente em 1938 You Ta, sugeriu a aplicação do material piroelétrico, na ocasião a turmalina, como sensor de radiação infravermelho.

Cooper, em 1962, apresentou detalhadamente o comportamento de detectores de infravermelho utilizando Titanato de Bário (BaTiO_3). A partir daí os detectores piroelétricos foram amplamente utilizados em indústrias militares e aplicações médicas .

A partir de 1967 outros materiais ganharam destaque na aplicação como sensor piroelétrico: TGS (sulfato de triglicina), LiTaO_3 (tantalato de lítio), SBN (niobato de bário estrôncio) e a cerâmica PZT (titanato zirconato de chumbo) que foi utilizada pela primeira vez por Beerman. (BEERMAN, 1969). O PZT tem sido um dos materiais ferroelétricos mais estudados nos últimos anos, na forma de materiais cerâmicos, filmes finos e em compósitos com polímeros diversos. A solução sólida do PZT é conhecida pelas excelentes propriedades piezoelétricas, dielétricas e piroelétricas, destacando dessa forma sua utilização como sensor piroelétrico (ARAÚJO, 1999).

Em 1971, Glass e seus colaboradores, descobriram atividade piroelétrica e as propriedades ópticas no polímero PVDF (polifluoreto de vinilideno) e o utilizaram como sensor de radiação infravermelho . O PVDF se tornou uma material de particular interesse científico e tecnológico. Ele combina as características de um plástico com as de um elemento piezoelétrico e piroelétrico e apresenta uma excelente combinação de processabilidade e resistência mecânica. Isso facilita sua produção em larga escala conferindo-lhe algumas vantagens sobre os materiais cerâmicos convencionais. O polímero PVDF, nos dias atuais, é um dos mais utilizados em pesquisas relacionadas com detecção piroelétrica. Campos, em 1997, apresentou um

medidor de energia para “*laser*” pulsado utilizando o polímero PVDF como sensor de radiação . Melo e seus colaboradores, em 2001, apresentaram um sistema fotopiroelétrico para detecção de teor de palha no café moído e torrado utilizando o PVDF como sensor piroelétrico .

Em 1989, Furukawa apresentou um estudo comparativo das propriedades piroelétricas entre o polímero PVDF, a cerâmica PZT e o compósito PZT/PVDF. A partir dos resultados obtidos, praticamente se inicia uma nova fase na pesquisa relacionada a materiais com inserção dos compósitos ferroelétricos.

Abdullah, em 1990, objetivando descobrir novos compósitos com propriedades piroelétricas misturou a cerâmica PZT com o copolímero de PVDF P(VDF-TrFE) (poli(fluoreto de vinilideno – trifluoretileno)), e constatou que o compósito apresentou uma figura de mérito, que é um importante parâmetro para determinar o desempenho de um sensor piroelétrico, maior que a da cerâmica PZT.

Sakamoto e seus colaboradores em 1998 propõem a utilização de um novo compósito piroelétrico constituído de PZT imerso na matriz polimérica de PU (poliuretana). O compósito foi caracterizado e aplicado como sensor térmico demonstrando ser uma alternativa interessante como sensor piroelétrico. A partir dessa nova possibilidade de sensor piezo e piroelétrico, outros trabalhos foram publicados destacando sua aplicação como sensor térmico. (SAKAMOTO et al., 1999, SAKAMOTO et al., 2002, SAKAMOTO et al., 2004)

Em 1999, Das Gupta apresentou um estudo minucioso sobre compósitos ferroelétricos, destacando suas propriedades piroelétricas e piezoelétricas. Em seu trabalho Das Gupta comparou vários compósitos com cerâmicas e polímeros ferroelétricos consagrados, inclusive a cerâmica PTCa (titanato de chumbo modificado com cálcio) que é utilizada no compósito desenvolvido nesse trabalho. Na Tabela 2.1

apresenta-se alguns materiais e compósitos, com conectividade 0-3, comumente utilizados e suas respectivas propriedades (DAS GUPTA, 1999).

Tab. 2.1: Propriedades piroelétricas e dielétricas de alguns materiais e compósitos com conectividade 0-3 (DAS GUPTA, 1999).

COMPÓSITO	CERÂMICA (VOL. %)	$\epsilon^{(a)}$	$(p \times 10^{-6} \text{ C/m}^2 \text{ K})^{(b)}$	$\text{FOM}_p = (p/\epsilon) \times 10^{-6} (\text{C/m}^2 \text{ K})^{(c)}$
BaTiO ₃ /PVDF	20	20		
TGS/PVDF	80	12	90	7,5
PZT/PVDF	50	90	10	0,11
PTCa/P(VDF-TrFE)	65	67	130	1,94
PTCa		220	380	1,73
PZT		1700	420	0,25

(a) permissividade dielétrica, (b) coeficiente piroelétrico e (c) figura de mérito piroelétrica

Em 2000, Marin-Franch e seus colaboradores apresentaram um novo compósito constituído da cerâmica PTCa imersa na matriz polimérica PEKK (poliéster cetona cetona). O PEKK é um termoplástico que têm recebido uma atenção especial de muitos pesquisadores devido as sua elevada temperatura de transição vítrea, alta resistência, elasticidade e temperatura de fusão de 307 °C . Em 2004 Franch e seus colaboradores caracterizaram o compósito PTCa/PEKK e o utilizaram como sensor de emissão acústica. Os resultados da caracterização, apresentados na Tabela 2.2, revelaram uma opção interessante, devido ao seu coeficiente piezoelétrico e sua figura de mérito piroelétrica, para utilização do compósito como sensor piezo e piroelétrico .

Tab. 2.2: Propriedades do compósito PTCa/PEKK (MARIN-FRANCH, 2004).

MATERIAL	$\epsilon^{(a)}$ (1kHz)	$d_{33}^{(b)}$ (pC/N)	$p^{(c)}$ ($\mu\text{C}/\text{m}^2 \text{ } ^\circ\text{C}$)	$\text{FOM}_p^{(d)} = p/\epsilon$
PTCa	209-230	68	350	1,52 – 1,67
PEKK	3	0	0	0
PTCa/PEKK 60% cerâmica	36	34	31	0,86

(a) permissividade dielétrica, (b) coeficiente piezoelétrico longitudinal (c) coeficiente piroelétrico e (d) figura de mérito piroelétrica

Lam e seus colaboradores, em 2003, caracterizaram o compósito 0-3 PMN-PT/P(VDF-TrFE) destacando suas propriedades dielétricas. O compósito foi comparado com o copolímero P(VDF-TrFE) e apresentou maior coeficiente piroelétrico.

Em 2004, Wang apresentou um novo compósito com conectividade 0-3, fabricado a partir da mistura da cerâmica $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})_{0,94}\text{Ba}_{0,06}\text{TiO}_3$ (titanato de bário sódio bismuto) imersa na matriz polimérica de P(VDF-TrFE). A caracterização realizada por Wang se restringiu a permissividade dielétrica e laço de histerese, portanto não apresentou dados suficientes para verificação da possibilidade de utilização do compósito como sensor piroelétrico.

Barranco, em 2005, propôs o compósito PSTM/PEKK (titanato de chumbo modificado com magnésio e samário imerso em uma matriz polimérica de PEKK) e o caracterizou comparando com o compósito PTCa/PEKK, apresentado por Martin-Franch em 2004. Na Tabela 1.3 apresenta-se os resultados obtidos. O compósito PSTM/PEKK se revelou inferior ao PTCa/PEKK, sua figura de mérito, coeficiente piroelétrico e coeficiente piezoelétrico são menores e a figura de mérito é quatro vezes menor.

Tab. 2.3: Comparativo das propriedades térmicas e dielétricas entre os compósitos PSTM/PEKK e PTCa/PEKK (BARRANCO, 2005).

COMPÓSITO	$\epsilon^{(a)}$ (1kHz)	$p(T)^{(b)}$ ($\mu\text{C}/\text{m}^2 \text{ K}$)	$\text{FOM}_p^{(c)} = p/\epsilon$ ($\mu\text{C}/\text{m}^2 \text{ K}$)
PSTM/PEKK 50/50 % VOL.	42	7	0,17
PTCa/PEKK 50/50 % VOL.	26	17	0,65

(a) permissividade dielétrica, (b) coeficiente piroelétrico longitudinal e (c) figura de mérito piroelétrica

Em 2006, Wu e seus colaboradores, objetivando fabricar um sensor piroelétrico de alta performance, propõem a utilização de dois materiais cerâmicos: BST (Titanato de bário estrôncio) e PLT (titanato de chumbo e lantânio). O compósito, em forma de filme fino, foi dopado com vidro a base de PbOB_2O_3 . O compósito contendo 35% de vidro a base de PbOB_2O_3 apresentou alto coeficiente piroelétrico ($364 \mu\text{C}/\text{m}^2 \text{ K}$), alta constante dielétrica (490 a 1kHz) e considerável figura de mérito piroelétrica (0,74).

Em 2007, Dietze apresentou um compósito polimérico/cerâmico em forma de filme constituído da cerâmica PZ21 (PZT) adicionada ao polímero PVDF-TrFE. O compósito com concentração de 20% de material cerâmico apresentou coeficiente piroelétrico $92 \mu\text{C}/\text{m}^2 \text{ K}$ e figura de mérito maior que a do PZT.

Em 2008, Malmonge e seus colaboradores apresentaram um compósito ferroelétrico constituído de PZT imerso na matriz polimérica de PHB poli-b-(hidroxibutirato). A caracterização realizada revelou que com baixa concentração de cerâmica (30 % vol.) o compósito apresentou atividade piezoelétrica que o habilitou a ser usado como transdutor.

Sebald, em 2008, sugeriu uma nova aplicação para compósitos piroelétricos, utilizando-os como conversores de energia. Vários materiais e compósitos foram utilizados nesse estudo, os que se destacaram foram o PVDF e a cerâmica PMN.

Em seu trabalho Sebald investiga a possibilidade de fornecer energia á dispositivos eletrônicos, como por exemplo: computadores de mão, mp3, rádios FM em miniatura, entre outros .

Em 2008, Wegener e Arlt, apresentaram um compósito fabricado a partir da dispersão da cerâmica PZT no polímero ferroelétrico PVDF-HFP (poli(fluoreto vinilideno hexafluoropropileno)). No estudo realizado Wegener e Arlt destacam as propriedades dielétricas e piezoelétricas do compósito PZT/P(VDF-HFP). O coeficiente piezoelétrico encontrado é igual a 11 pC/N, o que é relativamente baixo quando comparado a outros compósitos (PTCa/PEEK: 34 pC/N, medido durante a realização deste trabalho).

Satapathy e seus colaboradores, em 2008, propuseram um compósito constituído de LiT (tantalato de lítio) imersa na matriz polimérica de PVDF. Nesse trabalho foram apresentadas, somente, as propriedades dielétricas. Para a frequência de 1kHz a constante dielétrica (ϵ) do compósito é 45 e decresce com o aumento da frequência. A perda dielétrica ($\text{tg } \delta$), para 1kHz, é igual a 0,1 e é crescente com o aumento da frequência.

Capítulo III

“Estudar as manifestações da natureza é trabalho que agrada a Deus. É o mesmo que orar.”

Leonardo da Vinci

3. Aspectos Teóricos

3.1. Ferroeletricidade

O termo ferroeletricidade foi utilizado pela primeira vez por Vaselak para acentuar a analogia entre as propriedades dielétricas do Sal de Rochelle e o comportamento ferromagnético do ferro (VASELAK, 1921). Nos dias de hoje o conceito de ferroeletricidade é amplo e o termo ferro... se aplica a materiais que submetidos a um campo, seja de natureza magnética, elétrica ou a combinação desses, sofram alterações em seus domínios apresentando propriedades ferromagnéticas e ferroelétricas, respectivamente.

Os materiais ferroelétricos, assim como os ferromagnéticos, apresentam polarização remanescente (P_r), polarização de saturação (P_s), campo coercivo (E_c) e temperatura de transição (temperatura de Curie). As magnitudes da P_r e E_c são obtidas a partir da curva de polarização *versus* campo elétrico, denominada laço de histerese, vide Figura 3.1.

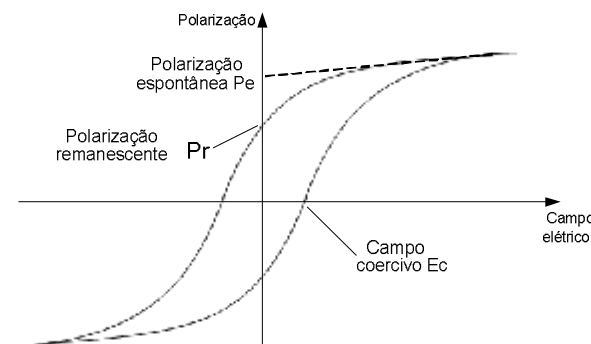


Fig.3.1: Representação da curva de histerese ferroelétrica.

O grupo de materiais dielétricos conhecidos por ferroelétricos exibe polarização espontânea, isto é, polarização na ausência de um campo elétrico. Apesar dessa condição ser necessária, outros fatores relacionados à simetria do material são de fundamental importância para a ferroeletricidade (FURUKAWA, 1989). A ferroeletricidade do material está associada à ausência de um centro de simetria, dessa forma os dipolos existentes não se anulam, portanto esses materiais exibem dipolos elétricos permanentes. Na figura 3.2 apresenta-se uma estrutura tetragonal, com um átomo central. Observa-se na Figura 3.2a que o átomo central ocupa uma posição simétrica com relação aos demais átomos, nesse caso existe um eixo de simetria, portanto o momento dipolo líquido é nulo, logo o material não é ferroelétrico. Na Figura 3.2b pode-se observar que o átomo central está ligeiramente deslocado da posição de equilíbrio, nesse caso o momento de dipolo líquido é diferente de zero, portanto o material possui propriedades ferroelétricas.

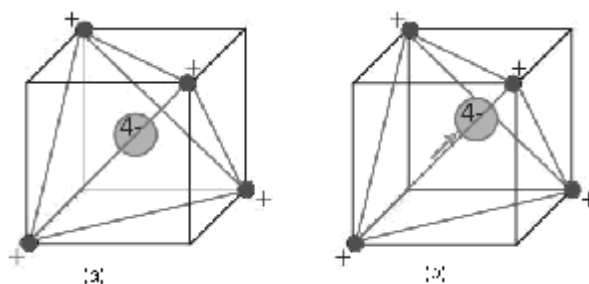


Fig. 3.2: a) Estrutura tetragonal com átomo central no eixo de simetria; b) estrutura tetragonal com átomo central deslocado em relação ao eixo de simetria.

A origem dos materiais ferroelétricos é explicada a partir do titanato de bário, um dos materiais ferroelétricos mais comuns. O titanato de bário foi descoberto em 1943 e foi muito utilizado após a Segunda Guerra Mundial devido a suas propriedades dielétricas, piezoelétricas e ferroelétricas na temperatura ambiente (BAUER, 1980). A Figura 3.3 apresenta uma célula unitária do titanato de bário, onde observa-se o átomo do Ti^{4+} ligeiramente deslocado da posição central.

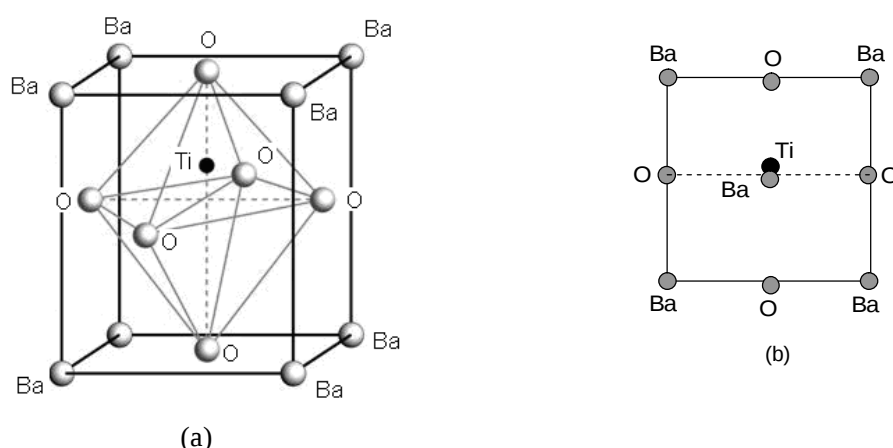


Fig. 3.3: Célula unitária de titanato de bário a) em perspectiva isométrica e b) vista lateral de uma das faces, evidenciando o deslocamento do centro da face.

A polarização espontânea é uma consequência do posicionamento dos íons Ba^{2+} , Ti^{4+} e O^{2-} dentro da célula unitária, que possui uma simetria tetragonal (um cubo que foi ligeiramente alongando em uma direção). O momento de dipolo resulta dos deslocamentos relativos dos íons O^{2-} e Ti^{4+} das suas posições simétricas, como está representado na Figura 3.3. Os íons O^{2-} estão localizados próximos, porém ligeiramente

abaixo, dos centros de cada uma das seis faces, enquanto que o íon Ti^{4+} está deslocado para cima do centro da célula unitária. Dessa forma, um momento dipolo iônico permanente está associado com cada célula unitária.

Uma característica importante dos materiais ferroelétricos está associada à temperatura. Submetendo um material ferroelétrico a uma determinada temperatura, denominada temperatura de transformação ferroelétrica ou Temperatura de Curie (T_c), o material deixa de ser ferroelétrico e passa a ser paraelétrico. O termo paraelétrico é uma analogia ao que ocorre com os materiais ferromagnéticos (KITTEL, 1996). Na fase paraelétrica, os dipolos encontram-se orientados aleatoriamente, não havendo polarização líquida, sendo que na fase ferroelétrica o mesmo apresenta polarização espontânea (P_e).

A distinção entre polarização espontânea (P_e), que se processa espontaneamente no material e a polarização remanescente (P_r), está associada ao campo elétrico aplicado. Experimentalmente, P_r é definido como a intersecção do laço de histerese com o eixo das ordenadas e a P_e é a extrapolação linear do campo elétrico de saturação para o campo elétrico nulo (DIAS et al., 1993).

Na Figura 3.4 apresenta-se a curva da polarização espontânea P_e , em função da temperatura. Nela observa-se o decaimento gradual da polarização com o aumento da temperatura e o decaimento rápido próximo à temperatura de Curie (FURUKAWA, 1989).

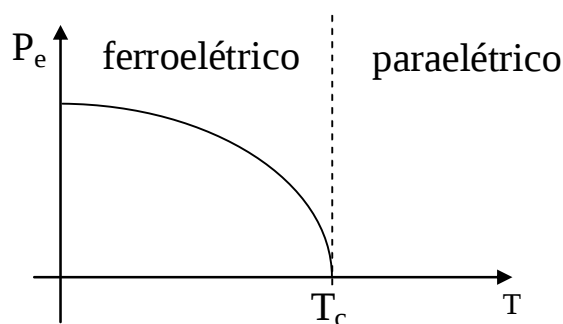


Fig. 3.4: Polarização espontânea em função da temperatura.

A temperatura Curie relaciona-se com a constante dielétrica ϵ , do material através da lei de Curie-Weiss, que é apresentada na equação 3.1 a seguir:

$$\epsilon = \frac{C}{T - T_c} \quad [3.1]$$

sendo C a constante de Curie, T a temperatura do material e T_c a temperatura de Curie.

Na Figura 3.5 apresenta-se o comportamento da constante dielétrica em função da temperatura, de acordo com a lei de Curie-Weiss.

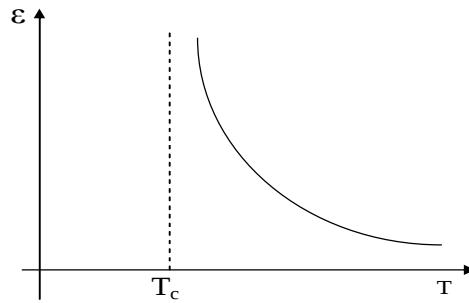


Fig. 3.5: Constante dielétrica de um material ferroelétrico em função da temperatura acima do ponto de Curie.

Devido a polarização espontânea o material ferroelétrico apresenta uma densidade de carga superficial σ , que contribui para a existência de um campo elétrico de despolarização E_d , conforme apresentado na Figura 3.6.

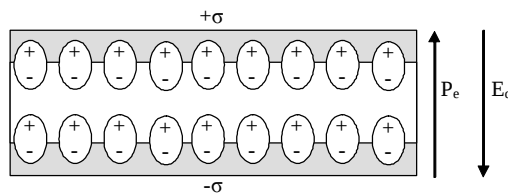


Fig. 3.6: Densidade de carga superficial associada à polarização espontânea, P_e .

O efeito do campo de despolarização é minimizado quando o material se divide em regiões de polaridade oposta, essas regiões são denominadas domínios ferroelétricos. Os domínios são regiões em que os dipolos se alinham na mesma direção e em direções diferentes dos domínios adjacentes. A polarização líquida depende da

quantidade de domínios em oposição, existentes (KITELL, 1996). Na Figura 3.7 apresenta-se uma estrutura cristalina onde existem vários domínios, nesse caso devido a distribuição de cargas na superfície o campo elétrico de despolarização é nulo.

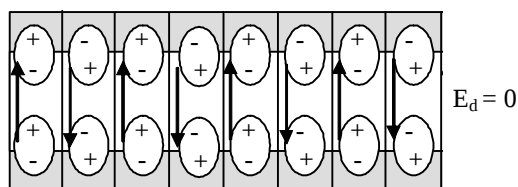


Fig. 3.7: Formação dos domínios.

A polarização de cada região tem uma determinada direção que pode variar de domínio para domínio.

Associado a ferroeletricidade têm-se os fenômenos da piezoeletricidade e piroeletricidade. A piezoeletricidade em geral descreve o acoplamento entre a polarização e o estado mecânico do material (tensão/deformação), enquanto a piroeletricidade descreve o acoplamento entre a polarização e as propriedades térmicas do material (CADY, 1946). Embora todo material ferroelétrico apresente atividade piezoelétrica, nem todo material piezoelétrico é ferroelétrico. Com relação à piroeletricidade pode-se afirmar que todo material piroelétrico é também piezoelétrico, enquanto que nem todo piezoelétrico é piroelétrico (DAS-GUPTA, 1999).

Cristais sólidos são divididos em 32 classes, das quais 21 não apresentam centro de simetria em suas estruturas. Das 21 classes, 20 correspondem a materiais piezoelétricos. Essa propriedade é característica de um grupo de materiais que possuem estruturas cristalinas complexas com baixo grau de simetria (CALLISTER, 2002), essa classe de materiais pode ser subdividida em materiais que possuem e materiais que não possuem polarização permanente. Os que apresentam polarização permanente (10 classes) são denominados piroelétricos.

Um cristal apresenta atividade piroelétrica se na célula unitária se processa um momento de dipolo, o que significa que o centro de carga positiva é diferente do centro de carga negativa. Esses materiais respondem a energia térmica através da mudança da polarização instantânea (SAKAMOTO et al., 1999).

Na Figura 3.8 apresenta-se a classificação da estrutura cristalina, destacando a divisão entre materiais piezoelétrico, piroelétrico e ferroelétrico (MOSELEY et al., 1996).

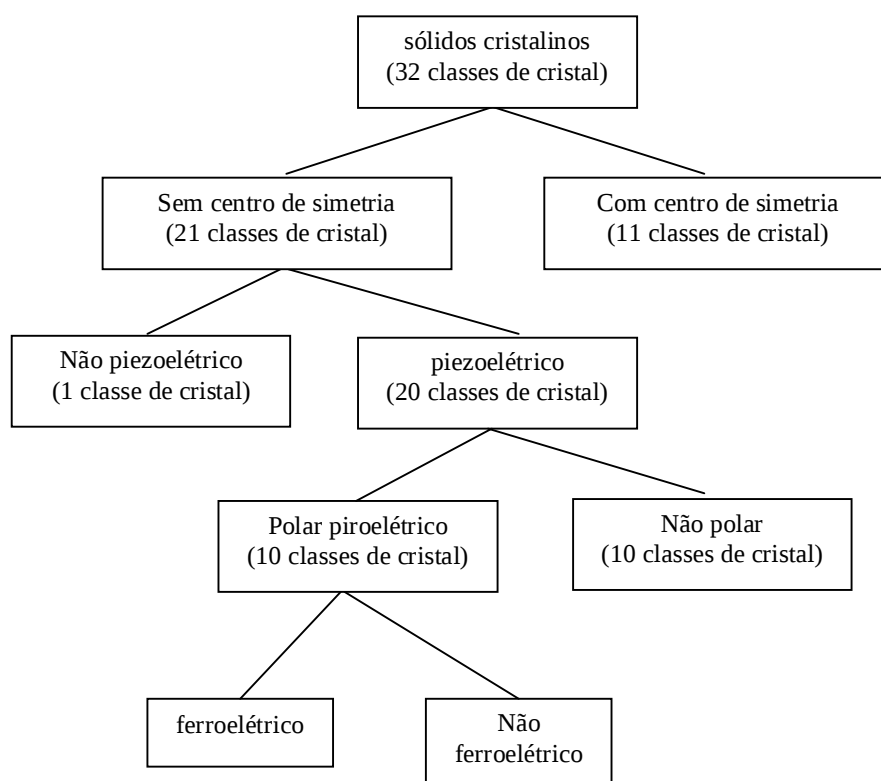


Fig. 3.8: Classificação das estruturas cristalinas.

3.2. Piezoeletricidade

A piezoeletricidade ou efeito piezoelétrico ocorre quando um cristal sujeito a uma tensão mecânica responde com sinal elétrico ou inversamente, uma deformação mecânica quando sujeito a um campo elétrico (STANDARD..., 1987).

Nos materiais piezoelétricos as propriedades elásticas e elétricas estão relacionadas, ou seja, os parâmetros mecânicos e elétricos estão interligados. A tensão

X , e a deformação x , são utilizadas para representar as propriedades mecânicas, enquanto o campo elétrico E , e o deslocamento elétrico D , as propriedades elétricas.

Na equação 3.2 apresenta-se a relação entre o campo elétrico e deslocamento elétrico para um dielétrico de constante dielétrica ϵ , não piezoelétrico, sem estar sujeito a tensões mecânicas.

$$D = \epsilon \cdot E \quad [3.2]$$

A relação mecânica para o mesmo material, para um campo elétrico nulo e sob a ação de uma tensão mecânica é dada pela equação 3.3:

$$x = s \cdot X \quad [3.3]$$

Sendo s definido como a constante elástica do material.

De acordo com Smits, para um meio piezoelétrico, a interação entre as variáveis elétricas e mecânicas pode ser descrita, pelas equações 3.4 e 3.5 (SMITS, 1976):

$$x = s_E X + d E \quad [3.4]$$

$$D = d X + \epsilon_X E \quad [3.5]$$

Na equação 3.4 representa-se o efeito piezoelétrico inverso e a equação 3.5 representa o efeito piezoelétrico direto (DIAS, 1994). A tensão X e campo elétrico E foram escolhidas como variáveis independentes, enquanto a deformação x e deslocamento elétrico D são variáveis dependentes; s_E é a flexibilidade a campo elétrico constante, ϵ_X é a permissividade a tensão mecânica constante e d a constante piezoelétrica. Os subscritos indicam a grandeza física que é mantida constante.

As constantes piezoelétricas são tensores de terceira ordem (a_{ijk}), pois relacionam um tensor de segunda ordem como a deformação x_{ij} ou a tensão X_{ij} a um vetor de campo elétrico externo E_k ou a um vetor deslocamento elétrico D_k .

As equações 3.4 e 3.5 podem ser escritas na forma matricial como apresentado na equação 3.6:

$$\begin{bmatrix} D \\ x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \epsilon_x & d \\ d & s_E \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} E \\ X \end{bmatrix} \quad [3.6]$$

A relação matricial apresentada na equação 3.6 pode ser posta de forma alternativa utilizando X e D , x e D , ou x e E como variáveis dependentes, como propõe Smits; nas equações 3.7, 3.8 e 3.9 (SMITS, 1976).

$$\begin{bmatrix} X \\ D \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c^E & -e_t \\ e & \epsilon^x \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x \\ E \end{bmatrix} \quad [3.7]$$

$$\begin{bmatrix} X \\ E \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c^D & -h_t \\ -h & \beta^x \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x \\ D \end{bmatrix} \quad [3.8]$$

$$\begin{bmatrix} x \\ E \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} s^D & g_t \\ -g & \beta^x \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} X \\ D \end{bmatrix} \quad [3.9]$$

sendo c a constante de rigidez elástica, $\mathbf{e}$, $\mathbf{h}$ e $\mathbf{g}$ os coeficientes piezoelétricos tensoriais, e β definido como o inverso da permissividade, o índice t indica a matriz transposta.

A definição das constantes $\mathbf{d}$, $\mathbf{e}$, $\mathbf{h}$ e $\mathbf{g}$ são apresentadas nas equações 3.10, 3.11, 3.12 e 3.13 (WADA, 1982)

$$d = \left(\frac{\partial D}{\partial X} \right)_E = \left(\frac{\partial x}{\partial E} \right)_X \quad [3.10]$$

$$g = - \left(\frac{\partial E}{\partial X} \right)_D = \left(\frac{\partial x}{\partial D} \right)_X \quad [3.11]$$

$$e = \left(\frac{\partial D}{\partial x} \right)_E = - \left(\frac{\partial x}{\partial E} \right)_X \quad [3.12]$$

$$h = \left(\frac{\partial E}{\partial x} \right)_D = \left(\frac{\partial X}{\partial D} \right)_X \quad [3.13]$$

Devido à simetria das variáveis tensoriais ($x_{ij} = x_{ji}$) e da convenção de eixos utilizada na Figura 3.9, o tensor deformação pode ser escrito como tensor de primeira ordem, conforme apresentado na Tabela 1.1.

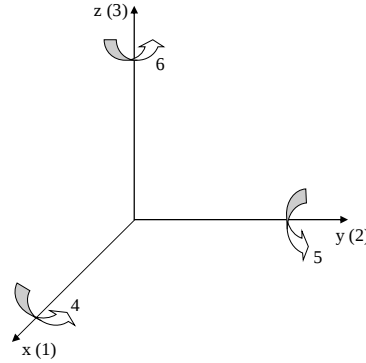


Fig. 3.9: Convenção de eixos. Direção da espessura (3), direções laterais (1 e 2) e direções rotacionais (4,5 e 6).

Tab.3.1: Apresentação do tensor deformação compactado em tensor de primeira ordem (DIAS, 1994).

	Tensões normais			Tensões de corte		
ij	11	22	33	23=32	13=31	12=21
$X_i X_j$	xx	yy	zz	yz	xz	xy
Índice contraído	1	2	3	4	5	6

As constantes piezoelétricas são convertidas em tensores de segunda ordem com o primeiro índice indicando a direção do campo aplicado (de 1 a 3), enquanto que o segundo indica a direção da deformação (de 1 a 6). Portanto, a equação na forma matricial 3.6, pode ser reescrita de uma forma completa. Considerando uma cerâmica ferroelétrica com estrutura perovskita polarizada na direção 3, ou seja, ao longo da espessura, a equação 3.6 na forma completa fica (STANDARD..., 1987):

$$\begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \\ x_5 \\ x_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} s_{11}^E & s_{12}^E & s_{13}^E & 0 & 0 & 0 \\ s_{12}^E & s_{11}^E & s_{13}^E & 0 & 0 & 0 \\ s_{13}^E & s_{31}^E & s_{33}^E & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & s_{44}^E & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & s_{44}^E & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & s_{66}^E \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \\ X_4 \\ X_5 \\ X_6 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 & 0 & d_{31} \\ 0 & 0 & d_{31} \\ 0 & 0 & d_{33} \\ 0 & d_{15} & 0 \\ d_{15} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{bmatrix} \quad [3.14]$$

$$\begin{bmatrix} D_1 \\ D_2 \\ D_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \\ X_4 \\ X_5 \\ X_6 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \epsilon_{11}^x & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{11}^x & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{33}^x \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{bmatrix} \quad [3.15]$$

As equações [3.14] e [3.15] podem ser agrupadas numa equação matricial como se segue:

$$\begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \\ x_5 \\ x_6 \\ D_1 \\ D_2 \\ D_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} s_{11}^E & s_{12}^E & s_{13}^E & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{31} \\ s_{12}^E & s_{11}^E & s_{13}^E & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{31} \\ s_{13}^E & s_{13}^E & s_{33}^E & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{33} \\ 0 & 0 & 0 & s_{44}^E & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & s_{44}^E & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & s_{66}^E & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & \epsilon_{11}^x & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 & 0 & \epsilon_{11}^x & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \epsilon_{33}^x \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \\ X_4 \\ X_5 \\ X_6 \\ E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{bmatrix} \quad [3.16]$$

Sendo $s_{66}^E = 2(s_{11}^E - s_{12}^E)$.

Deste modo pode-se verificar que em uma cerâmica ferroelétrica têm-se cinco constantes elásticas independentes, duas permissividades dielétricas e três constantes piezoelétricas. As constantes piezoelétricas que aparecem nas equações 3.4 a 3.9 não são independentes (DAS-GUPTA, 1999).

$$d = es_E = \epsilon_x g \quad [3.17]$$

$$g = hs_D = \frac{d}{\epsilon_x} \quad [3.18]$$

$$e = dc_E = \epsilon_x h \quad [3.19]$$

$$h = gc_D = \frac{e}{\epsilon_x} \quad [3.20]$$

$$c_{E,D} = (s_{E,D})^{-1} \quad [3.21]$$

$$\epsilon_x - \epsilon_x = dc_E d_t \quad [3.22]$$

$$s_E - s_D = d_t \frac{d}{\epsilon^X} \quad [3.23]$$

sendo as variáveis matrizes e as operações, operações matriciais. Desta forma pode-se concluir que um material piezoelétrico é totalmente caracterizado a partir do momento que as matrizes s_E , ϵ_X e d , envolvidas nas equações 3.6, 3.14 ou 3.15 são conhecidas.

Um importante parâmetro em uma amostra piezoelétrica é o coeficiente de acoplamento eletromecânico k^2 , que pode ser entendido como a habilidade do material piezoelétrico em converter energia elétrica em mecânica ou vice-versa:

$$\left. \begin{aligned} k^2 &= \frac{\text{energia mecânica convertida em elétrica}}{\text{energia mecânica total}} \end{aligned} \right\} \text{Efeito direto}$$

ou

$$\left. \begin{aligned} k^2 &= \frac{\text{energia elétrica convertida em mecânica}}{\text{energia elétrica total}} \end{aligned} \right\} \text{Efeito inverso} \quad [3.24]$$

Essa grandeza física é um tensor e, portanto depende das direções da tensão e do campo elétrico. No caso das cerâmicas piezoelétricas os fatores de acoplamento podem ser definidos como se apresenta nas equações a seguir (MOULSON et al., 1990):

$$k_{15} = \frac{d_{15}}{\sqrt{s_{33}^E \epsilon_{11}^X}} \quad [3.25]$$

$$k_{33} = \frac{d_{33}}{\sqrt{s_{33}^E \epsilon_{33}^X}} \quad [3.26]$$

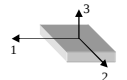
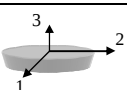
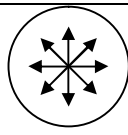
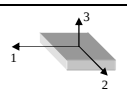
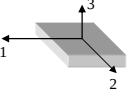
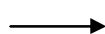
$$k_{31} = \frac{d_{15}}{\sqrt{s_{11}^E \epsilon_{33}^X}} \quad [3.27]$$

$$k_t = \frac{e_{33}}{\sqrt{\epsilon_3^X c_{33}^D}} \quad [3.28]$$

$$k_p = \frac{d_{31}}{\sqrt{\frac{2}{(s_{11}^E + s_{12}^E) \epsilon_{33}^X}}} \quad [3.29]$$

Sendo que k_t referente ao modo de vibração longitudinal (na espessura da amostra) e k_p é o fator de acoplamento radial. Na Tabela 3.2 apresenta-se os correspondentes modos de vibração.

Tab. 3.2: Modos de vibração típicos das cerâmicas piezoelétricas (GALLEGO-JUÁREZ, 1989)

FORMA DA AMOSTRA	DIREÇÃO DE EXCITAÇÃO	DIREÇÃO DE VIBRAÇÃO	COEFICIENTE DE ACOPLAMENTO
			k_{33}
			k_{31}
			k_p
			k_t
		Torção 3-1	k_{15}

Os coeficientes piezoelétricos, d_{ij} , são determinados a partir da razão entre a quantidade de carga elétrica gerada por unidade de área e a força aplicada por unidade de área, como apresentado na equação 3.30:

$$d = \frac{\text{quantidade de carga}}{\text{força aplicada}} = \frac{\text{deformação}}{\text{campo elétrico aplicado}} \quad [3.30]$$

A partir da equação matricial 3.14 verifica-se a presença de três coeficientes: d_{33} , d_{31} e d_{15} . O coeficiente d_{33} é utilizado quando a força aplicada está na direção 3 (fig. 3.9) e é aplicada na mesma direção da superfície de medida de carga (fig.

3.10-a), o coeficiente d_{31} é medido quando a carga é medida na superfície 3, mas a força é aplicada perpendicularmente à direção de polarização (fig. 3.10-b) e o coeficiente d_{15} indica que a carga é medida nos eletrodos colocados perpendicularmente aos eletrodos de polarização e que a tensão mecânica aplicada é de torção (fig. 3.10-c). A unidade de medida dos coeficientes piezoelétricos d_{ij} , no sistema internacional de unidades é expressa em C/N (Coulomb por Newton).

É importante ressaltar que inversamente, os coeficientes d_{ij} representam também a deformação mecânica produzida pelo campo elétrico aplicado, efeito inverso, pois o coeficiente piezoelétrico é o mesmo em ambos os casos dado que $d_{ij}=d_{ji}$.

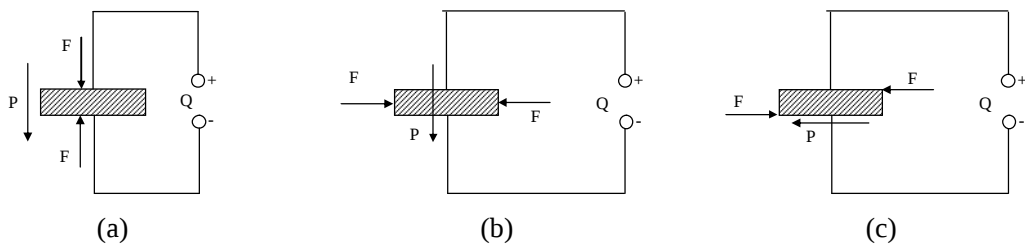


Fig. 3.10: Denominação dos coeficientes piezoelétricos (STANDARD..., 1987).

Na equação matricial 3.9 é apresentado o coeficiente de diferença de potencial, g_{ij} . Esse coeficiente é obtido a partir da razão entre a tensão elétrica desenvolvida e a tensão mecânica aplicada, como apresentado na equação 3.31.

$$g = \frac{\text{tensão elétrica desenvolvida}}{\text{tensão mecânica aplicada}} = \frac{\text{deformação desenvolvida}}{\text{tensão elétrica aplicada}} \quad [3.31]$$

A diferença de potencial é obtida por meio da relação existente entre o campo elétrico e a espessura da amostra. Da mesma forma que o coeficiente piezoelétrico o coeficiente de diferença de potencial apresenta-se como g_{33} , g_{31} e g_{15} . O g_{33} indica o quanto o campo elétrico ou a tensão mecânica estão aplicados segundo o eixo de polarização, o g_{31} indica que a pressão é aplicada perpendicularmente ao eixo de rotação e que a diferença de potencial surge no mesmo eletrodo de g_{33} e o g_{15} implica

que a tensão aplicada é de torção e que o campo elétrico resultante é perpendicular ao eixo de polarização. A unidade de medida dos coeficientes g_{ij} é expressa em V/N, no sistema internacional. Os coeficientes g_{33} , g_{31} e g_{15} , a partir da equação 3.18, podem ser escritos por (STANDARD..., 1987):

$$g_{33} = \frac{d_{33}}{\epsilon_{33}^X} \quad [3.32]$$

$$g_{31} = \frac{d_{31}}{\epsilon_{33}^X} \quad [3.33]$$

$$g_{15} = \frac{d_{15}}{\epsilon_{11}^X} \quad [3.34]$$

A partir dos coeficientes d e g define-se um importante parâmetro para caracterização de um sensor piezoelétrico. Essa grandeza é denominada figura de mérito piezoelétrica (FOM_h) e é determinada por:

$$FOM_h = d_h \cdot g_h \quad [3.35]$$

Considerando um polímero ferroelétrico com uma estrutura tetragonal, pode-se definir as constantes piezoelétricas hidrostáticas d_h e g_h , que são determinadas pelas equações 3.36 e 3.37 (DAS-GUPTA, 1999).

$$d_h = d_{33} + 2d_{31} \quad [3.36]$$

$$g_h = g_{33} + 2g_{31} \quad [3.37]$$

3.3. Piroeletricidade

Alguns materiais possuem um eixo, na rede cristalina, ao longo do qual existe um momento de dipolo elétrico permanente. A presença destes momentos implica que as superfícies perpendiculares ao eixo deveriam estar eletricamente carregadas. Contudo, a presença desta carga não pode ser observada, pois ela se

neutraliza devido a interações com cargas errantes, também denominadas cargas livres, conforme representado na Figura 3.11 (LANG, 2005).

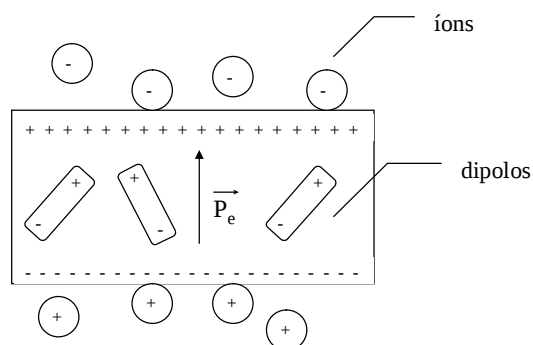


Fig. 3.11: Cargas livres atraídas pelas cargas superficiais.

Em alguns destes materiais a presença do momento de dipolo pode ser detectada pela aplicação de um campo elétrico externo de alta intensidade, que pode reverter sua direção. As cargas errantes não podem se redistribuir rapidamente, tal que a mudança na carga superficial produzida pode ser medida (LUDLOW et al., 1967). Esses materiais são denominados piroelétricos e podem ser divididos em dois grupos: piroelétricos lineares, cuja polarização espontânea não pode ser revertida a partir da aplicação de um campo elétrico e os ferroelétricos, cuja polarização pode ser revertida mediante a aplicação de um campo elétrico (HADNI, 1981).

Submetendo-se o material piroelétrico a uma variação de temperatura constante a rede de dipolos reorienta-se. Como as cargas errantes não podem se redistribuir rapidamente e a mudança na densidade de carga superficial pode ser observada, esse fenômeno foi denominado por Brewster de piroeletricidade (BREWSTER, 1824). Em um material piroelétrico pode-se determinar o coeficiente piroelétrico, que é definido pela variação da polarização espontânea quando o material é submetido a variação uniforme de temperatura. Na equação 3.38 apresenta-se matematicamente o coeficiente piroelétrico, $p(T)$ (LANG, 2005).

$$p(T) = \frac{dP_e}{dT} \quad [3.38]$$

A partir do coeficiente piroelétrico pode-se definir um importante parâmetro para avaliar as possibilidades de utilização do material como sensor piroelétrico, esse parâmetro é denominado figura de mérito piroelétrica (FOM_p). A figura de mérito piroelétrica é determinada pela razão entre o coeficiente piroelétrico e a permissividade dielétrica do material (ϵ), como se observa na equação 3.39 (DAS-GUPTA, 1999).

$$FOM_p = \frac{P}{\epsilon} \quad [3.39]$$

Com o avanço das pesquisas na área de materiais e principalmente na utilização de compósitos constituídos por material cerâmico imerso em uma matriz polimérica ganha repercussão a utilização desses compósitos como sensor de temperatura. Trabalhos publicados por Bauer et al.(1997), Sakamoto et al.(1999) e Akai et al. (2006) entre outros, apresentam estudos sobre a utilização de compósitos e copolímeros como sensores piroelétricos.

3.4 Compósitos ferroelétricos

Materiais compósitos são constituídos de uma fase predominante denominada matriz, que pode ser um polímero, metal ou vidro e uma fase secundária que pode ser uma cerâmica, por exemplo. A utilização de materiais compósitos vem sendo empregada há alguns anos, principalmente na área militar, espacial e aeronáutica.

A existência de piezoelectricidade em certos polímeros é conhecida há muito tempo, conforme descreve Wada (1982). Entretanto a atividade piezoelétrica nesses polímeros é baixa, limitando sua utilização a interesses científicos.

Os polímeros ganham espaço comercial a partir do trabalho publicado por Kawai (1969), que demonstrou a existência de polímeros sintéticos apresentando

significativa atividade piezo e piroelétrica, quando submetidos a campos elétricos de alta intensidade. Devido a sua flexibilidade e maleabilidade os polímeros abriram uma grande possibilidade de aplicações até então limitadas às cerâmicas piezoeletricas. A partir daí vários trabalhos foram apresentados, visando principalmente à utilização do material como sensor.

A flexibilidade e a resistência mecânica fazem dos polímeros piezoeletricos materiais com melhor desempenho que as cerâmicas, apesar de apresentarem menor atividade piezo e piroelétrica, mas sua alta perda dielétrica e baixa figura de mérito comprometem seu desempenho como sensor. Neste contexto iniciam-se os estudos em compósitos constituídos de polímeros e cerâmicas, que tem como objetivo combinar as melhores características dos dois materiais. É importante ressaltar que o desempenho do compósito não depende apenas das características individuais de cada fase. Nesse contexto, Newnham apresenta o conceito de conectividade, que foi utilizado para descrever a relação interfacial entre as fases, que são de grande importância para o controle do padrão de fluxo elétrico, assim como das propriedades mecânicas e térmicas dos compósitos (NEWNHAM et al., 1978).

Em um compósito cerâmico/polimérico a cerâmica é dispersa em um meio polimérico. As partículas de cerâmica podem tocar-se ou não. O mesmo pode ocorrer com a matriz polimérica. Especialmente cada fase pode ser conectada em zero, uma, duas ou três dimensões (DAS-GUPTA, 1999). Em um sistema de duas fases podem-se ter dez diferentes combinações, as quais são usualmente representadas por dois dígitos, sendo o primeiro o material disperso e o segundo a matriz: 0-0, 0-1, 0-2, 0-3, 1-1, 1-2, 1-3, 2-2, 2-3, e 3-3 que estão representadas na Figura 3.12. Por exemplo, em um compósito 0-3 cerâmico/polimérico, têm-se as partículas da fase cerâmica dispersas em uma matriz polimérica com conexão nas três dimensões. Outro importante tipo de

conexão é o sistema 1-3, a fase cerâmica é alongada (pilares, grandes grãos ou fibras) e distribuída na matriz polimérica, conforme apresentado Figura 3.12. Essa conexão em geral apresenta elevado desempenho das propriedades elétricas, mas sua manufatura gera custos elevados (DAS-GUPTA, 1999).

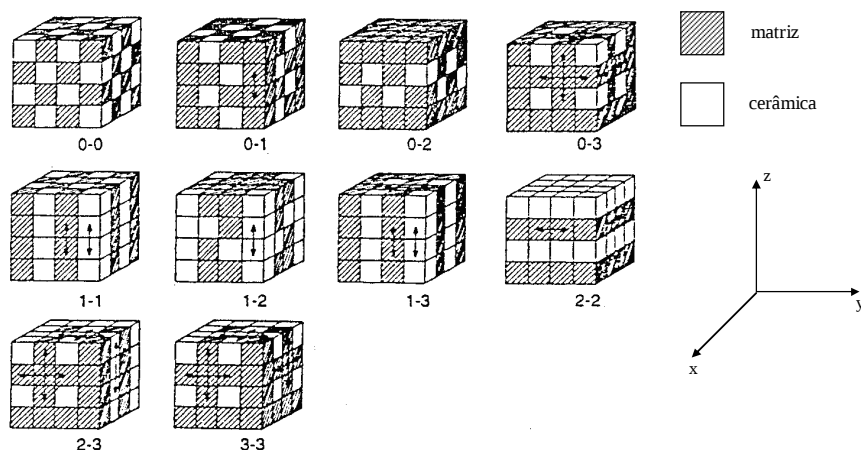


Fig. 3.12: Possibilidades de conectividade em um sistema difásico (NEWNHAM et al., 1978).

A classificação de conectividade apresentada por Newnham não especifica a direção, nem lugar onde ocorre a conectividade e nos casos de compósitos ferroelétricos não especifica a direção do vetor polarização. Neste caso para compósitos constituídos de duas fases, sistema bifásico, emprega-se o conceito de conectividade série e paralelo, conforme apresentado na Figura 3.13 (DIAS et al., 1996).

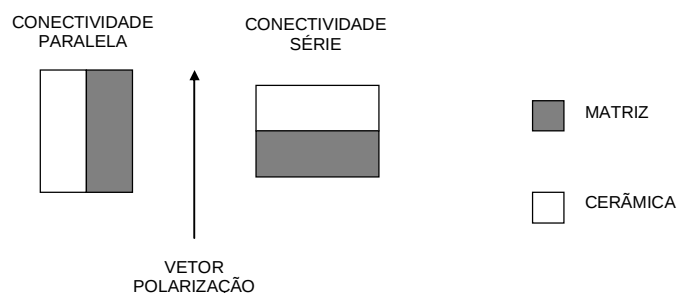


Fig. 3.13: Conectividade série e paralela (DIAS et al., 1996).

3.5. Conectividade

3.5.1. Conectividade 0-3

As conectividades 0-3 e 1-3 (sendo o primeiro dígito a conectividade entre o material de carga e o segundo a conectividade da matriz) são as mais comumente estudadas, embora por diferentes motivos. Das duas, a conectividade 0-3 é mais popularmente utilizada, pois sua fabricação é simples e de baixo custo. Por isso compósitos com conectividade 0-3 foram um dos primeiros a serem produzidos (FURUKAWA et al., 1976).

Compósitos piezelétricos cerâmico/polimérico com conectividade 0-3 são constituídos de um material cerâmico imerso em uma matriz polimérica auto conectada nas três dimensões. Sendo o polímero utilizado, termoplástico, o compósito 0-3 pode ser preparado através do agrupamento do material cerâmico ao polímero aquecido até sua temperatura de fusão (DIAS et al., 1996). Outro método utilizado é a adição do pó cerâmico ao polímero dissolvido em solvente adequado. Após a mistura o solvente se evapora e o compósito pode ser moldado em forma de filme por prensagem a quente.

Durante o processo de mistura podem ocorrer alguns problemas relacionados com a distribuição do pó cerâmico na matriz polimérica e com bolhas de ar aprisionadas. Esses problemas podem interferir na polarização do compósito e nas propriedades elétricas do compósito.

3.5.2. Conectividade 1-3

Compósitos com conectividade 1-3 apresentam em geral alto desempenho em termos de propriedades piezoelétricas e em contra partida, alto custo de

fabricação (SAVAKUS et al., 1980). Compósitos 1-3 consistem de estruturas cerâmicas alongadas regularmente espaçadas, com a matriz polimérica orientada ao longo do eixo perpendicular a superfície do filme. Nestes compósitos os grãos cerâmicos devem ser grandes e alinhados paralelamente a matriz polimérica, pois devem tocar os eletrodos nas duas faces do compósito. Segundo Auld, estes compósitos apresentam problemas de heterogeneidade devido a distribuição irregular dos pilares, o que ocasiona ressonância e degradam a performance do compósito na utilização como transdutor ultra-sônico (AULD et al., 1984).

A conectividade 1-3 é obtida a partir da organização dos fios cerâmicos num molde que é preenchido pela matriz polimérica. O bloco pode ser seccionado de forma a se obter filme de espessura adequada. Este tipo de conectividade favorece a polarização do compósito, pois a fase cerâmica está em contato com os eletrodos nas duas faces do material, se comportando como cerâmica densa (SMITH, 1989).

Outro método empregado é a injeção de material cerâmico em pasta dentro de um molde de plástico. O molde é levado ao forno obtendo-se um molde de cerâmica densificada. Este molde é então preenchido pela matriz polimérica, obtendo-se dessa forma compósitos com conectividade 1-3 de baixo custo.

3.6. Detecção piroelétrica

Materiais piroelétricos respondem às mudanças na radiação incidente, e uma vez atingido o equilíbrio térmico e elétrico, o fluxo incidente não produz variações na sua temperatura, portanto não há sinal elétrico de saída.

Um detector piroelétrico consiste basicamente de uma fina camada de material piroelétrico polarizado, com eletrodos evaporados sobre sua superfície na direção normal a orientação dos dipolos. Ao absorver a radiação incidente, a

temperatura do material piroelétrico sofre alteração e sua polarização varia diretamente com a variação de temperatura e com o coeficiente piroelétrico do material. A variação da polarização aparece como cargas elétricas através das placas do detector. Essa carga é responsável pela geração de um sinal elétrico proporcional à potência de entrada da radiação incidente (PUTLEY, 1981).

Para que as cargas superficiais geradas, devido ao efeito piroelétrico, não sejam neutralizadas por cargas errantes, a radiação incidente deve ser modulada ou pulsada, pois os detectores piroelétricos respondem proporcionalmente à taxa de variação da temperatura, diferentemente de outros detectores térmicos que apresentam resposta proporcional à variação de temperatura. Esta característica faz com que o detector piroelétrico seja mais rápido que outros detectores térmicos, como os termistores ou os termopares (LIU, 1978).

You Ta, em 1938, citado por Ludlow, sugeriu que se a mudança de temperatura do detector piroelétrico fosse causada pela absorção de raios infravermelho, um tipo de detector térmico poderia ser obtido (TA, 1938 apud LUDLOW, 1967). Isso deu origem à utilização dos materiais piroelétricos na detecção de outros tipos de radiação, tal como o raios X. Trabalhos posteriormente apresentados, Chynoweth, em 1956, e Cooper, em 1962, mostraram que o efeito piroelétrico é um dos métodos mais importantes para detectar radiação térmica à temperatura ambiente.

Lang, em 1965, construiu um termômetro piroelétrico para medir mudanças de temperatura da ordem de 10^{-6} a 10^{-3} °C, utilizando titanato de bário. Para atenuar as flutuações de temperatura foi utilizada uma câmara de material de baixa difusividade e um grande dissipador térmico .

Blackburn e Wright, em 1970, propuseram uma análise mais rigorosa do comportamento térmico de um elemento piroelétrico, sujeito a radiação modulada,

usando equações de difusão, pois até então a análise era realizada a partir das propriedades térmicas médias de seu modelo concentrado (aquecimento uniforme).

Em 1972, Van der Ziel e Liu, relacionaram a teoria da difusão térmica com a resposta do detector, mostrando que a resposta à radiação modulada difere de forma insignificante dos resultados obtidos a partir do modelo concentrado, se a face do detector possuir baixa emissividade térmica.

Os materiais comumente empregados para fabricação de detectores piroelétricos são o TGS (Sulfato de Triglicina), material utilizado por Putley em 1972 para apresentar a aplicação do efeito piroelétrico em dispositivos de detecção de radiação térmica (PUTLEY, 1972), LiTaO_3 (Tantalato de lítio) e o PZT (Titanato zirconato de chumbo), além de alguns polímeros com propriedades piroelétricas.

Na sua essência o detector piroelétrico pode ser comparado a um capacitor cujo dielétrico entre as placas é um material piroelétrico, devidamente polarizado. Ao ser submetido a uma variação de temperatura, o material piroelétrico produz uma carga no capacitor, gerando uma diferença de potencial entre as placas do mesmo, quando em circuito aberto. Ao fechar o circuito, ou seja, quando conectado a um circuito externo, ocorre um fluxo de carga, que é proporcional à taxa de variação da temperatura. O fluxo de corrente cessa quando a temperatura do material se estabilizada.

O desempenho de um detector piroelétrico é determinado pela sua resposta a uma radiação incidente modulada. Geralmente na caracterização do detector utiliza-se modulação senoidal. Cooper, em 1962 foi o primeiro a realizar uma análise minuciosa do comportamento de um detector piroelétrico submetido a uma radiação. Em seu trabalho, Cooper mostra que utilizando-se um bom sensor piroelétrico o desempenho do sensor será próximo ao de um detector térmico ideal. Sendo a mínima potência detectável limitada por fatores de ruído, em particular ruído de temperatura.

Para obter um modelo idealizado, Cooper considerou o aquecimento uniforme do sensor, resolvendo equações de transmissão de calor e impondo condições iniciais e de contorno apropriadas. Na resolução da equação de transmissão de calor foi considerada apenas a transmissão por radiação (COOPER, 1962).

3.6.1. Detector piroelétrico ideal

Um detector piroelétrico não somente transduz radiação, mas também ruídos. Em um caso ideal não há outra forma de transmissão de calor, exceto por irradiação e o ruído presente é devido a flutuação da temperatura. Os detectores ideais são suficientemente finos de forma a se poder desprezar gradientes de temperatura, devido à difusão térmica (LIU, 1978).

De acordo com Liu tem-se duas configurações para o detector piroelétrico: configuração eletrodo face, onde o eletrodo é utilizado como superfície receptora e a configuração eletrodo extremidade, onde o eixo de orientação situa-se no plano da superfície receptora (LIU, 1978). É importante salientar que a principal diferença entre as configurações é a impedância elétrica (PUTLEY, 1981). Em geral a configuração eletrodo face é a mais utilizada. Na Figura 3.14 apresenta-se ambas as configurações.

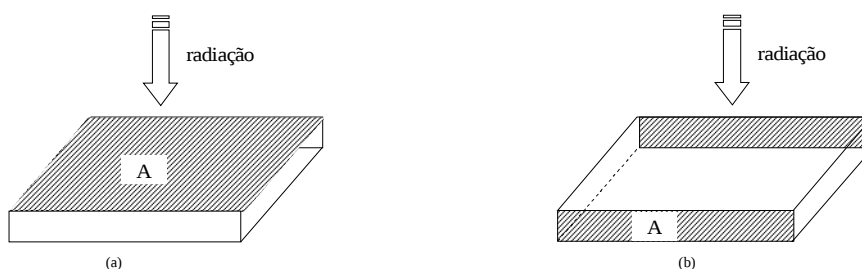


Fig. 3.14: Configuração dos eletrodos nos detectores piroelétricos. (a) Configuração eletrodo face. (b) Configuração eletrodo extremidade (LIU, 1978).

Ao ser exposto a uma radiação modulada, de frequência ω , a temperatura do detector será modulada, também com frequência ω . A variação de

temperatura dependerá da fração da radiação incidente absorvida, η , da capacidade térmica do detector, H , e da condutância térmica média, G_R , do detector ao meio onde ele se encontra (CARVALHO, 1987).

A partir da Lei de Stefan-Boltzmann, se a placa está a uma temperatura $T+\Delta T$, o fluxo de calor do detector para sua vizinhanças é $G_R \cdot \Delta T$, sendo G_R dado por:

$$G_R = 4\eta\sigma T^3 \quad [3.40]$$

sendo σ a constante de Stefan-Boltzmann. Como na maioria dos casos existirão outras contribuições para a condutividade térmica, G_R é o valor limite para o qual a condutância real tende para circunstâncias ideais (CARVALHO, 1987).

A capacidade térmica, H do detector é determinada a partir da equação 3.41

$$H = c_v \cdot A \cdot d \quad [3.41]$$

sendo c_v o calor específico a volume constante, A a área da superfície do detector e d a espessura do detector.

Ao ser exposto a uma radiação modulada de frequência ω , a potência incidente do feixe sobre o detector é dada pela equação:

$$P_i = P_0 + P e^{j\omega t} \quad [3.42]$$

As propriedades térmicas do detector ideal são descritas pela equação 3.43, a seguir (LIU, 1978),

$$H \frac{d\Delta T}{dt} + G_R \Delta T = \eta P_i \quad [3.43]$$

cujas soluções são utilizadas para determinar a temperatura do detector.

Resolvendo a equação 3.43 em regime estacionário tem-se que

$$\Delta T(\omega, t) = \frac{\eta P_i}{G_R + j\omega H} e^{j\omega t} \quad [3.43]$$

com amplitude

$$T = \frac{\eta P_i}{\sqrt{[G_R^2 + \omega^2 H^2]}} \quad [3.44]$$

e defasagem

$$\phi = \arctg\left(\frac{\omega H}{G_R}\right) \quad [3.45]$$

Devido ao efeito piroelétrico a diferença de temperatura $\Delta T(\omega, t)$ dá origem a uma quantidade de carga superficial $\Delta Q(\omega, t)$ nos eletrodos do detector. A quantidade de carga é determinada pela equação:

$$\Delta Q(\omega, t) = A \Delta P(\omega, t) = A p(T) \Delta T(\omega, t) \quad [3.46]$$

O surgimento da carga superficial produz uma diferença de potencial entre as placas em circuito aberto dada por:

$$\Delta V(\omega, t) = \frac{A \Delta Q(\omega, t)}{C_d} \quad [3.47]$$

sendo C_d a capacitância do detector piroelétrico que é determinada por:

$$C_d = k\epsilon_o \frac{A}{d} \quad [3.48]$$

sendo k a constante dielétrica e ϵ_o a permissividade dielétrica no vácuo.

Levando a equação 3.48 na equação 3.47, tem-se

$$\Delta V(\omega, t) = \frac{p(T) d \Delta T(\omega, t) A}{k\epsilon_o} \quad [3.49]$$

O desempenho do detector piroelétrico é determinado em termos da potência mínima da radiação que ele pode medir. Esta potência mínima é determinada

em função da responsividade e dos ruídos gerados pelo detector e pelo seu circuito pré-amplificador (LIU, 1978).

3.6.1.1. Responsividade de corrente (CARVALHO, 1987)

Define-se responsividade de corrente como a relação entre a corrente eficaz (rms) gerada pelo detector e a potência eficaz (rms) da radiação incidente, como pode ser observada na equação :

$$R_i = \frac{I_{rms}}{P_{rms}} \quad [3.50]$$

portanto

$$R_i = \frac{\eta p(T) A \omega}{G_R \sqrt{1 + \omega^2 \tau_T^2}} \quad [3.51]$$

sendo τ_T a constante de tempo térmica, que é obtida pela equação:

$$\tau_T = H / G_R \quad [3.52]$$

Graficamente a responsividade de corrente em função da frequência é representada na Figura 3.14.

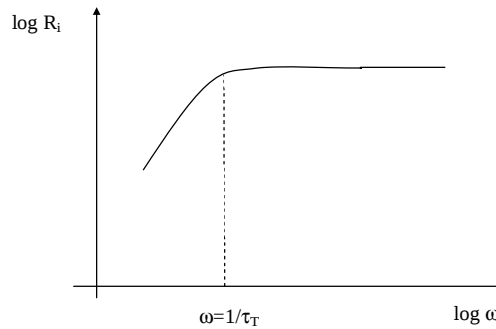


Fig. 3.14: Responsividade de corrente em função da frequência.

Para frequência $\omega \gg 1/\tau_T$, a equação 3.51 se reduz a:

$$R_i = \frac{\eta p(T)}{c_v d} \quad [3.53]$$

3.6.1.2. Responsividade da tensão (CARVALHO, 1987)

Representando-se o detector piroelétrico como um capacitor C_d em paralelo com uma resistência R_d , a carga alternada nos eletrodos será equivalente a uma fonte de corrente i_d em paralelo com a capacitância. Conectando-se o detector piroelétrico a um amplificador, cuja impedância de entrada é representada por uma capacitância C_A em paralelo com uma resistência R_A , o sinal de tensão observado é igual a tensão produzida pela carga $\Delta Q(\omega, t)$. A Figura 3.15 representa o circuito elétrico constituído pelo detector piroelétrico e o amplificador.

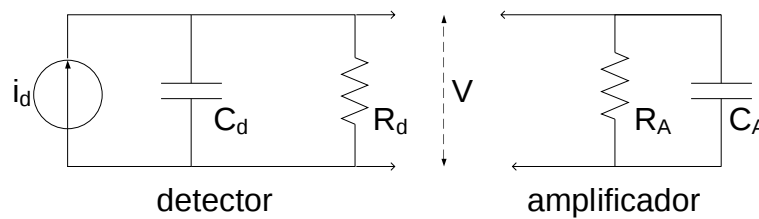


Fig. 3.15: Circuito elétrico equivalente do detector piroelétrico e amplificador.

Associando as resistências R_d e R_A em paralelo tem-se uma resistência equivalente R . Fazendo o mesmo com as capacitâncias envolvidas no circuito tem-se uma capacitância equivalente C . Desta forma o circuito equivalente representado na Figura 3.15 fica reduzido a uma resistência R em paralelo com a capacitância C , como representado na Figura 3.16.

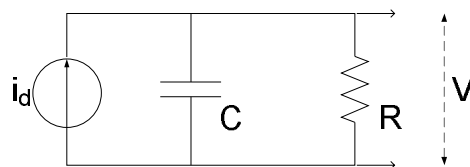


Fig. 3.16: Circuito elétrico equivalente do detector piroelétrico e amplificador

A partir do circuito da Figura 3.16 tem-se que a tensão V é obtida por:

$$V = i_d \cdot |Z| \quad [3.54]$$

sendo Z a impedância equivalente do circuito, que é dada por:

$$Z = \frac{R(1 - j\omega C)}{\tau_E^2 \omega^2 + 1} \quad [3.55]$$

cujo módulo é apresentado na equação :

$$|Z| = \frac{R}{\sqrt{1 + \tau_E^2 \omega^2}} \quad [3.56]$$

sendo $\tau_E = R \cdot C$, a constante de tempo elétrica.

Portanto a tensão V é determinada por

$$V = i_d \cdot \frac{R}{\sqrt{1 + \tau_E^2 \omega^2}} \quad [3.57]$$

A responsividade de tensão é definida pela relação entre a tensão de saída V e a potência de radiação P, portanto:

$$R_v = \left| \frac{V}{P} \right| \quad [3.58]$$

ou seja a responsividade de tensão é determinada por

$$R_v = \frac{\eta \omega p(T) A R}{G_R \sqrt{1 + \omega^2 \tau_T^2} \sqrt{1 + \omega^2 \tau_E^2}} \quad [3.59]$$

para $\omega \gg 1/\tau_T$ e $\omega \gg 1/\tau_E$, a equação 3.59 é reduzida para (LIU, 1978, CARVALHO, 1987):

$$R_v = \frac{\eta p(T) A}{\omega H C} \quad [3.60]$$

O gráfico a seguir, Figura 3.17, representa o comportamento da responsividade de tensão em função da frequência.

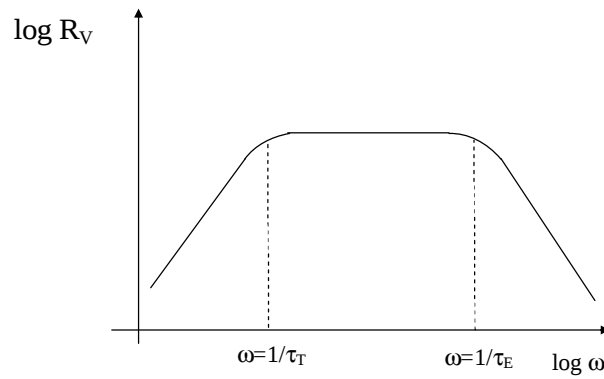


Fig. 3.17: Responsividade de tensão em função da frequência.

3.6.1.3. Principais fontes de ruído

Como foi escrito anteriormente a eficiência de um detector piroelétrico é estimada em termos da mínima potência incidente detectável. Segundo Cooper e posteriormente destacado por Liu e Carvalho em trabalhos separados, essa mínima potência detectável depende da responsividade e do ruído gerado no detector e seu amplificador (COOPER, 1962, LIU, 1978, CARVALHO, 1987).

Nessa seção faz-se uma breve descrição das principais fontes de ruído envolvidas no processo de detecção piroelétrica.

i) Ruído térmico ou de radiação

A Figura 3.18 apresenta de forma simplificada o circuito equivalente térmico que ilustra um elemento piroelétrico de condutância térmica G e capacidade térmica H , acoplado a um dissipador de grandes dimensões de temperatura T . Devido ao contato entre o elemento piroelétrico e o dissipador a temperatura do detector tenderá a T .

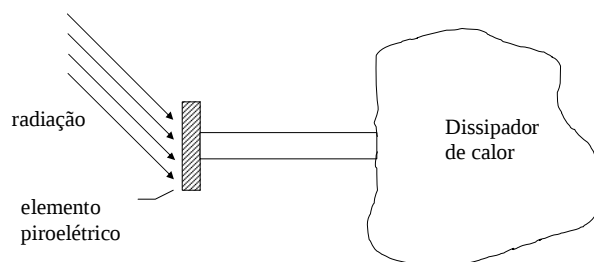


Fig. 3.18: Circuito equivalente térmico. (LUDLOW, 1967)

No instante em que o equilíbrio térmico for estabelecido o fluxo de potência média entre o elemento piroelétrico e o dissipador será nulo. Sendo a radiação incidente no elemento piroelétrico modulada de frequência ω , haverá um espectro de flutuação cujo valor eficaz é dado por (CARVALHO, 1987):

$$\Delta P_T = \sqrt{4\sigma T^2 G} \quad [3.61]$$

sendo ΔP_T a variação de potência térmica entre o corpo e o dissipador, σ constante de Boltzmann e G valor mínimo que a condutância térmica G_R pode assumir.

Considerando-se o detector envolvido por um corpo negro o valor mínimo que G pode assumir é igual à G_R .

A tensão de ruído de temperatura produzida por ΔP_T é dada por:

$$\Delta V_T = R_v \frac{\Delta P_T}{\eta} \quad [3.62]$$

ii) Ruído dielétrico

O detector dielétrico comporta-se como um capacitor de capacitância C com perda dielétrica $\text{tg}\delta$, levando a uma condutância equivalente igual a $\omega C \text{tg}\delta$ (TA, 1938), a tensão de ruído gerada na condutância é dada por:

$$\Delta V_D = \sqrt{\frac{4\sigma T}{\omega C \text{tg}\delta}} \quad [3.63]$$

iii) Ruído do amplificador

O ruído atribuído ao amplificador pode ser representado por uma combinação de uma fonte de tensão V_A , em série com a entrada, e por uma fonte de corrente i_A , em paralelo com a entrada, como representado na figura 3.19. A fonte de tensão representa as fontes de ruído que são independentes dos circuitos conectados na entrada do amplificador e as fontes de corrente representam as fontes de ruído que

dependem da impedância dos circuitos conectados na entrada do amplificador (WHATMORE, 1986).

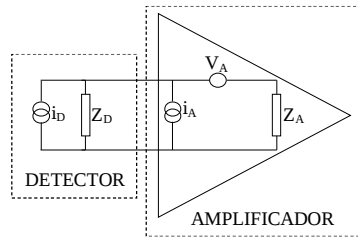


Fig. 3.19: Circuito equivalente de ruído do detector com o amplificador.

De acordo com Putley, i_A pode ser substituída por uma fonte de tensão equivalente ΔV_A , que é determinada por (PUTLEY, 1972):

$$\Delta V_A = \frac{R i_A}{\sqrt{1 + \omega^2 \tau_E^2}} \quad [3.64]$$

iv) Ruído Johnson

Devido a agitação térmica dos elétrons no interior de uma resistência tem-se um ruído denominado ruído Johnson. A tensão de ruído Johnson está associada a resistência R apresentada na Figura 3.16, sendo seu valor dada por (WHATMORE, 1986):

$$\Delta V_J = \sqrt{4 \sigma T B R} \quad [3.65]$$

sendo B a largura de faixa de frequência.

3.6.1.4. Potência equivalente de ruído

A sensibilidade de detector piroelétrico é geralmente determinada pela sua potência equivalente de ruído, NEP. Esta é a potência incidente necessária para gerar um sinal igual à tensão eficaz de ruído, ou seja:

$$NEP = \frac{\Delta V_N}{R_V} \quad [3.66]$$

sendo R_V a responsividade de tensão e ΔV_N o valor eficaz da tensão total de ruído, que é determinada pela equação :

$$\Delta V_N = \sqrt{\Delta V_T^2 + \Delta V_J^2 + \Delta V_A^2 + \Delta V_D^2} \quad [3.67]$$

supondo que as fontes de ruídos sejam independentes.

Contudo, com o objetivo de considerar uma figura de mérito que aumente em vez de diminuir com a melhora do desempenho do detector define-se a detectividade como sendo o inverso da potência equivalente de ruído, equação 3.68.

$$D = \frac{1}{NEP} \quad [3.68]$$

Com um refinamento adicional o desempenho do detector piroelétrico também pode ser avaliado através de sua detectividade normalizada, definida na equação 3.69 (BEERMAN, 1969):

$$D^* = \frac{\sqrt{A}}{NEP} \quad [3.69]$$

sendo A a área do detector.

A principal razão para utilização da detectividade normalizada é que se o ruído dielétrico for dominante (o que é usual) o NEP é proporcional a $A^{1/2}$ tal que D^* é dependente da área e pode ser utilizado para comparar detectores com áreas diferentes (BEERMAN, 1969).

3.6.2. Detector piroelétrico não ideal

Na prática a performance de um detector piroelétrico é comprometida por alguns fatores, como por exemplo, o tipo de material piroelétrico utilizado, o método de montagem do detector, o amplificador, a forma como foi encapsulado, as contribuições do eletrodo frontal e do substrato (*backing*) (CHYNOWTETH, 1956).

A energia da radiação absorvida pode ser dissipada não somente por radiação, mas também por condução e convecção. A eficiência η depende do eletrodo frontal e do material piroelétrico utilizado no detector.

Liu e Long em 1978 apresentaram o esquema de um detector piroelétrico não ideal constituído de quatro camadas, vide Figura 3.20. A primeira camada é metálica e enegrecida, a segunda camada é o elemento piroelétrico, a terceira camada é o substrato e a quarta camada o dissipador de calor .

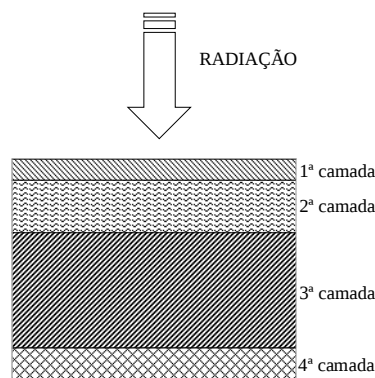


Fig. 3.20: Diagrama esquemático da configuração de detector piroelétrico não ideal.

Supondo que o elemento piroelétrico e sua camada enegrecida sejam planos e que suas dimensões laterais e o diâmetro do feixe incidente da radiação sejam muito maiores que as espessuras, pode-se utilizar a teoria unidimensional da condução de calor. Nestas condições, a variação de temperatura na camada correspondente ao detector piroelétrico, é dada por (LIU; LONG, 1978):

$$\frac{\partial}{\partial t} \Delta T_i(z_i, t) = \frac{K_i}{C_{V_i}} \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \Delta T_i(z_i, t) \quad [3.70]$$

$$i=1,2,3$$

sendo K a condutividade térmica, C_V o calor específico a volume constante e i a camada correspondente.

A responsividade de corrente do detector piroelétrico é dada por:

$$R_i = \frac{\eta p(T)}{c_v b} R_M \quad [3.71]$$

sendo R_M a responsividade de corrente normalizada e b a espessura do detector. (LIU; LONG, 1978).

3.7. Radiação infravermelho e Radiação X

Nesta seção, faz-se um breve estudo sobre a radiação infravermelho e a radiação X no que tange os aspectos teóricos fundamentais e a detecção dessas bandas do espectro eletromagnético. Na Figura 3.21 apresenta-se o espectro eletromagnético onde se observa a faixa de frequência e comprimento de onda para radiação infravermelha e radiação X.

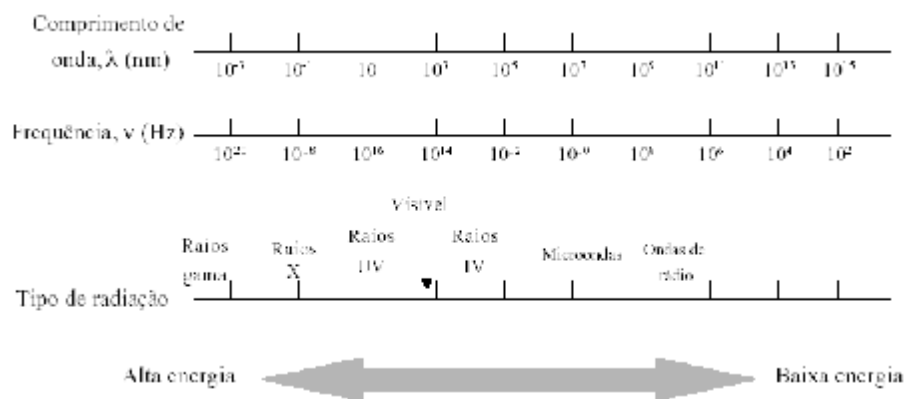


Fig. 3.21: Espectro eletromagnético.

Antes de se entrar no estudo dos detectores e sua caracterização, deve-se situar alguns aspectos teóricos importantes da radiação infravermelha e da radiação X. No caso do infravermelho, existem algumas “lacunas”, onde a atmosfera terrestre permite a passagem de grande parte da radiação infravermelha incidente. Este fato é motivador para o estudo proposto. Para radiação X, destaca-se sua aplicação,

principalmente na área médica, onde utiliza os raios X na faixa de diagnóstico e na faixa de ortovoltagem.

3.7.1. Radiação infravermelho

No ano de 1800 William Herschel, astrônomo inglês, procurou descobrir a partir de um experimento que decompunha a luz solar por intermédio de um prisma, à qual das cores do arco-íris um termômetro era mais sensível. Herschel observou que todas as cores aqueciam o termômetro, mas quando se aproximava da cor vermelha o aquecimento era mais evidente. Observou ainda que o termômetro aquecia-se mais quando exposto a parte escura que ia além do extremo vermelho do espectro. A experiência de Herschel revelou a existência do que hoje se conhece como faixa do infravermelho do espectro eletromagnético. É importante salientar que o termômetro foi o primeiro sensor utilizado na investigação dessa radiação eletromagnética. (HUDSON, 1975)

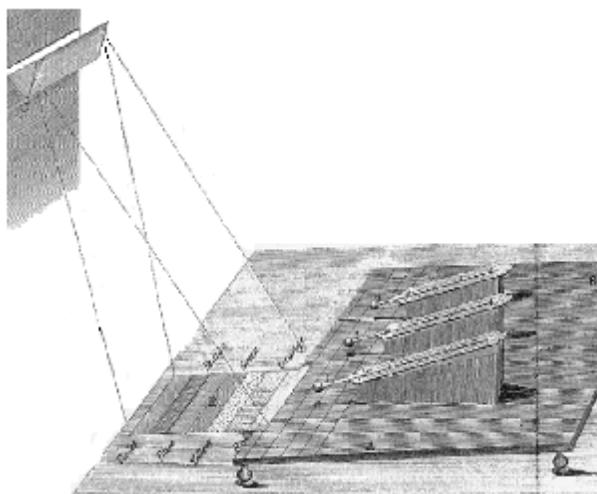


Fig. 3.22.: Experimento pioneiro realizado por William Herschel, que levou ao que hoje se conhece por infravermelho (BOSCHETTI, 1998).

Em 1929, Nobili, como citado por Hudson, desenvolveu o primeiro termopar fundamentado na descoberta do efeito termoelétrico (NOBILI, 1929 apud HUDSON, 1975). E em 1933 Melloni, como citado por Hudson, construiu a primeira

termopilha associando vários termopares em série e com isso obteve um dispositivo mais sensível que o melhor termômetro da época. (NOBILI, 1929 apud. HUDSON, 1975)

Langley em 1880, citado por Hudson, com o objetivo de estudar os efeitos da energia solar na temperatura da Terra desenvolveu um detector que tinha sua resistência elétrica modificada de acordo com sua temperatura. Assim foi desenvolvido o primeiro bolômetro, com sensibilidade 30 vezes maior que a termopilha. (LANGLEY, 1880 apud. HUDSON, 1975)

Em 1917, Case, citado por Hudson, introduziu o primeiro detector quântico sensível à radiação infravermelha. Neste detector os fótons incidentes interagem diretamente com a estrutura eletrônica do detector. Este tipo de detector teve grande avanço durante e depois da segunda guerra mundial, resultando em dispositivos sensíveis a toda banda de infravermelho do espectro eletromagnético (CASE, 1917 apud HUDSON, 1975).

Em 1938, Ta e posteriormente Chynoweth em 1956, Cooper em 1962 Ludlow 1967, utilizaram a radiação infravermelha para estudar o efeito piroelétrico. Praticamente deu-se início a utilização de detectores piroelétricos na detecção de radiação infravermelha. Ludlow, em seu trabalho apresentou uma câmara, Figura 3.23, onde o elemento piroelétrico era depositado e acoplado a um amplificador. Essa câmara mais tarde foi denominada câmara piroelétrica (LUDLOW 1967).

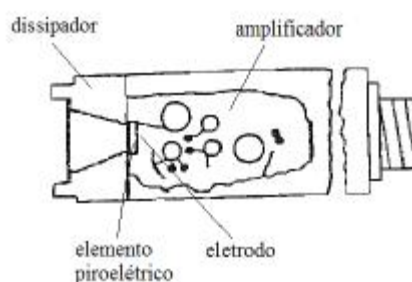


Fig. 3.23: Diagrama esquemático de um detector piroelétrico (LUDLOW 1967).

Beerman, em 1967, fez um estudo comparativo entre vários materiais, com objetivo de avaliar seus desempenhos na detecção de radiação infravermelha. Entre os materiais utilizados destacou-se o sulfato de triglicerina, TGS .

Em 1972 Putley e seu colaboradores destacaram a possibilidade de utilização do efeito piroelétrico para a detecção de imagens térmicas. Dois sistemas foram utilizados para efeito de comparação. No primeiro foi utilizado uma câmara piroelétrica com TGS como elemento piroelétrico. No segundo foi utilizado um dispositivo semelhante ao tubo de imagem de uma televisão, denominado “*pyroelectric vidicon*” .

Em 1981, Hadni destacou várias aplicações para os detectores piroelétricos, entre elas a detecção do infravermelho. Hadni em suas experiências, assim como Putley utilizou o “*pyroelectric vidicon*” .

Em 1986, Coufal utilizou o copolímero PVDF como detector piroelétrico para ondas térmicas. Resultados interessantes foram encontrados e o PVDF é apresentado como excelente detector para aplicações fototérmicas .

Hussain e seus colaboradores, em 1995, apresentaram um estudo de aplicação do detector piroelétrico no monitoramento e detecção de tráfego veicular. O estudo revela a possibilidade de utilização do detector piroelétrico em temperatura ambiente .

Em 1999, Sakamoto e seus colaboradores analisaram a responsividade de tensão em função da frequência de um detector piroelétrico. O detector utilizado era constituído de um compósito obtido a partir da mistura de material cerâmico, PZT e de um polímero PU (poliuretana). O trabalho apresenta a possibilidade de utilização de compósitos como detector piroelétrico .

Devido a sua flexibilidade, resistência mecânica e atividade piroelétrica os compósitos ferroelétricos tornaram-se uma opção interessante na detecção de radiação (STADLOBER et al., 2006).

3.7.2. Radiação X

Em 1895, Roentgen, acidentalmente, descobriu os raios X quando fazia experiências com raios catódicos, que eram produzidos em um tubo de vidro, evacuado, com dois eletrodos. Os raios catódicos (elétrons) movimentavam-se do eletrodo negativo (catodo) para o eletrodo positivo (anodo) ou ainda para as paredes do tubo. Certa ocasião Roentgen observou um brilho em uma peça de vidro que estava bem próximo do tubo. Mesmo quando colocava um anteparo enegrecido entre a peça e o tubo o brilho continuava existindo. Roentgen atribuiu o surgimento desse brilho a uma radiação desconhecida, que era penetrante o suficiente para atravessar anteparos enegrecidos. Roentgen ficou entusiasmado com sua descoberta e em menos de um mês registrou em filme a imagem da mão de sua esposa. Esta seria a primeira radiografia de um ser humano. A Figura 3.24 apresenta o equipamento desenvolvido e utilizado por Roentgen (RÊGO, 2004).

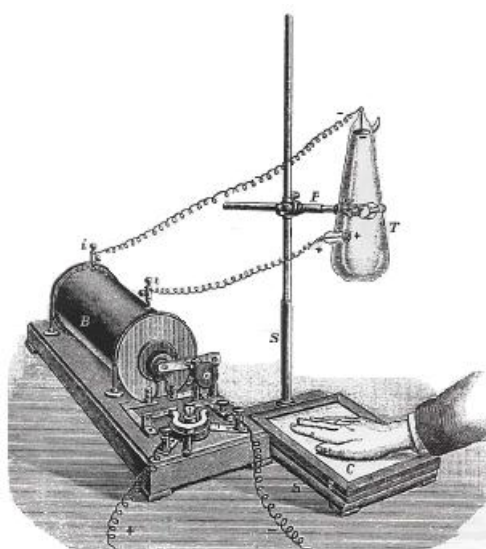


Fig. 3.24: Equipamento utilizado e desenvolvido por Roentgen (RÊGO, 2004).

A experiência de Roentgen, além de revelar a radiação X, mostrou que o platinocianeto de bário emitia luz visível se atingido pelos raios X. Este trabalho inicial não revelava os impulsos individuais de radiação. Isso aconteceria somente em 1903 quando Crookes, Elster e Geitel observaram no sulfureto de zinco exposto à radiação, certo número de curtas cintilações de luz que se difundiam na superfície e não em uma distribuição uniforme de luz. Rutherford e seus colaboradores fizeram muitas descobertas em física nuclear observando cintilações deste modo (RÊGO, 2004).

A descoberta, por Beckerel em 1896, da radioatividade proveniente dos núcleos atômicos foi feita a partir de películas fotográficas. Roentgen já havia descoberto que a radiação X impressionava as chapas fotográficas e Beckerel observou o enegrecimento das chapas fotográficas na presença de cristais de sal de urânio (RÊGO, 2004).

O primeiro detector de radiação foi efetivamente o eletroscópio de folhas de ouro, que data do século dezoito. Era usado para medir a quantidade de ionização produzida pela radiação. Duas folhas finas de ouro ligadas no topo repelem-se e permanecem afastadas fazendo um ângulo entre si, quando carregadas com cargas de mesmo sinal, mas quando a radiação ioniza o ar entre as folhas, a carga desaparece e as folhas voltam à sua posição, descarregadas (TAMURA, 1996).

Em 1908 foi desenvolvida a primeira câmara de ionização, que é um tipo de detector a gás, por Rutherford e Geiger (TAMURA, 1996).

Greinacher, Wynn-Williams e outros em 1920 introduziram a eletrônica na medição de radiação ionizante e afastaram as limitações impostas por alguns métodos antigos e iniciaram a aplicação de modernas técnicas de amplificação dos impulsos (TAMURA, 1996).

Em 1932, Chadwick, citado por Fulbright, mediu indiretamente à existência de nêutrons, por meio da detecção de prótons, com uma câmara de ionização (CHADWICK, 1932 apud FULBRIGHT, 1958).

A utilização de detectores sólidos desenvolveu-se em 1940, quando aparecem os primeiros detectores feitos de materiais como o cloreto de prata, sulfureto de cádmio e diamante (TAMURA, 1996).

Com o desenvolvimento dos estudos relacionados com o efeito fotoacústico e efeito piroelétrico abre-se uma nova possibilidade de detectores de radiação.

Hester e seus colaboradores, em 1964, apresentaram um trabalho onde se destacou a utilização de materiais ferroelétricos polarizados, como detector de radiação ionizante. Os transdutores utilizados foram discos de zirconato titanato de chumbo (PZT) ou titanato de bário, com eletrodo de platina .

Em 1976, Kremenchugskii e Strakovskaya estudaram o comportamento de detectores ferroelétricos na detecção de radiação gama. Nesse trabalho a partir dos resultados obtidos desenvolveram uma teoria para explicar o comportamento do detector de radiação.

Em 1984 De Paula e seu colaboradores apresentaram um novo dosímetro para medição de radiação X, na faixa de diagnóstico, utilizando um detector piroelétrico. O material piroelétrico utilizado foi o PZT (titanato zirconato de chumbo), segundo os autores a resposta obtida foi linear para a faixa de radiação utilizada.

Carvalho e Mascarenhas, em 1992, apresentaram um estudo comparativo entre um dosímetro fotoacústico e um piroelétrico, submetidos à radiação X. Os resultados obtidos foram interessantes e revelaram que ambos apresentam

respostas lineares para faixa de energia utilizada e que o dosímetro piroelétrico apresenta maior sensibilidade.

Sakamoto, Estevam e seus colaboradores, em 2007 apresentaram um trabalho destacando a utilização de um compósito ferroelétrico para a medição de intensidade de radiação X na faixa de ortovoltagem. Os resultados observados revelaram que não ocorreu degradação do compósito, não houve absorção total da radiação incidente e que o sinal obtido é suficiente para medir a intensidade da radiação X.

3.7.2.1. Interações da radiação X com a matéria

Interações referem-se a processos pelos quais a energia e ou a direção da radiação são alteradas. Estes processos são randômicos, sendo, portanto, possível descrever-se apenas a probabilidade das interações ocorrerem. Esta probabilidade pode ser expressa em termos de vários coeficientes de interação ou de seções de choque.

Ao penetrar em um corpo, a radiação X interage inicialmente com um elétron absorvedor, produzindo-se radiação espalhada e provocando o movimento do elétron, que normalmente sai com velocidade elevada dessa interação. Este elétron, em alta velocidade, interage com o material do absorvedor produzindo ionização, excitação de átomos, quebra de ligação e calor. Ele pode também passar próximo ao núcleo do átomo e produzir, radiação eletromagnética *bremsstrahlung* (*brems=desaceleração + strahlung=radiação*) (EISBERG, 1979, CARVALHO, 1987).

Trabalhos antigos referem-se aos fótons de baixa energia, como raios X, e os fótons de alta energia como raios γ . Atualmente as faixas de energia dos raios X são definidas de acordo com a tensão do tubo, conforme a Tabela 3.3:

Tab. 3.3: Faixas de energia dos raios X.

Tensão no tubo	Faixa de energia do raio X
0,1 a 20kV	Raios de baixa energia, moles ou raios Grenz
20 a 120kV	Raios X na faixa de diagnóstico
120 a 300kV	Raios X de ortovoltagem
Acima de 1MV	Raios X de Megavoltagem

Em Física Médica, os três processos mais importantes responsáveis pela interação dos raios X com a matéria são: o efeito fotoelétrico, o efeito Compton e a produção de pares.

3.7.2.2. Efeito Fotoelétrico

Hertz, em 1887 realizou as experiências que pela primeira vez confirmaram a existência de ondas eletromagnéticas e a Teoria de Maxwell sobre a propagação de Luz. Em suas experiências Hertz descobriu que uma descarga elétrica entre dois eletrodos ocorre mais facilmente quando se faz incidir sobre um deles luz ultravioleta. A emissão de elétrons de uma superfície, devida à incidência de luz sobre essa superfície, é chamada de efeito fotoelétrico.

Na Figura 3.25 apresenta-se o aparelho usado para estudar o efeito fotoelétrico. Um invólucro de vidro encerra o aparelho em um ambiente no qual se faz vácuo. Uma luz incidente através de uma janela de quartzo, cai sobre a placa de metal A e libera elétrons, chamados fotoelétrons.

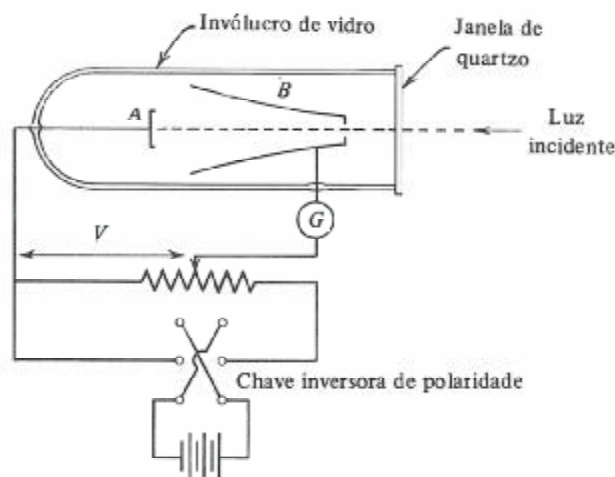


Fig. 3.25: Aparelho usado para estudar o efeito fotoelétrico (EISBERG, 1979).

Em 1905 Einstein colocou em questão a teoria clássica da luz, propôs uma nova teoria, e citou o efeito fotoelétrico como uma aplicação que poderia testar qual estava correta. Einstein propôs que a energia radiante está quantizada em pacotes concentrados, que mais tarde vieram a ser chamados fótons. Um fóton com energia $h\nu$ incide em um átomo e expulsa um elétron. O fóton é totalmente absorvido na interação, e deixa de existir.

Quando um elétron é emitido, sua energia cinética é dada pela equação 3.72:

$$E_f = h\nu - w \quad [3.72]$$

sendo E_f a energia cinética do elétron e w a energia de ligação do elétron, no átomo.

Pela equação 3.72, pode-se observar que o efeito fotoelétrico só ocorrerá para fótons com energia superior à energia de ligação. O espectro de absorção apresenta máximo quando $h\nu$ for igual a energia de ligação e cai rapidamente com o aumento da energia do fóton.

A direção de emissão dos fotoelétrons varia com a energia dos fótons incidentes. Para baixas energias a emissão ocorre com ângulos próximos a 90° em relação à direção dos fótons incidentes. À medida que a energia aumenta, a tendência é desses ângulos diminuir.

O efeito fotoelétrico é o mecanismo predominante para fótons de baixa energia e também quando o material absorvedor tem alto número atômico. (EISBERG, 1979).

3.7.2.3. Efeito Compton

A natureza corpuscular da radiação foi confirmada em 1923 pelas experiências de Compton. Ele fez com que um feixe de raios X de comprimento de onda λ incidisse sobre um alvo de grafite, como mostrado na Figura 3.26.

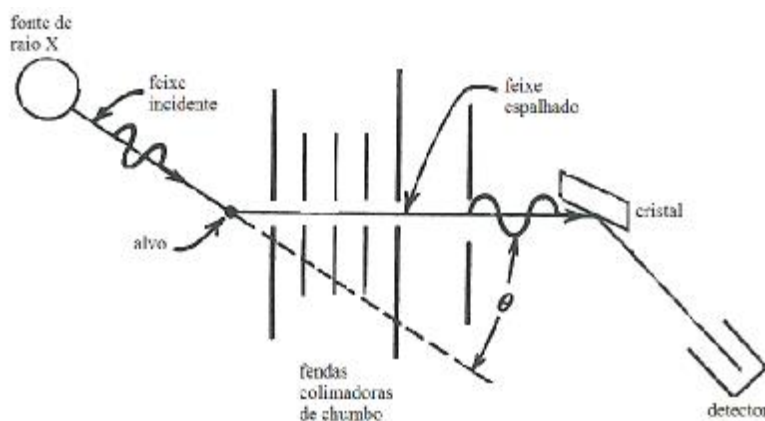


Fig. 3.26: Esquema da experiência de Compton (EISBERG, 1979).

Compton mediu a intensidade dos raios X espalhados como função de seu comprimento de onda, para vários ângulos de espalhamento (θ). Embora o feixe incidente consista essencialmente de um único comprimento de onda λ , os raios X espalhados têm máximos de intensidade em dois comprimentos de onda; um deles é o mesmo que o comprimento de onda incidente, e o outro, λ' (Figura 3.27), é maior que λ por uma quantidade $\Delta\lambda$. Este é chamado deslocamento Compton, e varia com o ângulo segundo os raios X são espalhados.

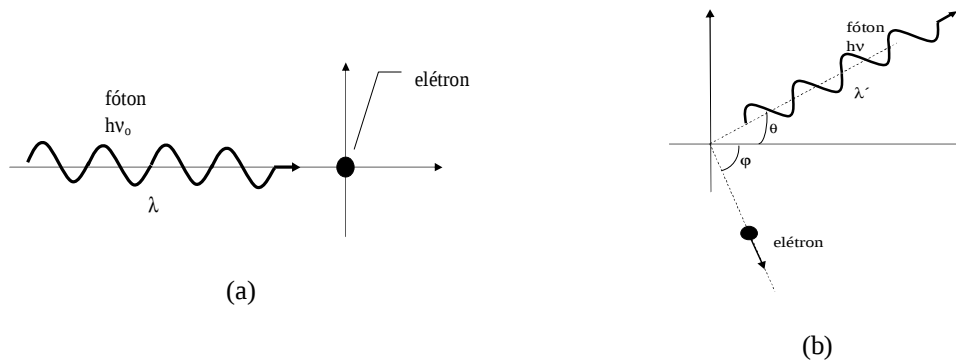


Fig. 3.27: Interpretação de Compton. (a) Um fóton de comprimento λ incide sobre um elétron livre em repouso. (b) Após a colisão, o fóton é espalhado de ângulo θ tendo seu comprimento de onda aumentado para λ' , enquanto o elétron se afasta, segundo um ângulo ϕ (EISBERG, 1979).

Num processo Compton, para baixas energias, muito pouca energia é transferida ao meio, e a maior parte é espalhada. Para altas energias, a maior parte é transferida ao meio.

O efeito Compton é praticamente independente do número atômico do material.

3.7.2.4. Produção de Pares

Além do efeito fotoelétrico e Compton há um outro processo no qual os fótons perdem sua energia na interação com a matéria, que é o processo de produção de pares. Nesse processo, ilustrado na Figura 3.28, um fóton de alta energia perde toda sua energia $h\nu$ em uma colisão com um núcleo, criando um par elétron-pósitron, com uma determinada energia cinética.

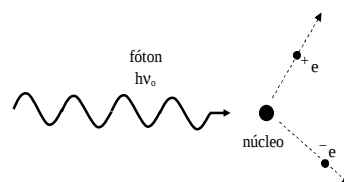


Fig. 3.28: Processo de produção dos pares (EISBERG, 1979).

Para que esse processo seja energeticamente possível, o fóton precisa ter, no mínimo, duas vezes a energia de repouso de um elétron. Na produção de pares a energia de recuo absorvida pelo núcleo é desprezível por causa de sua grande massa. Desta forma a equação referente à conservação da energia total relativística no processo é dada pela equação 3.73.

$$h\nu = E_- + E_+ \quad [3.73]$$

sendo E_- a energia do elétron e E_+ a energia do pósitron.

3.8. Fototérmica

O trabalho aqui apresentado destaca a utilização da detecção piroelétrica e efeito fototérmico, de um compósito ferroelétrico usado como detector de radiação infravermelho próximo e raio X na faixa de ortovoltagem. Mas a teoria envolvida no efeito fototérmico está embasada na teoria fotoacústica. Portanto faz-se nesse capítulo um estudo dos fenômenos fototérmicos e fotoacústicos para melhor compreensão dos resultados obtidos nos experimentos realizados.

As técnicas referentes a fenômenos envolvendo geração de calor causada por absorção de radiação modulada data de 1880, quando se teve notícia do fenômeno fotoacústico pela primeira vez. Alexander Graham Bell, em 1880 descobriu o fenômeno fotoacústico em suas experiências com um fotofone, que por intermédio dele podia transmitir voz através de um feixe de luz modulado (PRADHAM, 1982).

O fotofone era constituído de uma célula de selênio, por receptor telefônico e por um espelho, que era posto a vibrar com voz humana. Sobre o espelho incidia a luz solar que era modulada através da vibração do espelho. A luz era focalizada, utilizando um espelho parabólico, sobre a célula de selênio conectada ao

circuito elétrico de um telefone. A resistência elétrica da célula de selênio era alterada pela luz que por sua vez era modulada pela voz, reproduzindo desta forma a voz transmitida em um telefone receptor.



Fig. 3.29: Fotofone de Grahman Bell.

Nas experiências realizadas, Bell constatou que o selênio emitia um sinal audível quando exposto ao feixe de luz modulado. A intensidade do feixe luminoso era modulada através de um disco seccionado. A luz modulada incidia sobre um diafragma ou em qualquer objeto sólido, situada dentro da câmara.

Bell utilizou esse aparato para mostrar, também, que a intensidade do efeito dependia do comprimento de onda da luz e atribuiu o efeito ao processo de absorção óptica e, por conseguinte, providenciou a base para a espectroscopia fotoacústica.

Em 1881, Rayleigh, Roentgen, Mercadier e Tyndall (COELHO, 2005), se envolveram no estudo de Bell, e observaram que o efeito fotoacústico podia ser produzido em diversas substâncias gasosas. Como em 1880, as leis dos gases estavam consolidadas, não houve dificuldades para os pesquisadores explicarem o efeito fotoacústico, originado em amostras gasosas.

Com o desenvolvimento da eletrônica, no início dos anos 70 o efeito fotoacústico foi redescoberto. A partir daí a técnica ganhou um grande impulso, sendo hoje considerada como uma das principais técnicas para análise e caracterização de materiais sendo redenominada fototérmica, devido às variações do sistema de detecção.

O aparato experimental para o estudo fototérmico atualmente é semelhante àquele utilizado por Bell. No aparato atual a fonte de radiação é uma potente lâmpada e para modular o feixe de luz oriundo da lâmpada utiliza-se um modulador mecânico (*chopper*). No capítulo seguinte, uma descrição mais detalhada do aparato experimental utilizado no estudo fototérmico abordado nesse trabalho será demonstrado. As técnicas fototérmicas são consideradas como um meio instrumental para investigação das propriedades físicas e caracterização de materiais.

Nos anos 30 dois trabalhos chamaram a atenção no campo da fototérmica e fotoacústica. Em 1938 Ta, como já foi mencionado anteriormente, apresentou a utilização do efeito fototérmico para detecção de radiação infravermelho e no mesmo ano Viengerov (1938) apresenta um trabalho onde se destaca a aplicação prática para o fenômeno fotoacústico. O sistema, proposto por Viengerov, consistia de uma fonte de infravermelho e de uma câmara fotoacústica para amostras gasosas. Mais tarde essa amostra gasosa seria trocada por um elemento piroelétrico.

No início da década de 70, Rosencwaig e Gersho (1975) apresentaram um modelo de célula fotoacústica para amostras sólidas, conhecido como modelo RG. O modelo RG descreve o efeito fotoacústico e o conceito de ondas térmicas, conduzindo a um número extraordinariamente grande de novos esquemas de detecção. Alguns exemplos dessas técnicas são: lente térmica, efeito miragens, efeito fotoacústico, detecção piroelétrica, entre outras. Todas elas fundamentadas na conversão de energia de excitação em calor, devido à absorção (ALMOND et al., 1985).

Grande parte das aplicações do efeito fototérmico pode ser dividida em dois tipos distintos, ou seja, aplicações nas quais detalhes de um processo de absorção óptica são deduzidos pelo monitoramento do calor resultante, e outra na qual

uma fonte óptica é utilizada apenas como uma forma conveniente e controlada de aquecimento.

Uma aplicação prática, que demonstra o grande leque de opções do efeito fototérmico, foi realizada por Melo e seus colaboradores em 2001, quando eles desenvolveram uma metodologia baseada na técnica fototérmica-fotopiroelétrica para determinar o percentual de palha torrada e moída adicionada ao café torrado e moído. (MELO et al., 2001)

Hoje em dia a ciência fototérmica é composta por um extenso conjunto de técnicas, que consistem na conversão da energia luminosa em calor. Embora existam várias técnicas fototérmicas, cada uma delas apresenta uma característica própria, obtendo-se assim uma técnica que atenda, a partir da sensibilidade, a propriedade particular que se deseja obter. Com a pesquisa em novos materiais e compósitos piroelétricos, a detecção térmica a partir desses materiais tornou-se uma opção como técnica fototérmica.

3.8.1. Teoria de Rosencwaig-Gersho

A importância da descrição do modelo Rosencwaig-Gersho (RG), apesar do trabalho aqui apresentado não utilizar a técnica fotoacústica, está na definição das características ópticas da amostra (opaca, translúcida ou absorvedora e transparente) e das características térmicas relacionadas com o comprimento de difusão térmica μ_s (termicamente grossa e termicamente fina).

O modelo padrão que descreve quantitativamente a técnica fotoacústica, em amostras sólidas e que pode ser estendido para as técnicas fototérmicas, foi proposto por Rosencwaig e Gersho (1976). A configuração unidimensional padrão da célula fotoacústica é apresentada na Figura 3.30.

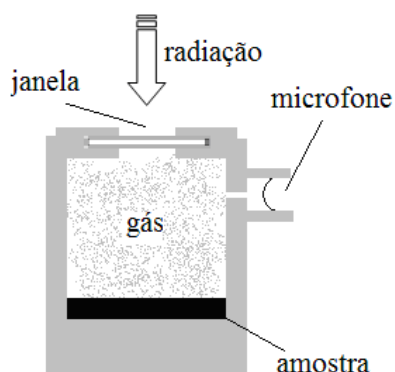


Fig. 3.30: Célula fotoacústica convencional.

A luz (radiação) proveniente de uma fonte é modulada e passa pela janela, pela câmara de gás e é absorvida pela amostra. No caso da técnica fotopiroelétrica, utilizada nesse trabalho, a radiação incidente atinge diretamente a amostra, pois não há compartimento com gás na câmara piroelétrica. Na Figura 3.31 representa-se esquematicamente a câmara piroelétrica utilizada neste trabalho.

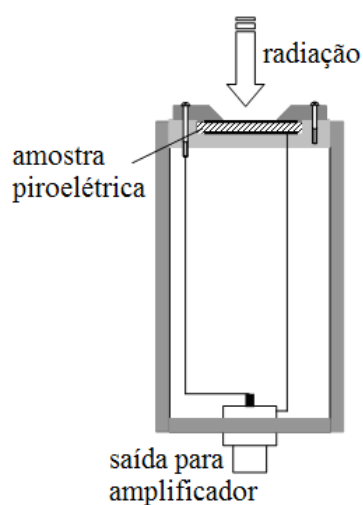


Fig. 3.31: Câmara piroelétrica.

Ao ser atingida, pela luz modulada, a amostra sofre uma variação de temperatura, periódica, na mesma frequência da modulação da luz incidente. Sendo a amostra constituída de material piroelétrico um efeito piroelétrico pode ser observado, ou seja, devido à variação de temperatura tem-se a produção de cargas superficiais

gerando uma diferença de potencial. A diferença de potencial entre os eletrodos, depositados na superfície da amostra, está associada à responsividade de tensão que por sua vez está associada à radiação absorvida.

A radiação incidente absorvida excita um estado eletrônico (no caso da luz visível ou ultravioleta) da molécula ou vibracional (no caso da luz infravermelha). Ocorrendo em seguida a desexcitação, que pode ser radiativa ou não, dependendo do tipo de material e comprimento da radiação incidente. O resultado da desexcitação não radioativa é a geração de calor e um conseqüente aumento de temperatura na amostra (COELHO, 2005).

A radiação incidente sobre a amostra não é absorvida totalmente. A parte que não foi absorvida pela amostra interage com o meio circunvizinho e é refletida. Da parte absorvida, uma parcela interage imediatamente com as moléculas da superfície da amostra e a restante é absorvida gradativamente à medida que penetra na amostra (DIAS, 2001).

Considerando que a radiação incidente na amostra seja modulada senoidalmente com uma frequência ω , pode-se escrever a expressão para a intensidade de radiação como:

$$I(t) = \frac{I_0}{2} (1 + e^{-j\omega t}) \quad [3.74]$$

sendo I_0 a intensidade do fluxo de luz e $\omega = 2\pi f$.

Ao penetrar na amostra a radiação incidente decai exponencialmente com a profundidade de acordo com a Lei de Beer, representada na equação 3.75:

$$I(x, t) = I(t)e^{-\beta x} \quad [3.75]$$

sendo I a intensidade da radiação incidente, x a espessura da amostra e β o coeficiente de absorção óptica que mede o grau de maior ou menor absorção de uma amostra.

A característica óptica da amostra é determinada pela relação entre a espessura da amostra, ℓ_s e o comprimento de absorção óptica ℓ_β , que representa a distância percorrida pelo feixe dentro da amostra até que sua intensidade seja reduzida a $1/e$. Na Figura 3.32 apresenta-se as características da amostra de acordo com o comprimento ℓ_β .

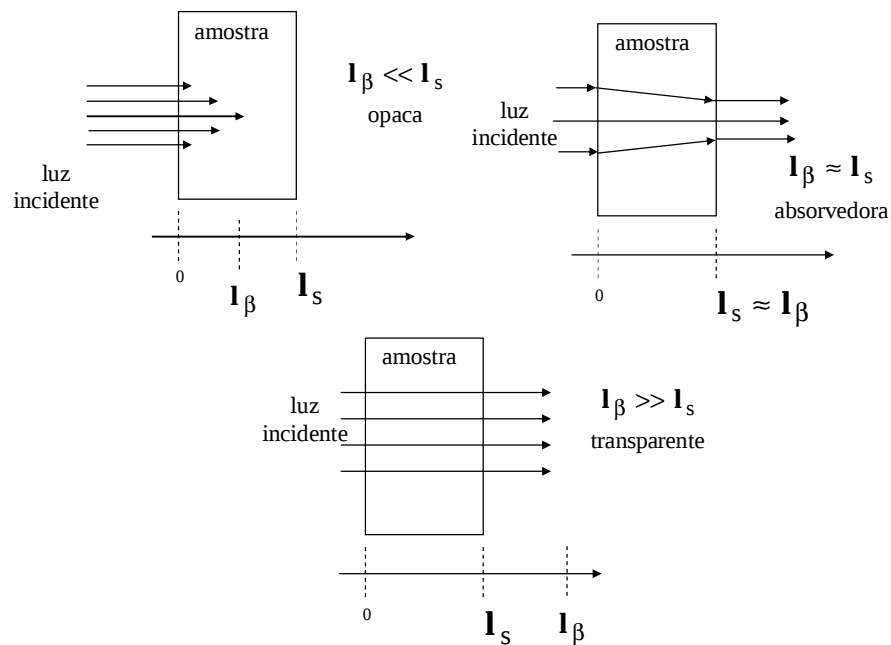


Fig. 3.32: Esquema de representação da absorção óptica em função do comprimento de absorção óptica ℓ_β .

O modelo proposto por Rosencwaig e Gersho leva em consideração somente o decaimento não radiativo, ou seja, toda energia luminosa é transformada em energia térmica. Esse modelo resulta da solução da equação da difusão térmica aplicada aos três meios representados na Figura 3.33, amostra, gás e suporte.

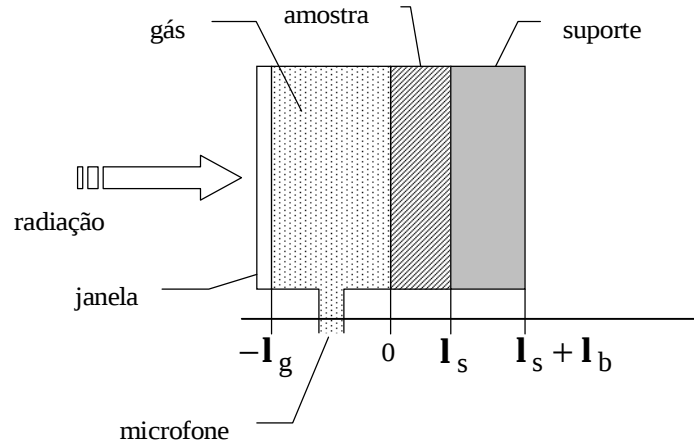


Fig. 3.33: Representação de uma célula fotoacústica convencional, destacando as larguras da amostra (ℓ_s), câmara de gás (ℓ_g) e suporte (ℓ_b).

Supondo-se que a radiação incidente seja totalmente transformada em energia térmica produzida, pode-se escrever a densidade de calor (s) por unidade de tempo em um ponto x da amostra de acordo a equação 3.76 (SILVA, 2005):

$$s(x, t) = -\frac{dI(x, t)}{dx} = \frac{\beta I_o}{2} e^{-\beta x} (1 + e^{-j\omega t}) \quad [3.76]$$

com x variando de 0 a ℓ_s , e $x=0$ é a posição da superfície da amostra, posição em que incide a radiação modulada.

Devido ao aquecimento da amostra pela absorção da radiação incidente, a distribuição de temperatura na câmara é determinada, resolvendo-se a equação de difusão térmica, equação 3.77, para os três meios (SILVA, 2005):

$$\frac{\partial^2 T(x, t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_i} \frac{\partial T(x, t)}{\partial t} + f(x, t) = 0 \quad [3.77]$$

Sendo que $f(x, t) = \frac{1}{k_i} \frac{\partial}{\partial x} I(x, t)$ representa a fonte de calor e T a temperatura.

Para cada meio tem-se (SILVA, 2005):

Amostra: $0 \leq x \leq \ell_s$

$$\frac{\partial^2 T_s(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_s} \frac{\partial T_s(x,t)}{\partial t} - \frac{\beta}{2k} I_o \eta e^{-\beta x} (1 - \cos \omega t) = 0 \quad [3.78]$$

Gás: $-\ell_g \leq x \leq 0$

$$\frac{\partial^2 T_g(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_g} \frac{\partial T_g(x,t)}{\partial t} = 0 \quad [3.79]$$

Suporte: $-\ell_s \leq x \leq \ell_s + \ell_b$

$$\frac{\partial^2 T_b(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_b} \frac{\partial T_b(x,t)}{\partial t} = 0 \quad [3.80]$$

Observa-se nas equações 3.79 e 3.80 a ausência do termo $f(x,t)$, isso ocorre porque no modelo RG não se considera a absorção da radiação incidente pelo gás e pelo suporte (ROSENCWAIG; GERSHO, 1976).

O sinal fototérmico apresenta um elevado grau de complexidade para o tratamento de um caso geral, mas dependendo das propriedades da amostra, significativas simplificações podem ser realizadas. Estas simplificações estão relacionadas com os chamados casos limites, que por sua vez estão relacionados com as propriedades ópticas e térmicas da amostra. As características ópticas, conforme apresentadas anteriormente, estão definidas a partir da espessura da amostra e do comprimento de absorção óptica (ℓ_β).

As características térmicas são determinadas a partir da comparação entre a espessura da amostra e o comprimento de difusão térmica (μ_s). A difusão térmica é definida como sendo a rapidez com que o calor se propaga em um meio. A grandeza física que a quantifica é chamada de difusividade térmica, α . Essa

característica do material é afetada pelo grau de cristalinidade do material e pelas imperfeições na estrutura da amostra (ZIEGLER; HASSELMAN, 1981).

Ao submeter uma amostra a uma variação da frequência de modulação, ela pode se comportar como termicamente fina ou como termicamente grossa e a frequência de transição, chamada de frequência de corte (f_c), ocorre no momento em que $\mu_s = \ell_s$. A expressão para o cálculo da frequência de corte é dada pela equação 3.81:

$$f_c = \frac{\alpha}{\pi \ell_s^2} \quad [3.81]$$

sendo α a difusividade térmica, que é associada a condutividade térmica da amostra.

A difusão de calor na amostra, de acordo com a frequência de modulação da luz incidente é na forma de ciclos. Somente os pontos da amostra dentro do comprimento de absorção, ℓ_β , geram calor, sendo que a análise dessa transmissão periódica de calor é feita pelo comprimento de difusão térmica, μ_s , dado pela equação 3.82.

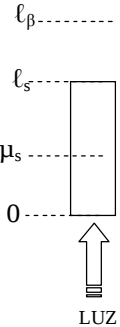
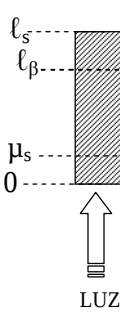
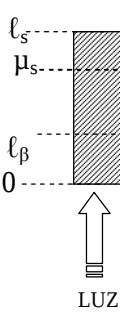
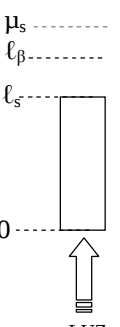
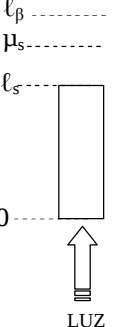
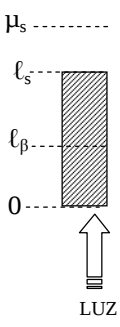
$$\mu_s = \sqrt{\frac{2\alpha}{\omega}} \quad [3.82]$$

sendo $\omega = 2\pi f$.

Somente a luz modulada absorvida dentro de uma profundidade μ_s na amostra contribui significativamente para a oscilação da temperatura na amostra. Isso indica que uma amostra opaca absorve radiação, desde que $\mu_s < \ell_\beta$. Caso contrário à amostra se diz saturada, o que indica que toda radiação absorvida gera sinal. Pode-se contornar essa situação diminuindo a espessura da amostra (de maneira que ela deixe de ser opaca), ou aumentando a frequência de modulação, de modo a reduzir μ_s .

Na Tabela 3.4 apresenta-se os casos limites, agrupados de acordo com a opacidade térmica e óptica.

Tab. 3.4: Casos limites para o modelo RG.

TERMICAMENTE GROSSO			TERMICAMENTE FINO		
$\mu_s \ll \ell_s$			$(\mu_s \gg \ell_s)$		
TRANSPARENTE	OPACO		TRANSPARENTE		OPACO
$\ell_\beta \gg \ell_s \gg \mu_s$	$\ell_s \gg \ell_\beta \gg \mu_s$	$\ell_s \gg \mu_s \gg \ell_\beta$	$\ell_s \ll \ell_\beta \ll \mu_s$	$\ell_s \ll \mu_s \ll \ell_\beta$	$\ell_\beta \ll \ell_s \ll \mu_s$
					

Capítulo IV

“O mecanismo do descobrimento não é lógico e intelectual. É uma iluminação subterrânea, quase um êxtase. Em seguida, é certo, a inteligência analisa e a experiência confirma a intuição. Além disso, há uma conexão muito forte com a imaginação. A imaginação é mais importante que o conhecimento.”

Albert Einstein

4. Material e métodos

Neste capítulo apresentam-se as características e propriedades dos materiais PTCa e PEEK, processo de fabricação do compósito PTCa/PEEK e os métodos de caracterização dielétrica, piezoelétrica e piroelétrica.

4.1. PTCa e PEEK

4.1.1. PTCa (Titanato de chumbo modificado com cálcio)

A cerâmica PTCa (titanato de chumbo modificado com cálcio) é obtida dopando o titanato de chumbo (PbTiO_3), com cálcio. A partir dos estudos realizados por Wersing, verificou-se que a porcentagem de cálcio utilizada influencia na constante dielétrica, no coeficiente piroelétrico e, conseqüentemente, na figura de mérito piroelétrica (FOM_p). Na Figura 4.1 apresenta-se o comportamento da constante dielétrica em função da quantidade de cálcio. A partir do gráfico apresentado na Figura 4.1 pode-se observar que a constante dielétrica permanece constante até uma concentração de 25% de cálcio e a partir desse valor sofre um aumento exponencial.

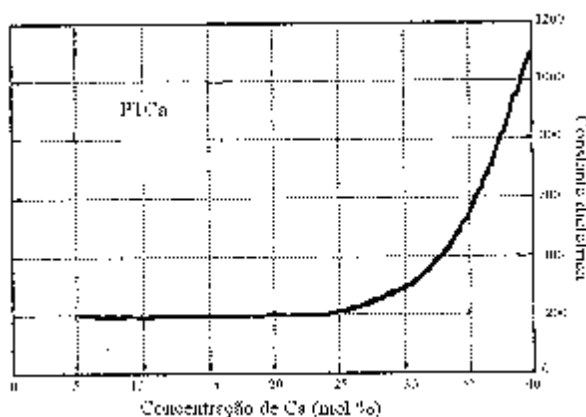


Fig. 4.1: Comportamento da constante dielétrica em função da concentração de Ca (mol %) (YAMASHITA et al., 1981).

As propriedades piroelétricas do PTCa foram investigadas, inicialmente, por Ichinose e seus colaboradores. Eles observaram, na concentração de 24% (mol%) de cálcio, um valor significativo no coeficiente piroelétrico e que na mesma concentração de cálcio ocorreu a saturação da FOM_p , conforme apresentado na Figura 4.2. Isso se deve ao aumento acentuado da constante dielétrica para concentrações de cálcio acima de 25% (mol %) (ICHINOSE et al., 1985). Na Figura 4.2 apresenta-se o comportamento do coeficiente piroelétrico ($p(T)$), da polarização

espontânea (P_e) e FOM_p em relação à concentração de cálcio. Observa-se que com 24% em mol de cálcio ocorre o maior valor da FOM_p .

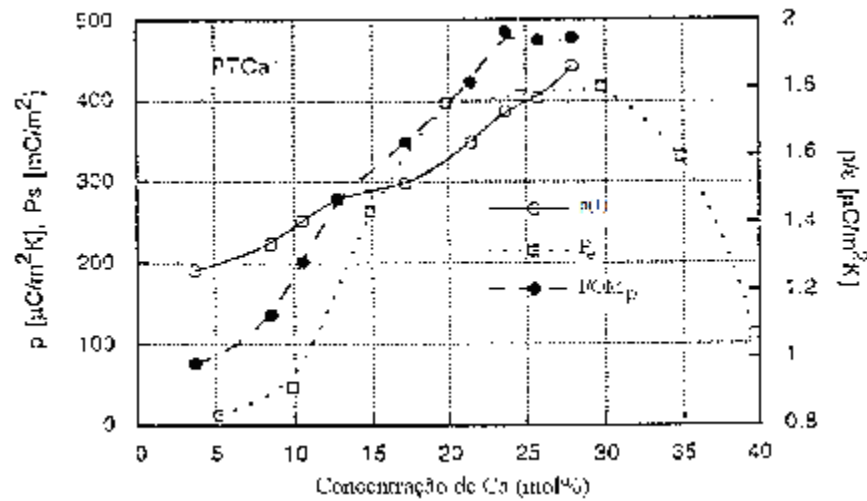


Fig. 4.2: FOM_p , P_e e $p(T)$ em função da concentração de Ca (mol %) (ICHINOSE et al., 1985).

Na Tabela 4.1 apresenta-se algumas propriedades, a título de comparação, entre a cerâmica PTCa e a cerâmica PZT (titanato zirconato de chumbo), que é muito utilizada comercialmente e em pesquisas científicas como sensor piezoeletrônico.

Tab. 4.1: Propriedades das cerâmicas PTCa e PZT (DIAS, 1996).

PROPRIEDADE	PZT	PTCa
Densidade (kg/m^3)	7500	6890
^(a) d_{33} (pC/N)	374	68
^(b) $\tan \delta$	0,02	0,016
^(c) ϵ	1700	209
^(d) $p(T)$ ($\mu\text{C/m}^2\text{K}$)	420	380
^(e) FOM_p ($\mu\text{C/m}^2\text{K}$)	0,24	1,8
^(f) E_c (MV/m)	1,2	3-5
^(g) T_c ($^{\circ}\text{C}$)	365	255
^(h) P_r (mC/m ²)	380	400

(a) coeficiente piezoeletrico longitudinal, (b) fator de perda dielétrica, (c) permissividade relativa, (d) coeficiente piroeletrico, (e) figura de mérito piroeletrica, (f) campo elétrico coercivo, (g) temperatura de Currie e (h) polarização remanescente.

A cerâmica PTCa utilizada nesse trabalho foi fabricada por GEC Marconi – UK na composição $(\text{Pb}_{0,76}\text{Ca}_{0,24})[(\text{Co}_{0,5}\text{W}_{0,5})_{0,05}\text{Ti}_{0,95}]\text{O}_3$.

4.1.2. PEEK (poliéter-éter cetona)

O polímero PEEK é um termoplástico de alto desempenho, utilizado em larga escala na indústria aeroespacial, militar, automotiva, entre outras. Na Figura 4.3 apresenta-se sua estrutura química. A estrutura completamente aromática auxilia no alto desempenho em temperaturas elevadas (SAKAMOTO, 2003).



Fig. 4.3: Estrutura química do polímero PEEK (SAKAMOTO, 2003).

Sua temperatura de transição vítrea (T_g) está em torno de 143°C e a temperatura de fusão (T_m) é de 360°C . Essa é uma vantagem na utilização desse polímero como matriz, pois o compósito pode ser polarizado em altas temperaturas, o que por sua vez possibilita a utilização do compósito como sensor piroelétrico em situações de temperatura elevada (VITREX, 2007).

O caráter cristalino do PEEK, (25 – 50 % de cristalinidade) lhe garante a resistência a solventes orgânicos e à fadiga dinâmica. Componentes moldados com PEEK absorvem, segundo o fabricante, bem pouca umidade comparada a outros termoplásticos. À temperatura ambiente, o polímero se comporta como um típico termoplástico utilizado em engenharia, é tenaz e apresenta excelente capacidade de carga durante longos períodos. Apresenta também uma excepcional resistência a abrasão. De acordo com o fabricante, o PEEK é uma escolha excelente para trabalhos a temperaturas acima de 300°C , pois apresenta estabilidade térmica em operação contínua (VITREX, 2007).

Trabalhando a temperaturas em torno de 220°C é possível esperar uma vida útil de 50.000 horas. Sem aditivos inibidores de chama, o PEEK tem um índice de oxigênio limite de 35% e apresenta reduzida emissão de fumaça (VITREX, 2007).

O PEEK apresenta boa resistência a reagentes aquosos e comprovado desempenho de longo prazo, quando imerso em água a 260°C, é resistente a ataques numa ampla faixa de pH que varia de 60% de ácido sulfúrico a 40% de hidróxido de sódio, em elevadas temperaturas. Entretanto, são atacados por alguns ácidos concentrados. Não foram registrados ataques por solventes em peças moldadas em PEEK, embora alguns tipos de solvente provoquem rachaduras em fios esmaltados com PEEK, em condições de elevados tensionamentos.

Em 2003, Sakamoto, realizou um estudo das propriedades térmicas e elétricas do PEEK e não encontrou atividade piezoelétrica no material, ou seja o coeficiente piezoelétrico do PEEK é nulo.

4.2. Preparação do compósito

O compósito PTCa/PEEK foi obtido a partir da mistura da cerâmica piezo-piroelétrica PTCa (titanato de chumbo modificado com cálcio) na forma de pó, com o polímero PEEK (poliéter éter cetona), também na forma de pó.

A quantidade de cada material utilizado na fabricação do compósito é determinada pela expressão 4.1:

$$m_c = m_p \frac{\rho_c}{\rho_p} \left(\frac{\varphi_c}{1 - \varphi_c} \right) \quad [4.1]$$

sendo m a massa, ρ a densidade volumétrica e φ a porcentagem de material (os subscritos c e p representam cerâmica e polímero respectivamente). Para se obter a massa de polímero a partir da equação 4.1 a massa de cerâmica foi fixada em 2 g. As concentrações obtidas foram de 40, 50 e 60% de cerâmica em volume.

De acordo com o modelo de Yamada para o compósito 0-3, até uma concentração de aproximadamente 60% de cerâmica imersa em uma matriz polimérica, pode-se ter conectividade 0-3 (YAMADA, 1982). Na notação 0-3 o primeiro dígito refere-se ao material cerâmico (material de carga), enquanto o segundo refere-se a conectividade da matriz. Sendo a matriz polimérica termoplástica, o compósito 0-3 pode ser obtido pelo aquecimento da matriz até sua temperatura de fusão.

Após a determinação da massa de polímero adequada os dois materiais foram misturados utilizando um misturador DDR-GM9456, apresentado na Figura 4.4, buscando uma distribuição homogênea dos materiais.

Com os materiais devidamente misturados, a mistura foi depositada sobre uma placa de aço para ser prensada. A distribuição da mistura sobre a placa de aço, preferencialmente, deve ser circular e ter a mesma espessura em todos os pontos. Foi observado se não havia regiões com ausência de material, pois isso pode facilitar a perfuração da amostra no momento da polarização.



Fig. 4.4: Aparelho utilizado para misturar o PEEK com o PTCa, Vibrator DDR-GM9456.

Na Figura 4.5 apresenta-se a mistura depositada sobre uma placa de aço, sendo esta revestida com papel alumínio. Esta prática foi utilizada para facilitar a retirada da amostra após prensagem. Entre a placa de aço e a folha de papel alumínio foi aplicado um desmoldante a base de silicone.



Fig. 4.5: Material depositado sobre as placas de aço revestidas com alumínio.

Objetivando ter um compósito na forma de filme fino, a mistura foi prensada a uma pressão de 30 MPa e, simultaneamente, submetida à temperatura de fusão do polímero, no caso do PEEK 360 °C. O aquecimento da amostra tem como objetivo fundir o polímero e desta forma ter-se a imersão da cerâmica na matriz polimérica. A mistura ficou sob pressão por 1 h. Na Figura 4.6 apresenta-se a prensa hidráulica utilizada no processo.

Após a prensagem, a amostra é retirada das placas de aço e o excesso de papel alumínio é removido imergindo a amostra em uma solução aquosa de hidróxido de sódio.



Fig. 4.6: Prensa hidráulica MA098/A, utilizada na fabricação das amostras.

As espessuras dos filmes obtidos foram entre 100 μm e 300 μm , e apresentaram coloração homogênea e flexibilidade. Durante o processo de fabricação do compósito observou-se que sob mesma pressão, amostras com maior concentração de cerâmica ficaram mais espessas.

Após a fabricação das amostras, foram fixados os eletrodos por evaporação a vácuo, utilizando a metalizadora CVE-301ESP, da COOKE VACUUM, apresentada na Figura 4.7.



(a)



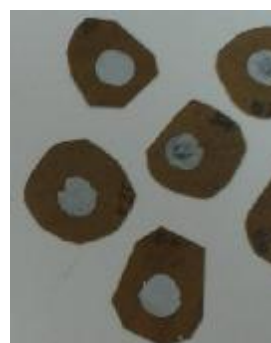
(b)

Fig. 4.7: (a) Metalizadora CVE-301ESP da COOKE VACUUM. (b) Vista interna da metalizadora.

Neste trabalho, os eletrodos utilizados foram de alumínio ou de ouro. Os eletrodos obtidos possuem diâmetro de 1 cm. Na Figura 4.8 apresentam-se algumas amostras obtidas.



(a)



(b)

Fig. 4.8: Amostras do compósito PTCa/PEEK, (a) com eletrodos de ouro e (b) com eletrodos de alumínio com tinta prata.

4.3. Polarização

A polarização, processo pelo qual os dipolos são orientados sob a influência de um campo elétrico, pode ser tratada a partir do conhecimento da permissividade dielétrica (ϵ) e do fator de dissipação ($\tan \delta$), caso durante a polarização ocorra dissipação de energia térmica. O aquecimento de um dielétrico pode ocorrer devido à presença de cargas livres em pequenas quantidades no material e devido ao atrito existente entre o material e os dipolos, no instante da reorientação dos dipolos (KITTEL, 1996). O movimento ordenado dessas cargas livres, devido à aplicação de uma diferença de potencial, produz uma corrente elétrica, denominada corrente de condução. A corrente de condução pode ser expressa em função da condutividade volumétrica e superficial do corpo dielétrico (TIPPLER, 1995).

Ao submeter o material a um campo elétrico, dipolos de diferentes naturezas são induzidos formando uma nuvem eletrônica com polaridade definida. Esta deformação ocorre em aproximadamente 10^{-15} s, a qual pode ser considerada instantânea. Outro tipo de polarização é causada pelo deslocamento de íons sob a ação do campo elétrico. Esse mecanismo de polarização é denominado polarização iônica (KITTEL, 1996).

Além da polarização elétrica induzida podem-se ter, nos materiais, dipolos permanentes; nesse caso as moléculas são denominadas polares. Estes dipolos podem estar distribuídos de forma aleatória e a partir da aplicação de um campo elétrico eles se alinham na direção do campo. Este mecanismo de polarização pode ter uma resposta lenta. Esse tempo de resposta é denominado tempo de relaxação.

A polarização pode ser realizada por meio de três métodos: polarização a partir da aplicação de campo elétrico variando no tempo (polarização CA), polarização a partir da aplicação de campo elétrico constante (polarização CC) e polarização por corona. Devidos aos propósitos deste trabalho utilizou-se as polarizações CC e CA.

4.3.1. Polarização CC

O método de polarização CC é considerado um método convencional. O aparato utilizado para a polarização é apresentado na Figura 4.9.

O método consiste em submeter a amostra a um campo elétrico constante de alta intensidade. Para evitar a abertura de arcos de potência, a amostra deve ser imersa em um recipiente contendo líquido isolante, que pode ser óleo de silicone.

Durante a aplicação do campo elétrico, nas faces da amostra, deve-se aumentar a diferença de potencial gradativamente, para evitar a ruptura da mesma, até que o campo elétrico desejado seja atingido. Atingido o campo elétrico de polarização, esse é mantido durante um determinado intervalo de tempo.

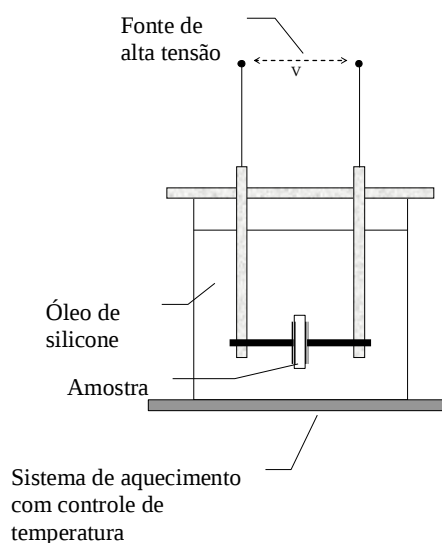


Fig. 4.9: Aparato utilizado para polarização CC.

Um importante fator no processo de polarização é a temperatura de polarização, pois o aumento da temperatura favorece a polarização. Com a elevação da temperatura aumenta a vibração nos planos cristalinos, tornando a estrutura dos dipolos mais maleáveis (GIMENES, 2005). Na Figura 4.10(a) apresenta-se a amostra imersa no óleo de silicone e na Figura 4.10 (b) apresenta-se o sistema de aquecimento utilizado no processo de polarização.



(a)



(b)

Fig. 4.10: (a) Amostra imersa no recipiente com silicone. (b) Sistema de aquecimento do conjunto, Agitador Magnético da Marconi modelo MA 85/CT.

Durante a polarização, o campo elétrico é aplicado no momento em que a temperatura atinge o que se denomina temperatura de polarização. A partir desse instante o campo elétrico é aplicado durante um intervalo de tempo, denominado tempo de polarização. Ao final do tempo de polarização a temperatura é reduzida à temperatura ambiente com o campo elétrico ainda aplicado, pois se o campo elétrico for retirado antes do resfriamento da amostra pode haver a despolarização do compósito. Na Figura 4.11 apresenta-se graficamente esse processo.

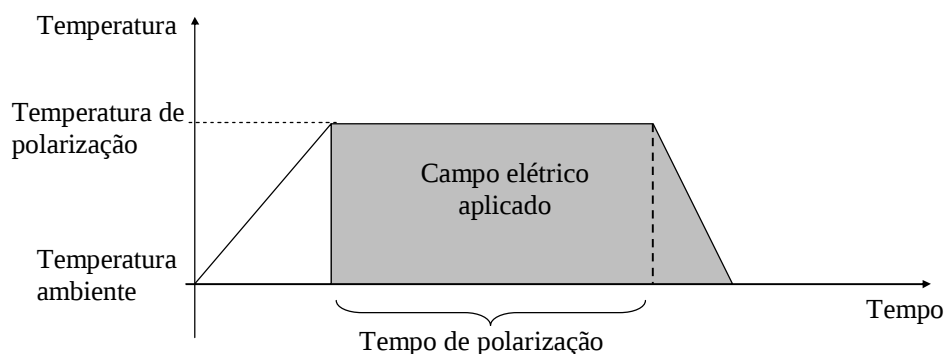


Fig. 4.11: Gráfico da temperatura por tempo no que se refere ao período em que o campo elétrico é mantido.

Na Figura 4.12 apresenta-se a fonte de alta tensão (Trek 610-C) utilizada para aplicação de alta tensão e o porta amostras sobre o sistema de aquecimento.



Fig. 4.12: Aparato experimental utilizado para a polarização da amostra. Fonte de tensão Trek Model 610C.

4.3.2. Polarização CA

A polarização CA é utilizada, principalmente, para se determinar o laço de histerese ferroelétrica (vide Figura 3.1) que é característico de materiais ferroelétricos, conforme abordado no capítulo 3.

Materiais ferroelétricos têm como principal característica a polarização espontânea, que pode ser revertida ou parcialmente revertida com aplicação de um campo elétrico de alta intensidade.

A polarização reversa ocorre ao submeter o dielétrico a um campo elétrico maior ou igual ao campo elétrico coercivo, E_c . Com a aplicação de um campo elétrico intenso a polarização espontânea tende a saturar. Nesta situação, mesmo com a remoção do campo elétrico o dielétrico permanece polarizado. Essa polarização é denominada polarização remanescente, P_r .

Neste trabalho, as medidas de histerese ferroelétrica foram obtidas pelo método Sawyer-Tower (1930), cujo diagrama esquemático é representado na Figura 4.13.

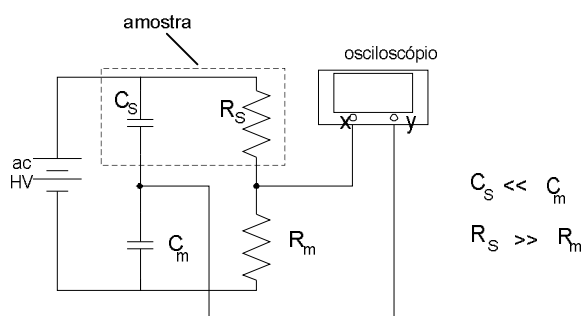


Fig. 4.13: Método Sawyer-Tower para medição da histerese ferroelétrica. Sendo C_s e R_s a capacitância e a resistência da amostra, respectivamente e C_m e R_m a capacitância e a resistência multiplicadora, respectivamente. (SAWYER; TOWER, 1930).

As análises, foram realizadas no equipamento Radiant Precision Material Analyzer, que aplica tensão elétrica de 4000V e mede a corrente através da amostra. As curvas de histerese foram obtidas à temperatura ambiente, com as amostras imersas em óleo de silicone. O aparelho encontra-se no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) na Universidade Federal de São Carlos.

4.4. Coeficiente piezoelétrico longitudinal (d_{33})

Para que um material ferroelétrico apresente piezoeletricidade é necessário que ele seja polarizado com um campo elétrico constante. O processo de polarização CA, apresentado anteriormente, caracteriza a mobilidade dos dipolos

ferroelétricos, fornecendo o campo elétrico necessário para o alinhamento dos dipolos. Como o movimento dos dipolos é um processo lento, faz-se necessário a polarização CC, por períodos prolongados. O aumento da temperatura pode favorecer a polarização, pois torna a estrutura de dipolos mais maleável (GIMENES, 2005).

O coeficiente piezoelétrico longitudinal d_{33} foi observado, variando-se o tempo de polarização, a temperatura de polarização e a intensidade do campo aplicado.

O coeficiente piezoelétrico d_{33} foi medido utilizando um aparelho específico Pennebaker Model 8000 Piezo d_{33} Tester, da American Piezo Ceramics Inc., apresentado na Figura 4.14.



Fig. 4.14: Medidor de coeficiente piezoelétrico longitudinal d_{33} Model 8000 Piezo d_{33} Tester.

A amostra polarizada é tensionada na direção de polarização. A variação na polarização, devido à tensão mecânica, é medida num voltímetro conectado ao *piezo tester*. A medida é comparativa, portanto é preciso calibrar o medidor com uma cerâmica padrão, cujo coeficiente piezoelétrico d_{33} seja conhecido.

4.5. Coeficiente piroelétrico $p(T)$

O coeficiente piroelétrico é a relação entre a variação da polarização elétrica e a variação da temperatura. O coeficiente piroelétrico é determinado em função da corrente piroelétrica a partir da equação 4.2.

$$p(T) = \frac{dP}{dT} = \frac{d(Q/A)}{dT} = \frac{1}{A} \frac{dQ}{dT} = \frac{1}{A} \frac{dQ/dt}{dT/dt} = \frac{1}{A} \frac{I_p}{dT/dt} \quad [4.2]$$

Sendo P a polarização, A a área dos eletrodos, I_p a corrente piroelétrica e dT/dt a taxa de aquecimento.

A corrente piroelétrica I_p é obtida a partir da medida da corrente de despolarização termicamente estimulada (TSDC). Uma amostra previamente polarizada é aquecida a uma taxa constante, com eletrodos curto-circuitados, enquanto a corrente de despolarização é registrada. Esse método é denominado método direto (SAKAMOTO, 2002).

Na Figura 4.15(a), apresenta-se o corpo principal do sistema TSC (Toyo Seiki) de medida, no qual foi acoplado um registrador. O aquecimento da amostra é controlado por um controlador de temperatura.



(a)



(b)

Fig. 4.15: a) Local de fixação da amostra. b) Sistema de medição de corrente termicamente estimulada.

O coeficiente piroelétrico da amostra foi medido aquecendo-a a uma taxa constante com os eletrodos curto-circuitados. A corrente de curto-circuito foi monitorada com um eletrômetro Keithley modelo 610C.

4.6. Permissividade dielétrica (ϵ') e perda dielétrica (ϵ'')

Aplicando-se um campo elétrico a um dielétrico produz-se dois efeitos: polarização e condução. A polarização, como visto anteriormente, pode ser eletrônica, iônica, ou pela reorientação dos dipolos, dependendo da frequência do campo aplicado.

Partindo da definição de um capacitor, no qual não há nenhum meio entre suas placas metálicas, e sobre o qual é aplicado um campo elétrico E , tem-se a densidade de carga interfacial σ_0 dada pela equação 4.3 (KITTEL, 1996):

$$\sigma_0 = \epsilon_0 E \quad [4.3]$$

sendo ϵ_0 a permissividade dielétrica no vácuo.

Sendo o campo elétrico variável no tempo, a densidade de carga σ_0 acompanha o campo exatamente, pois não há inércia na resposta do vácuo. Porém, se o capacitor é preenchido por um meio material, uma densidade de carga σ_c , é acrescida pela polarização do meio, equação 4.4 (KITTEL, 1996):

$$\sigma_c = \sigma_0 + P = \epsilon_0(1 + \chi) E = \epsilon E \quad [4.4]$$

sendo ϵ a permissividade dielétrica e χ a susceptibilidade do meio.

Quando os dipolos elétricos não são capazes de acompanhar instantaneamente a oscilação do campo elétrico surge uma defasagem entre o campo e a reorientação dos dipolos, originando uma dissipação de energia.

O comportamento elétrico de um dielétrico pode ser analisado a partir de um circuito equivalente que consiste em um capacitor em paralelo com um resistor,

Figura 4.16 (a). O resistor representa a energia dissipada na reorientação dos dipolos e o capacitor representa a energia armazenada nas cargas. A capacitância, C , do dielétrico é dada pela equação 4.5:

$$C = \epsilon_r C_0 \quad [4.5]$$

sendo C_0 a capacitância equivalente no vácuo e ϵ_r a permissividade relativa ou constante dielétrica, determinada pela razão $\frac{\epsilon'}{\epsilon_0}$, sendo ϵ' a permissividade dielétrica do material.



Fig. 4.16: (a) Circuito equivalente representativo do material dielétrico. (b) Diagrama fasorial do circuito equivalente.

Pela Figura 4.16 (b) observa-se que quando um dielétrico está sujeito a um campo elétrico alternado, a corrente que o atravessa deveria estar avançada de $\pi/2$ em relação à tensão, mas pelo fato de existir uma queda ôhmica através da massa do isolante, haverá uma componente da corrente I_c que fica em fase com a tensão e o ângulo de diferença de fase será $(\pi/2 - \delta)$, sendo δ chamado ângulo de perdas. Este valor pode ir de poucos minutos, se o dielétrico for bom, até a alguns graus, se for de má qualidade (SCHIMIDT, 1979). A componente em fase I_p , da corrente elétrica indica uma componente real da permissividade relativa, esta componente é a permissividade dielétrica ϵ' . Observa-se, também, uma componente em quadratura apontando uma componente imaginária ϵ'' , da permissividade relativa, denominada perda dielétrica. Na equação 4.6 apresenta-se a permissividade em função de ϵ' e ϵ'' .

$$\epsilon = \epsilon' + i\epsilon'' \quad [4.6]$$

A partir da equação 4.6 pode-se obter um diagrama, representado na Figura 4.17, no qual destaca-se o ângulo δ , cuja tangente é denominada fator de perda dielétrica.

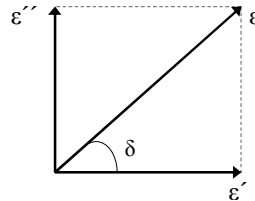


Fig. 4.17: Diagrama representando a permissividade dielétrica (ϵ') e perda dielétrica (ϵ'').

Medidas da permissividade dielétrica permitem observar a polarizabilidade do material, isto é, a tendência de alinhamento dos dipolos elétricos existentes no material, quando se aplica um campo elétrico, ou quando se aplica uma tensão mecânica, ou ainda, quando se submete o material a uma variação de temperatura.

Capítulo V

“Quando você puder medir aquilo de que está falando e exprimir isso em números, saberá algo sobre tal coisa. Enquanto você não puder exprimi-lo em números, seu conhecimento sobre o assunto será precário e insatisfatório. Pode ser o início do conhecimento, mas você terá avançado muito pouco, em seus pensamentos, em direção ao estágio de ciência.”

William Thompson (Lord Kelvin)

5. Resultados e discussão

5.1. Histerese ferroelétrica

Na Figura 5.1, apresenta-se o ciclo de histerese do compósito PTCa/PEEK, 60/40 vol.% para campos elétricos de 1,25; 5,0; 7,5 e 10MV/m. Os ciclos foram obtidos à temperatura ambiente e à frequência de 0,5Hz.

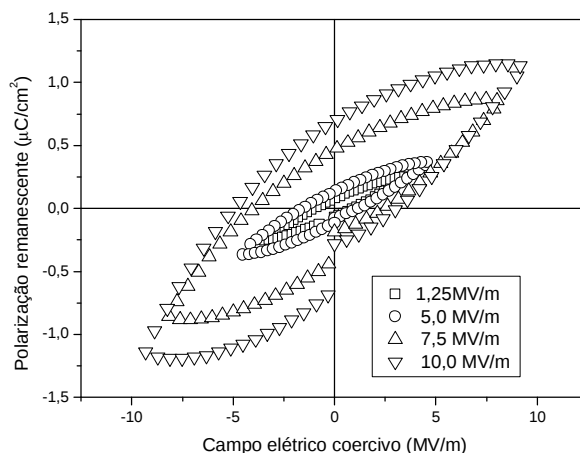


Fig. 5.1: Curva de histerese para uma amostra PTCa/PEEK (60/40). Frequência 0,5 Hz. Temperatura ambiente.

Para um campo elétrico de 10MV/m, maior campo aplicado (devido a espessura da amostra e as possibilidades do equipamento), a polarização remanescente foi igual a $0,68\mu\text{C}/\text{cm}^2$ para um campo coercivo de 3,11MV/m. Ressalta-se aqui que a fase polimérica é não ferroelétrica e que a polarização pode ser atribuída somente à cerâmica.

Nas Figuras 5.2 e 5.3 apresentam-se, de forma mais detalhada, o comportamento da polarização remanescente e do campo elétrico coercivo em função do campo elétrico aplicado. Nas medidas de histerese ferroelétrica realizadas neste trabalho, a tensão máxima fornecida pelo equipamento Radiant Precision Material Analyzer não foi suficiente para obtenção de um campo elétrico de saturação, devido a espessura da amostra.

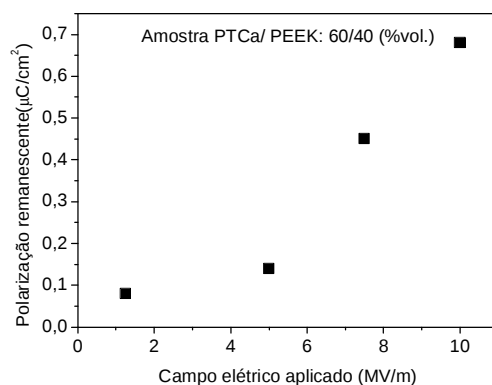


Fig. 5.2: Polarização remanescente em função do campo elétrico aplicado.

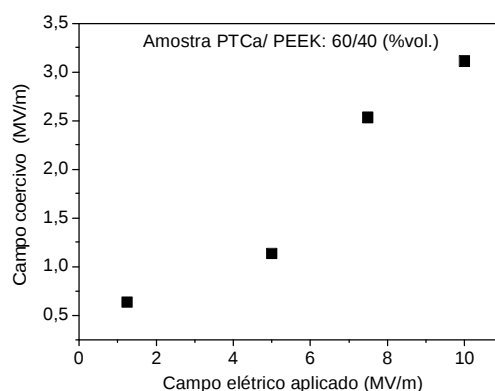


Fig. 5.3: Campo coercivo em função do campo elétrico aplicado .

Na Figura 5.4 apresenta-se o ciclo de histerese para amostras com 40, 50 e 60% de PTCa. O campo elétrico aplicado é de 10MV/m. Observa-se que a polarização remanescente é de $0,2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $0,39 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ e $0,68 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ e o campo coercivo de 4,46 MV/m, 3,59 MV/m e 3,11 MV/m para amostras com 40% vol., 50% vol e 60% vol. de cerâmica, respectivamente. A polarização está associada à concentração de cerâmica, pois o polímero PEEK não é ferroelétrico. Resultado semelhante foi obtido por Pardo em 1988, utilizando um compósito de PZT/resina epoxi, onde foi apresentado um estudo sobre a influência da conectividade na polarização remanescente (PARDO, 1988).

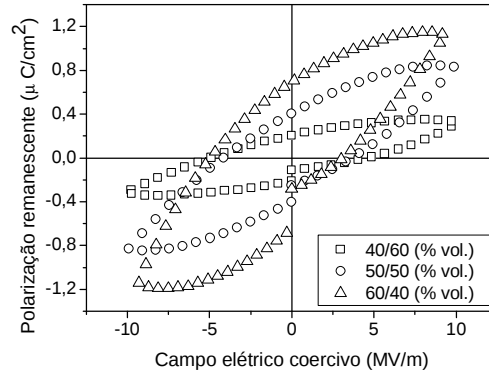


Fig. 5.4: Laço de histerese ferroelétrica para as três concentrações de cerâmica, para um campo aplicado de 10MV/m.

O comportamento do compósito, com conectividade 0-3, em função da frequência do campo elétrico oscilante aplicado, é de grande interesse científico, quando se busca eficiência na polarização (DIAS, 1994, DICKENS et al., 1992). O campo elétrico experimentado pelo compósito, chamado de campo elétrico local, E_{local} , depende da resistividade e da permissividade dos materiais que o compõem.

Para baixas frequências a intensidade do campo elétrico local está associada à resistividade, ρ , dos materiais que o compõem. A equação 5.1 apresenta a relação entre o campo elétrico local e a resistividade dos materiais.

$$E_{local} = \frac{\rho_c \cdot E_{aplicado}}{m\rho_c + (1-m)\rho_p} \quad [5.1]$$

sendo m a dimensão do modelo cúbico da cerâmica e o subscrito c e p refere-se a cerâmica e polímero respectivamente (WENGER, 1999). Para altas frequências o campo elétrico local depende da permissividade dos materiais. A equação 5.2 apresenta a relação entre o campo elétrico local e a permissividade dos materiais.

$$E_{local} = \frac{\epsilon_c \cdot E_{aplicado}}{m\epsilon_c + (1-m)\epsilon_p} \quad [5.2]$$

sendo m a dimensão do modelo cúbico da cerâmica e o subscrito c e p refere-se a cerâmica e polímero respectivamente (WENGER, 1999).

Na Figura 5.5 apresenta-se o comportamento do laço de histerese para uma amostra de PTCa/PEEK na concentração 60/40vol%, medida para frequências compreendidas entre 0,5 e 2,5Hz. Os resultados apresentados na Figura 5.5 podem ser observados com mais clareza nas Figuras 5.6 e 5.7.

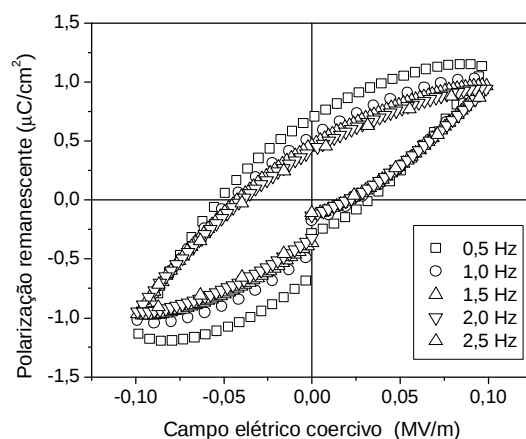


Fig. 5.5: Laço de histerese ferroelétrica em função da frequência para uma amostra de PTCa/PEEK (60/40). Campo aplicado de 10MV/m.

Na Figura 5.6 apresenta-se o comportamento da polarização em função da frequência, observa-se que a polarização decresce com o aumento da frequência, resultado semelhante foi apresentado por Dias em 1994, utilizando o compósito PTCa/P(VDF-TrFE) (DIAS, 1994). Em altas frequências o alinhamento dos domínios é reduzido e consequentemente a polarização remanescente é reduzida, pois o tempo requerido para o alinhamento dos dipolos é maior que o tempo de reversão do campo elétrico (DICKENS et al., 1992).

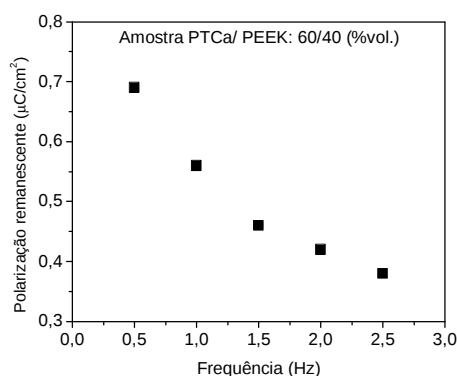


Fig. 5.6: Comportamento da polarização em função da frequência.

Na Figura 5.7, observa-se o decréscimo do campo elétrico local em função do aumento da frequência, isto ocorre devido à ineficiência da polarização com o aumento da frequência (DICKENS et al., 1992, WENGER, 1999).

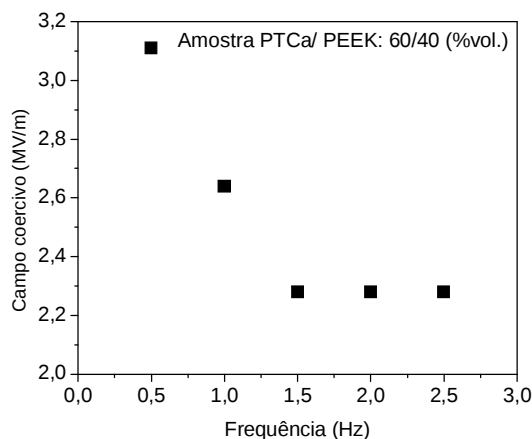


Fig. 5.7: Comportamento do campo coercivo em função da frequência.

5.2. Coeficiente piezoelétrico longitudinal (d_{33})

As medidas do coeficiente piezoelétrico longitudinal d_{33} foram realizadas em função da temperatura de polarização, tempo de polarização, campo de polarização e concentração de PTCa.

Na Figura 5.8, apresenta-se o comportamento da polarização do compósito em relação ao tempo de aplicação do campo elétrico. Foi medido o coeficiente piezoelétrico d_{33} para o compósito PTCa/PEEK nas três concentrações de cerâmica utilizadas neste trabalho, polarizado a 12 MV/m a 160 °C. Observa-se que após 60 minutos não houve variação significativa na atividade piezoelétrica, indicando que neste período foi atingido a máxima eficiência do campo aplicado.

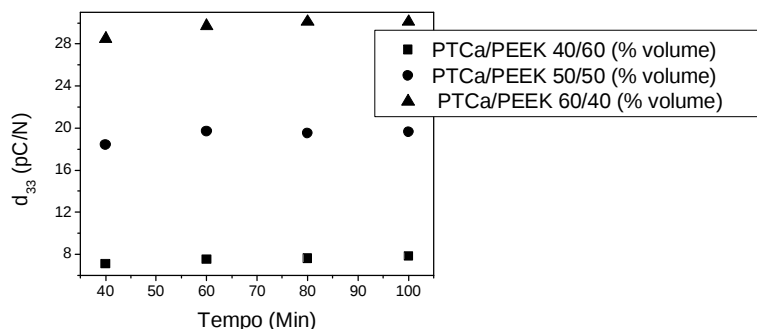


Fig. 5.8: Comportamento do coeficiente piezoelétrico em relação ao tempo de polarização para um campo de polarização de 12 MV/m.

Outro fator importante no processo de polarização é o campo elétrico aplicado. Apresenta-se na Figura 5.9 o comportamento do coeficiente piezoelétrico d_{33} para campos de até 12 MV/m. A intensidade do campo elétrico está limitada pela ruptura dielétrica do compósito. A presença das partículas de cerâmica diminui consideravelmente a rigidez do material, em relação ao polímero puro, que suporta campos da ordem de 60 MV/m.

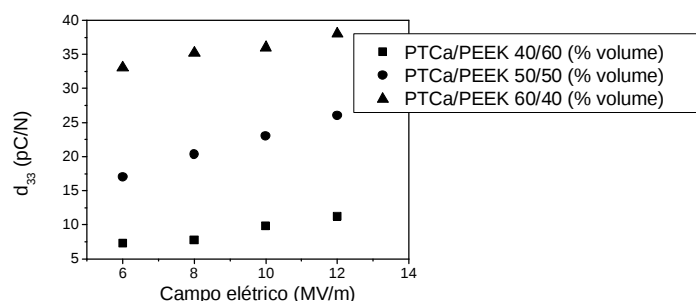


Fig. 5.9: Comportamento do coeficiente piezoelétrico em relação ao campo elétrico de polarização.

Na Figura 5.10 apresenta-se o comportamento da atividade piezoelétrica em relação à variação da temperatura de polarização. O coeficiente piezoelétrico d_{33} foi medido para as três concentrações de cerâmica utilizadas neste trabalho a um campo elétrico aplicado, por 1 hora, de 12 MV/m. Verifica-se que à medida que a temperatura de polarização aumenta há um acréscimo na atividade piezoelétrica, pois há uma maior mobilidade dos dipolos. Devido às aplicações

sugeridas para o sensor nesse trabalho a amostra foi polarizada até a temperatura de 160 °C.

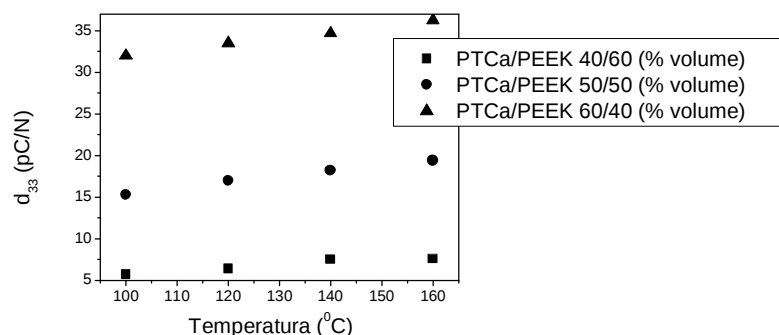


Fig. 5.10: Comportamento do coeficiente piezoelétrico em relação à temperatura, para um campo de polarização de 12 MV/m e tempo de polarização de 1h.

A partir do comportamento do coeficiente piezoelétrico em relação à temperatura, tempo de polarização e campo aplicado, apresentado nas Figuras 5.8, 5.9 e 5.10, estabeleceu-se que as amostras a serem utilizadas nos experimentos de detecção fototérmica, serão polarizadas com campo elétrico de 10MV/m, durante 1h a uma temperatura de 160°C. O campo elétrico foi definido a 10MV/m porque a 12 MV/m a ocorrência de ruptura da amostra foi elevada.

5.3. Coeficiente piroelétrico

A determinação do coeficiente piroelétrico foi realizada pelo método direto, no qual a amostra foi aquecida a uma razão constante de 1 °C/min. Os eletrodos foram curto-circuitados e a corrente de despolarização foi monitorada por um eletrômetro Keithley modelo 610C e registrada por meio de um sistema automatizado.

As correntes de despolarização termicamente estimulada, que são irreversíveis são apresentadas na Figura 5.11. As medidas foram realizadas utilizando uma amostra, com 60% de cerâmica, polarizada a uma temperatura de 160 °C e submetida a um campo elétrico de 10 MV/m por 1 hora.

A primeira medida forneceu uma corrente elétrica irreversível, que contém contribuição de cargas injetadas durante a polarização. Após a realização de cada medida a amostra foi resfriada, utilizando-se nitrogênio líquido, até a temperatura de 0 °C. A corrente elétrica foi reduzida nas medidas subsequentes, até que não se observou mudança apreciável em seu valor, neste instante a corrente piroelétrica foi estabelecida.

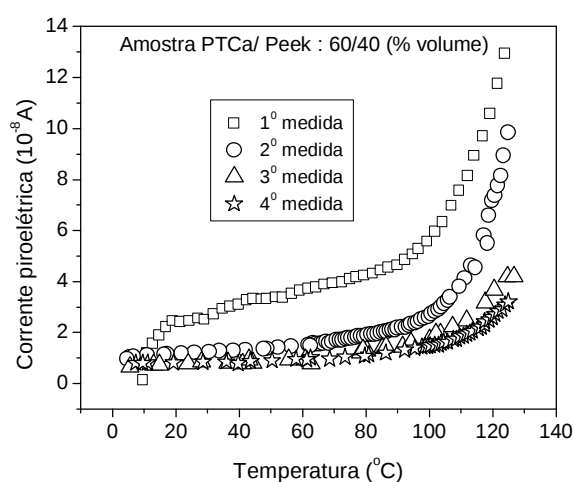


Fig. 5.11: Corrente elétrica de despolarização em função da temperatura.

Na Figura 5.12 apresenta-se o comportamento da corrente piroelétrica em função da concentração de cerâmica. A medida da corrente piroelétrica foi realizada para as três concentrações de cerâmica em estudo. Sendo a atividade piroelétrica proporcional à corrente piroelétrica, equação 4.2, verifica-se na Figura 5.12 que a atividade piroelétrica é maior quanto maior o conteúdo de PTCa, atestando que a matriz polimérica é uma fase não piroelétrica.

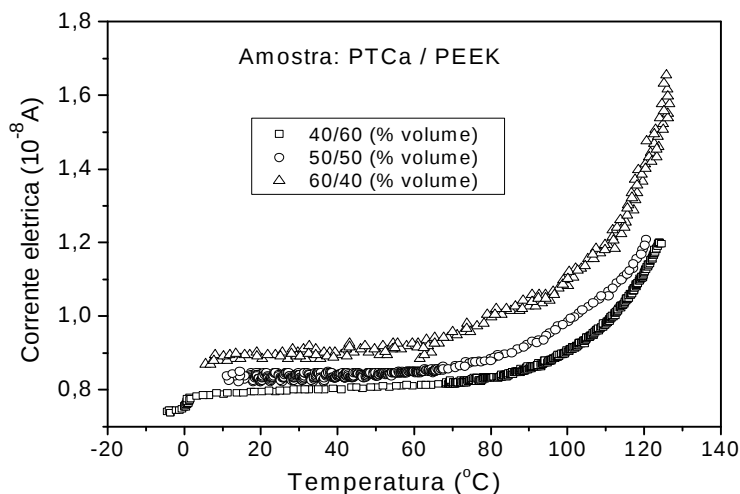


Fig. 5.12: Corrente piroelétrica em função da concentração de cerâmica.

Na Figura 5.13 apresenta-se o comportamento da atividade piroelétrica em função da temperatura para uma amostra com 60% de cerâmica em volume. Para efeito de comparação, o valor do coeficiente piroelétrico para uma temperatura de 70 °C é $3 \times 10^{-5} \text{ C/m}^2\text{°C}$ e usando a constante dielétrica na mesma temperatura pode-se determinar a figura de mérito piroelétrica. Como já foi abordado no capítulo 3 a figura de mérito piroelétrica FOM_p é um dos parâmetros mais importantes na avaliação do material como sensor, pois está diretamente relacionada a responsividade de tensão (DIETZE, 2007). De acordo com a equação 3.39, a figura de mérito piroelétrica FOM_p é inversamente proporcional a permissividade dielétrica do material.

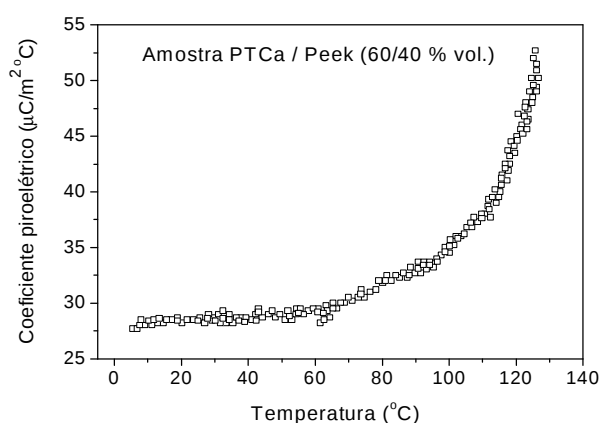


Fig. 5.13: Coeficiente piroelétrico em função da temperatura. Amostra polarizada a 160 °C com um campo elétrico de 10MV/m.

5.4. Permissividade dielétrica (ϵ') e perda dielétrica (ϵ'')

Medidas de permissividade dielétrica possibilitam observar a polarizabilidade do material, isto é, a tendência de alinhamento dos dipolos elétricos existentes no material, ao serem submetidos a um campo elétrico, ou quando se aplica uma tensão mecânica, ou ainda, quando se varia a temperatura do material.

Na Figura 5.14 apresenta-se o comportamento da permissividade ϵ' para os compósitos com concentrações diferentes de cerâmica PTCa em função da frequência, na temperatura ambiente. A permissividade dielétrica aumenta à medida que a concentração de PTCa aumenta, uma vez que a cerâmica tem uma elevada permissividade dielétrica, em torno de 230, em relação ao polímero, 3, medidas a 1kHz.

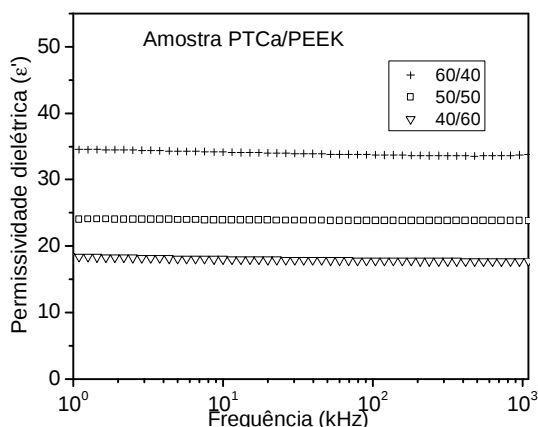


Fig. 5.14: Permissividade dielétrica em função da frequência para diferentes conteúdos de PTCa. Temperatura ambiente.

Na Figura 5.15 apresenta-se o comportamento da permissividade dielétrica em função da frequência para temperaturas diferentes. Observa-se que com o aumento da temperatura a permissividade aumenta, indicando um aumento na mobilidade das cadeias poliméricas. Observa-se também que não há mudança significativa na permissividade dielétrica com a variação da frequência entre 1 kHz e 10³ kHz.

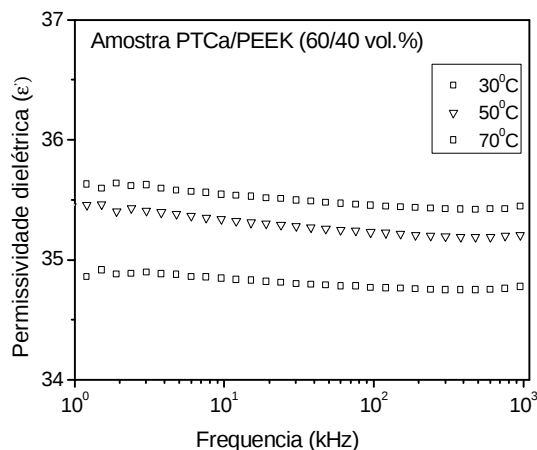


Fig. 5.15: Permissividade dielétrica em função da frequência para diferentes temperaturas .

O aumento da permissividade dielétrica do compósito com a temperatura torna a polarização mais eficaz, fato esse observado por Wong e colaboradores (2003). A eficácia da polarização está associada ao campo elétrico local, que depende da constante dielétrica da cerâmica e do polímero conforme pode ser verificado na equação 5.2.

Na Figura 5.16, apresenta-se a perda dielétrica em função da frequência para as três concentrações de cerâmica. Observa-se que com o aumento da concentração de cerâmica há a elevação da permissividade dielétrica. Isso ocorre devido a fase cerâmica possuir maior constante dielétrica.

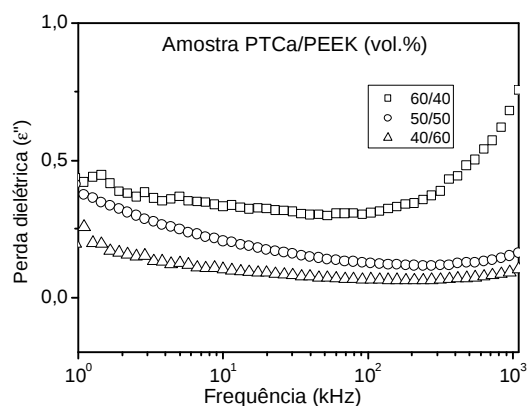


Fig. 5.16: Perda dielétrica em função da frequência para diferentes conteúdos de PTCa. Temperatura de 30 °C.

Determinado o coeficiente piroelétrico e a constante dielétrica pode-se efetuar um estudo comparativo do compósito proposto neste trabalho e de outros materiais. Na Tabela 5.1 apresenta-se alguns materiais e suas respectivas constantes dielétrica, coeficiente piroelétrico e a figura de mérito piroelétrica. A comparação indica que embora tenha um coeficiente piroelétrico menor, o compósito PTCa/PEEK apresenta uma figura de mérito maior que do compósito PZT/PVDF (50% vol.) e da cerâmica PZT, que são materiais amplamente utilizados.

Tabela 5.1 : Alguns parâmetros para compósitos estudados e da bibliografia.

MATERIAL	ϵ (1kHz)	p ($\mu\text{C}/\text{m}^2 \text{ K}$)	$\text{FOM}_p = p/\epsilon$ ($\mu\text{C}/\text{m}^2 \text{ K}$)
PTCa / PEEK (60% vol.)	34,7	30	0,86
PZT ^(a)	1700	420	0,25
BST/PLT (50% Pb) ^(b)	499	335	0,67
PVDF	6,9	20	2,9
PZT / PVDF (50% vol.) ^(a)	90	10	0,11

(a) (Das-Gupta, 1999), (b) (Wu, 2006)

5.5. Aplicações do compósito PTCa/PEEK

Após a confecção e caracterização do compósito PTCa/PEEK, apresenta-se a aplicação do mesmo, como sensor de radiação em três situações. Inicialmente o compósito foi testado como sensor em um dispositivo detector de incêndio, após isso o compósito foi submetido à radiação na faixa do infravermelho próximo e finalmente verificou-se a possibilidade de utilização do compósito como detector de raios-X na faixa de ortovoltagem.

5.5.1. Aplicação como sensor de incêndio

Em 1997, Kagesawa e colaboradores, confeccionaram um circuito eletrônico objetivando verificar a possibilidade de utilização de um compósito obtido a partir da mistura da cerâmica ferroelétrica titanato zirconato de chumbo (PZT) imersa em uma matriz polimérica constituída de poliuretana extraída de óleo vegetal (PU). Os resultados obtidos foram satisfatórios, o sensor respondeu muito bem na faixa de temperatura entre 50 °C a 100 °C .

Utilizando-se o mesmo sistema confeccionado por Kagesawa, agora utilizando como sensor o compósito PTCa/PEEK, analisou-se a possibilidade de utilização do mesmo como sensor de incêndio.

O dispositivo de alarme contra incêndio foi construído em uma caixa de alumínio de 5cm de comprimento, 3,5cm de largura e 7,2cm de profundidade, como apresentado na Figura 5.17.

Ao ser submetido a uma variação de temperatura tem-se uma corrente termicamente estimulada, que é controlada por um potenciômetro, para que não ocorra o disparo inesperado do sensor. Através do reostato o sensor foi calibrado para disparar no momento em que a corrente atingisse 65 mA.



Fig. 5.17: (a) vista frontal e (b) vista lateral. Dispositivo de alarme contra incêndio.

Na Figura 5.18 apresenta-se o esquema do circuito elétrico do dispositivo de alarme contra incêndio. O alarme atua quando o sinal de entrada é de

99mV. Um potenciômetro de $10k\Omega$ é utilizado para ajustar a sensibilidade do sensor. Uma janela de vidro protege o compósito. As duas baterias são necessárias, pois a tensão, de entrada deve ser +9V e -9V.

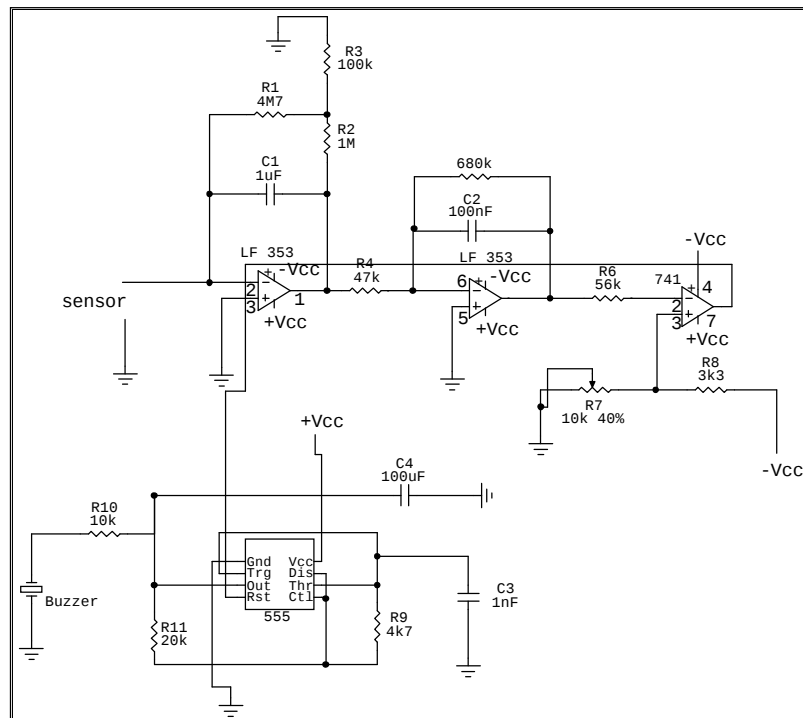


Fig. 5.18: Esquema do circuito elétrico do sensor de incêndio.

Os resultados obtidos nesse ensaio foram satisfatórios e comprovaram a eficiência do sensor, para operar em temperaturas entre 50 °C e 100 °C.

5.5.2. Aplicação como sensor fotopiroelétrico

A utilização de materiais ferroelétricos como sensor fotopiroelétrico é realizada há muitos anos (COOPER, 1962, LIU, 1978, PUTLEY, 1981, SAKAMOTO, 1999).

Em 1999, Sakamoto e seus colaboradores avaliaram a possibilidade de utilização de um compósito obtido a partir da mistura da cerâmica ferroelétrica titanato zirconato de chumbo (PZT) imersa em uma matriz polimérica constituída de poliuretana extraída de óleo vegetal (PU) como sensor fotopiroelétrico. Os resultados obtidos foram

satisfatórios, mas a busca por materiais com melhor desempenho ainda é um desafio (SAKAMOTO, 1999).

Nesta seção, buscando avaliar o comportamento do compósito PTCa/PEEK como sensor fotopiroelétrico realiza-se, para amostras com diferentes concentrações de material cerâmico, medidas de responsividade em função da frequência, sinal de saída em função da frequência e sinal de saída em função da radiação incidente.

Na Figura 5.19 apresenta-se o esquema do arranjo experimental típico utilizado para as medidas propostas. Nesse arranjo o detector é iluminado por uma fonte de luz de elevada potência cuja radiação é modulada por retícula rotatória (*chopper*). O sinal produzido pelo dispositivo é medido com um amplificador síncrono (*lock-in*).

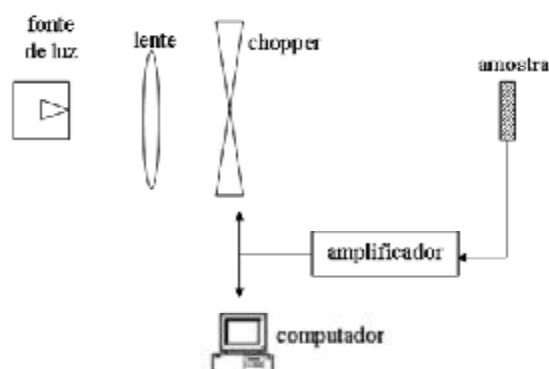


Fig. 5.19: Diagrama da montagem para medidas de responsividade de tensão e sinal de saída.

Nas Figuras 5.20(a) e 5.20(b) apresentam-se a câmara piroelétrica utilizada na realização das medidas. O esquema detalhado da câmara piroelétrica está representado na Figura 3.31. A face frontal da amostra é enegrecida, para otimizar a absorção da radiação.



(a)



(b)

Fig. 5.20 (a) vista lateral e (b) vista frontal: Câmara piroelétrica utilizada na aquisição dos dados.

Na Figura 5.21 apresenta-se o aparato experimental utilizado para a realização das medidas de responsividade de tensão e sinal de saída. O sistema utilizado está lotado na unidade da Embrapa - Instrumentação Agropecuária em São Carlos.



Fig. 5.21: Aparato utilização para a obtenção

A câmara piroelétrica, apresentada na Figura 5.20, contendo o sensor piroelétrico, foi fixada no local indicado na Figura 5.21. A radiação foi emitida pela fonte de luz e modulada através de uma retícula rotatória (*chopper*). O sinal de saída do sensor foi digitalizado e armazenado em um computador.

Na Figura 5.22, apresenta-se a responsividade de tensão em função da frequência. Observa-se que a responsividade decai com aumento da frequência, situação prevista na equação 5.4 (SAKAMOTO, 1999) e representada também na Figura 5.23, onde observa-se que a responsividade é inversamente proporcional à frequência. O sinal de saída é mais expressivo para a amostra com maior concentração de cerâmica. Isso se deve ao maior coeficiente piroelétrico da amostra com maior concentração de cerâmica. A equação 5.4 apresenta, também, a relação entre a responsividade de tensão e a figura de mérito piroelétrico, daí a importância dessa grandeza na avaliação do desempenho do sensor piroelétrico (DIETZE, 2007).

$$R_v = \frac{V_o}{I_\omega} = \frac{p(T) \eta}{c \epsilon_o \epsilon_r A \omega} = \frac{\eta}{c A \omega} FOM_p \quad [5.4]$$

sendo V_o a tensão de saída, I_ω a potência de entrada, η a fração absorvida da radiação incidente, $p(T)$ o coeficiente piroelétrico e c o calor específico, ϵ_r permissividade relativa do material e ω frequência angular da radiação incidente.

Na Figura 5.22 observa-se que a amostra contendo 60% de cerâmica apresenta um comportamento não linear para radiação modulada com frequências acima de 300Hz. O mesmo comportamento pode ser verificado na Figura 5.24, onde se observa que, mesmo aumentando a intensidade da radiação incidente o sinal de tensão obtido, a partir do sensor, não sofre alteração significativa para frequências superiores a 300Hz. Resultado semelhante foi verificado por Sakamoto e Melo em 1999, utilizando o compósito PU/PZT como sensor piroelétrico.

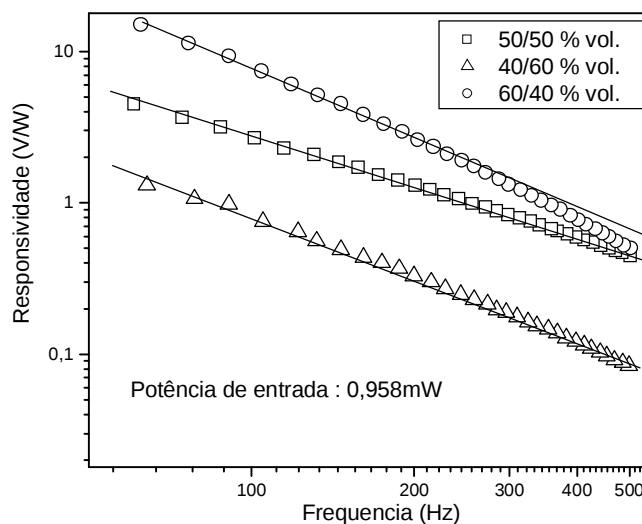


Fig. 5.22: Comportamento da responsividade em função da frequência para amostras com concentrações diferentes de cerâmica.

Da Figura 5.23 verifica-se que para potência incidente superior a 60 mW o sensor não apresenta variação significativa do sinal de saída, o que pode ser observado também na Figura 5.24.

Ao ser submetido à radiação incidente modulada, a temperatura do elemento piroelétrico oscila na mesma frequência. A atividade piroelétrica está associada à taxa de variação da temperatura. A polarização está associada às cargas elétricas superficiais que se alojam na superfície do material piroelétrico. Ao aumentar a potência da radiação incidente o número de cargas livres que se deslocam para a superfície aumenta, até que não haja mais cargas livres para se deslocar, nesse momento diz-se que o sensor está saturado, ou seja, não responde ao aumento da radiação incidente (DIAS, 1994).

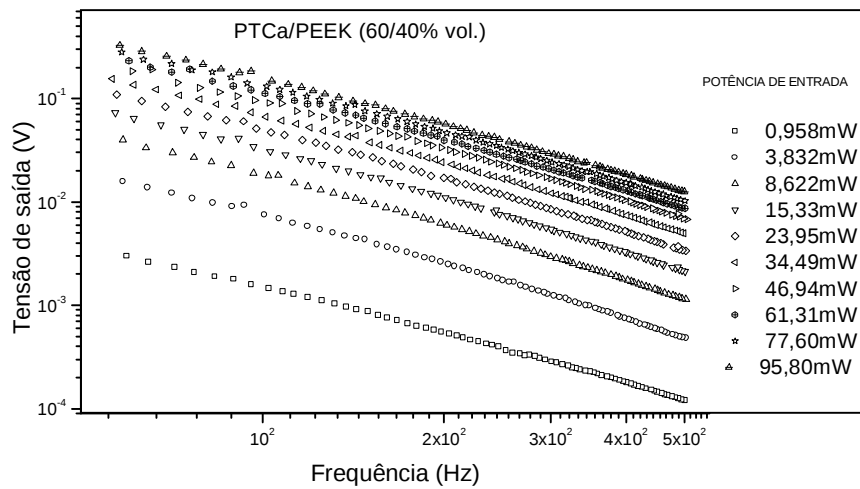


Fig. 5.23: Tensão de saída em função da frequência para potências de entrada diferentes.

Na Figura 5.24 apresenta-se a tensão de saída em função potência da radiação incidente. A potência da radiação incidente foi determinada pela expressão 5.5.

$$I_{\omega} = I_0 A \quad [5.5]$$

sendo $I_0 = 0,958\text{mW}$ e A é a área do sensor atingida pela radiação incidente.

Observa-se na Figura 5.24, que a medida que a potência de entrada aumenta a tensão de saída também aumenta. Observa-se ainda uma leve curvatura para potência de entrada acima de $0,06\text{ W}$, indicando a saturação do sensor, situação, também, verificada na Figura 5.23.

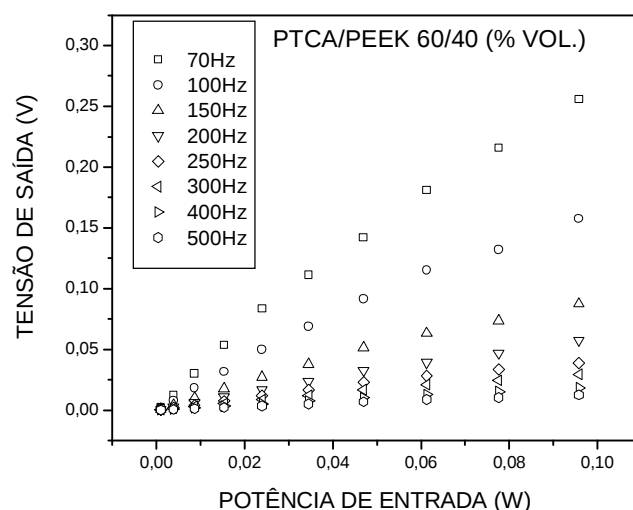


Fig. 5.24: Tensão de saída em função da potência de entrada para várias frequências de radiação.

Para controlar a radiação incidente foi utilizada uma lâmina com furos de 1 a 10mm de diâmetro. A lâmina foi justaposta entre a câmara piroelétrica e a fonte de radiação, como observa-se na Figura 5.25.

Lâmina metálica
utilizada para
controlar a radiação
incidente



Fig. 5.25: Lâmina com orifícios utilizada para controlar a potência da radiação incidente.

Os resultados obtidos revelaram que o compósito PTCa/PEEK é sensível a radiação infravermelha e apresenta comportamento satisfatório para radiação incidente até a potência de entrada de 60mW e frequência de oscilação inferior a 300Hz.

5.5.3. Aplicação como sensor de radiação X na faixa de ortovoltagem

A radiação X, que é ionizante, não pode ser medida diretamente, a detecção é realizada pelo resultado da interação da radiação com um meio sensível, ou seja, um detector.

Em 2006, Pontes e seus colaboradores confeccionaram uma câmara piroelétrica conectada a um circuito eletrônico, com o objetivo de utilizar sensores piroelétricos como sensor de raios X na faixa de ortovoltagem (vide Figura 5.26). Pontes utilizou como sensor piroelétrico Metaniobato de Chumbo, Titanato de Chumbo Modificado (PZ34), Zirconato Titanato de Chumbo com 1% de Nióbio (PZT Nb), Zirconato Titanato de Chumbo com ferro (PZT Fe), Niobato de Lítio e compósito com 60% de PZ34 e 40% PEEK (poliéter éter cetona). Os resultados obtidos revelaram que a energia não foi plenamente absorvida o que levou a uma resposta não linear (PONTES, 2006).

Sakamoto e colaboradores, em 2007, apresentaram um trabalho utilizando a câmara piroelétrica desenvolvida por Pontes, apresentada na Figura 5.26, objetivando estudar o comportamento de compósitos ferroelétricos como sensor de raios X. O compósito utilizado trata-se da cerâmica titanato de chumbo modificada (PZ_{34}) na concentração de 60% (vol.) imersa em uma matriz polimérica de PEEK (poliéter éter cetona).



Fig. 5.26: Câmara piroelétrica (PONTES, 2006).

O equipamento de raios X utilizado nas medidas, representado na Figura 5.27, pertence ao Hospital Universitário da UFMS (Universidade Federal do Mato Grosso do Sul) situado em Campo Grande. O equipamento Siemens Stabilipan II opera na faixa de ortovoltagem com corrente de 20 mA, nas tensões do tubo de 80, 120, 180 e 200 kVp, corrente de 15 mA na tensão de 250 kVp, e de 12 mA na tensão de 300 kVp, com energia efetiva dos fótons entre 29,9 e 178,2 keV.



Fig. 5.27: Equipamento de Ortovoltagem Siemens Stabilipan II.

Nesta seção apresenta-se o comportamento do compósito PTCa/PEEK quando submetido a radiação na faixa de ortovoltagem, que é a faixa de radiação utilizada em tratamentos médicos. As amostras utilizadas possuem eletrodos de ouro com diâmetro de 1cm e espessura entre 100 e 300 μ m. Três amostras, polarizadas com campo elétrico de 10MV/m por uma hora, com concentrações diferentes de cerâmica (40%, 50% e 60% em volume) foram utilizadas.

Inicialmente fizeram-se as medidas de absorção e sinal de saída em função da energia incidente para amostras com concentrações diferentes de cerâmica, objetivando verificar a taxa de absorção e o sinal de saída em relação à concentração de cerâmica. Posteriormente fez-se a análise de absorção e sinal de saída para amostras com mesma concentração de cerâmica e com espessuras diferentes, buscando verificar a

influência da espessura nas duas situações. O aparelho de raios X utilizado é o mesmo apresentado na Figura 5.27, a câmara de ionização utilizada como referência trata-se de uma câmara Radcal Corporation Modelo 2026C, representada na Figura 5.28.



Fig. 5.28: Câmara de Ionização Radcal Corporation Modelo 2026C.

Para medir o percentual de energia absorvida pelos sensores piroelétricos efetuaram-se medições utilizando-se a câmara de ionização apresentada na Figura 5.28 e uma chapa de chumbo de 10 x 5 mm, espessura de 7 mm e com um orifício de diâmetro de 7mm, onde foi posicionado o sensor para realização das medidas. Inicialmente mediu-se a exposição sem a presença do sensor, ou seja, com o orifício aberto. Nesta fase o tempo de exposição foi de 1 (um) minuto, posicionou-se a chapa de chumbo a 50cm de tubo (especificação para tratamento de câncer de pele) e foram realizadas medidas para as tensões no tubo de 120, 180, 200, 250 e 300 kV. Para cada tensão aplicada utiliza-se um filtro adicional objetivando homogeneizar o feixe. A utilização de filtros adicionais reduz consideravelmente a intensidade do feixe. Na Tabela 5.2 apresenta-se as tensões no tubo e os respectivos filtros utilizados nesse trabalho.

Tab. 5.2: Tensão no tubo e e respectivos filtros de homogeneização.

Tensão no tubo (kV)	120	180	200	250	300
Filtro	4mm Al	0,2mm Cu	0,5mm Cu	1mm Cu	ThIII

ThIII : Tório III, liga metálica constituída de cobre, alumínio e estanho.

Na Figura 5.29 apresenta-se esquematicamente o aparato utilizado para medir a intensidade da radiação ionizante adotada como referência.

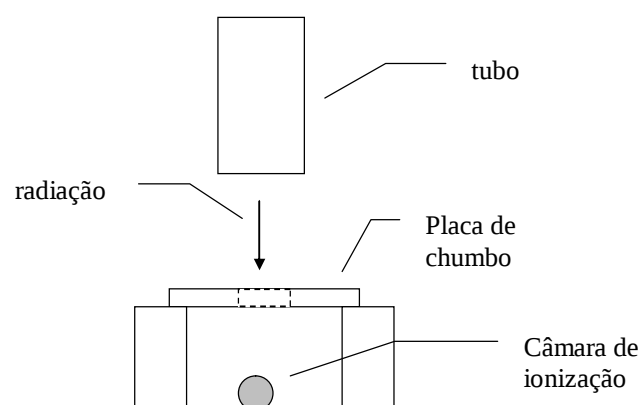


Fig. 5.29: Esquema utilizado para medidas de absorção de energia sem o sensor piroelétrico.

A seguir foram realizadas medições, utilizando o mesmo procedimento experimental descrito, mas com o orifício da chapa totalmente obstruído pelo sensor piroelétrico como representado na Figura 5.30.

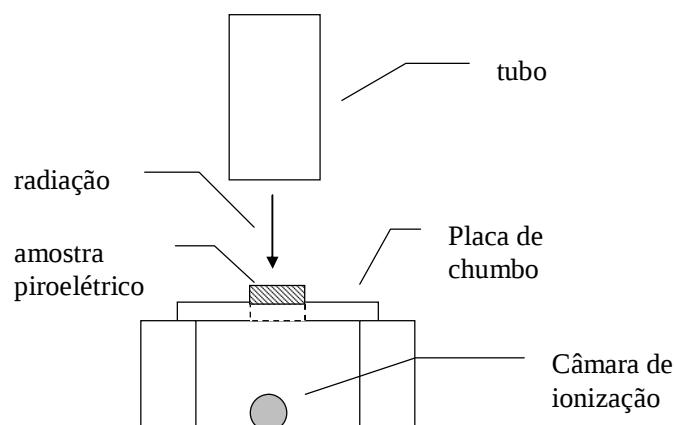


Fig. 5.30: Aparato utilizado para medidas de absorção de energia com sensor piroelétrico.

Na Figura 5.31 apresenta-se a câmara piroelétrica posicionada diante do aparelho de raios X utilizado na obtenção das medidas. A câmara foi posicionada a 50 cm do tubo.



Fig. 5.31: Câmara piroelétrica posicionada diante do aparelho de raios X.

Na Tabela 5.3 apresenta-se os valores da energia efetiva dos fótons, taxa de exposição e a taxa de fluência.

Tabela 5.3 - Energia dos fótons, exposição e fluência de energia.

Tensão do Tubo (kV)	Energia dos Fótons (keV)	Taxa de Exposição (C/kg/min)	Taxa de fluência (W/m ²)
120	34,69	$116,62 \times 10^{-4}$	6,30
180	67,13	$212,85 \times 10^{-4}$	6,99
200	83,67	$165,38 \times 10^{-4}$	10,95
250	118,68	$172,34 \times 10^{-4}$	26,10
300	178,19	$85,40 \times 10^{-4}$	37,19

Na Tabela 5.4 apresenta-se o percentual de energia absorvida e o sinal de saída para amostras com concentrações de 40, 50 e 60 % de cerâmica, em função da tensão do tubo. Para cada amostra foram realizadas dez medidas, os valores apresentados na tabela são a média aritmética dos valores obtidos.

Tab. 5.4: Percentual de Radiação absorvida e tensão de saída para amostras com concentrações diferentes de cerâmica em função da tensão do tubo.

Tensão do tubo (kVp)										
Amostra (% vol.)	120		180		200		250		300	
	Tensão saída (V)	Percentual absorvido (%)	Tensão saída (V)	Percentual absorvido (%)	Tensão saída (V)	Percentual absorvido (%)	Tensão saída (V)	Percentual absorvido (%)	Tensão saída (V)	Percentual absorvido (%)
40/60	1,98	30,32	1,64	19,34	1,5	10,56	1,14	7,00	0,73	4,04
50/50	2,1	42,12	1,72	27,75	1,65	17,56	1,2	12,22	0,78	7,02
60/40	2,2	48,97	1,76	33,87	1,68	22,95	1,22	15,88	0,79	7,65

Na Figura 5.32 apresenta-se o percentual de energia absorvida em função da energia incidente. Nela pode-se observar que na faixa de tensão do tubo entre 180kV (67,13 keV) e 200kV (83,67 keV) há uma maior absorção, esse fenômeno está relacionado com as seções de choque. Os fótons podem interagir com a matéria, por meio do efeito fotoelétrico, produção de pares, espalhamento Thomson e espalhamento Compton. Os dois primeiros absorvem completamente os fótons, enquanto os dois últimos apenas os espalham. A absorção de fótons, pelo efeito fotoelétrico está associada à seção de choque fotoelétrico.

A seção de choque, cujo valor depende tanto da energia do fóton quanto do tipo de material que ele interage, mede o quanto os átomos do material são efetivos na absorção de fótons pelo efeito fotoelétrico. A seção de choque é uma forma de expressar numericamente a probabilidade de que um certo tipo de átomo faça com que um fóton, de dada energia sofra um determinado processo (EISBERG, 1979).

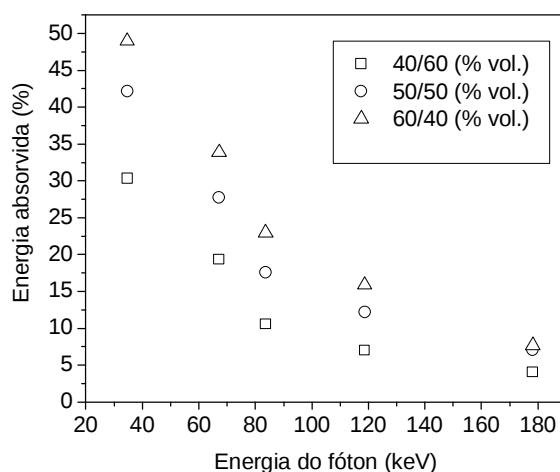


Fig. 5.32: Percentual de energia absorvida em função da energia do fóton pela amostra PTCa/PEEK.

Na faixa de energia utilizada nesse trabalho, predomina o efeito fotoelétrico. O fóton interage com um átomo do material alvo arrancando um elétron das camadas mais internas (K, L e M), para que a interação ocorra é necessária que a energia incidente seja igual ou superior à energia de ligação do elétron. Nesse caso a absorção é máxima. Na região entre camadas ocorre um decaimento acentuado na absorção, pois o efeito fotoelétrico entre camadas torna-se impossível (EISBERG, 1979, CULLITY, 1978)

Na Figura 5.33 apresenta-se a intensidade do sinal de saída gerado pelo sensor piroelétrico em função da taxa de fluência de energia incidente, considerando as três concentrações diferentes de cerâmica. Observa-se que a amostra 60/40 (% vol.) apresenta um sinal de saída ligeiramente maior que as demais amostras, isso deve-se a maior concentração de cerâmica, que possui as propriedades piroelétricas. Observa-se ainda que o sinal de saída diminui, isso ocorre devido ao decaimento da taxa de absorção.

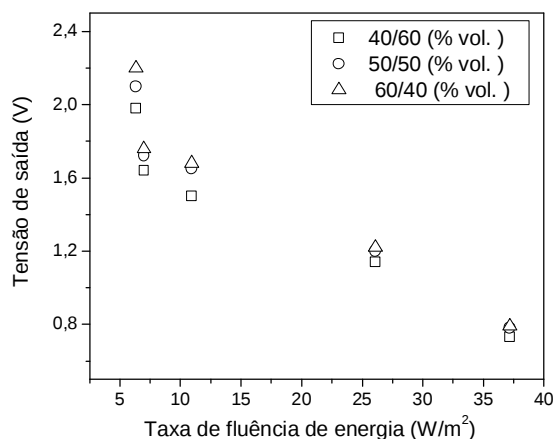


Fig. 5.33: Tensão de saída em função da taxa de fluência de energia.

Objetivando observar a influência da espessura da amostra na taxa de absorção e sinal de saída realizaram-se medidas com três amostras de espessura 260, 320 e 360 μ m com concentração de 50% de cerâmica em volume. Na Figura 5.34 apresenta-se a taxa de absorção em função da tensão no tubo, observa-se que a taxa de absorção tem um acréscimo, com o aumento da espessura.

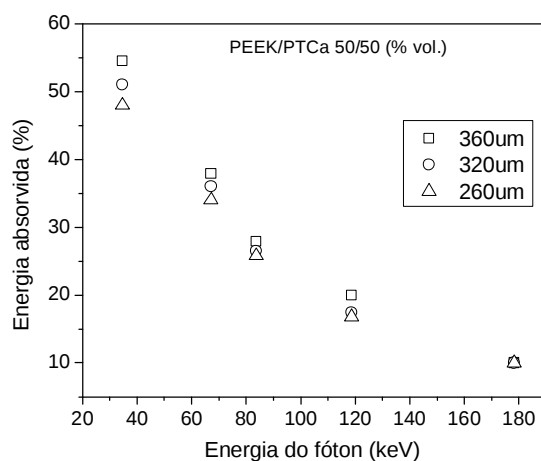


Fig. 5.34: Percentual de energia absorvida em função da tensão no tubo.

Na Figura 5.35 apresenta-se o sinal de saída em função da taxa de fluência da radiação incidente. Observa-se, como na Figura 5.33, um decaimento do sinal à medida que se aumenta a energia incidente.

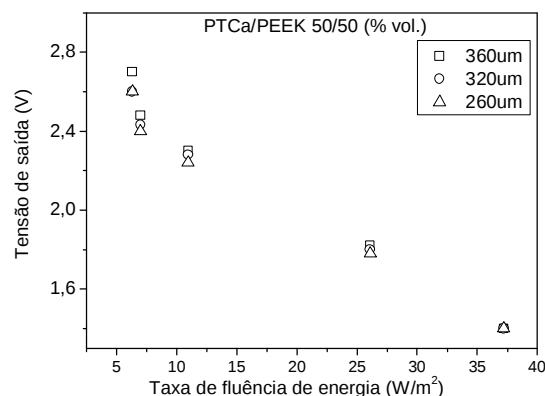


Fig. 5.35: Tensão de saída em função da taxa de fluência.

Após irradiar as amostras com raios X, com tensões entre 120 e 300 kV, foi medido novamente o coeficiente piezoelétrico para observar se houve degradação do sensor. Na Tabela 5.5 apresenta-se os resultados obtidos para as três concentrações de cerâmica utilizadas na fabricação do compósito. Os resultados apresentados na Tabela 5.5 foram obtidos a partir da média aritmética de dez medidas.

Tab. 5.5: Valor médio do coeficiente piezoelétrico (d_{33}) antes e depois de submeter o sensor a radiação.

Amostras	d_{33} (antes)	d_{33} (depois)
% vol de cerâmica	pC/N	pC/N
40/60	7,7	7,5
50/50	19,4	19,2
60/40	36,4	36,2

Comparando-se os resultados obtidos antes e após a irradiação, pode-se constatar que não houve variação significativa do coeficiente piezoelétrico (d_{33}) para as três amostras utilizadas. Resultado semelhante foi encontrado experimentalmente por Brassalotti e colaboradores. Brassalotti verificou que não houve modificação nos valores do coeficiente piezoelétrico (d_{33}) de vários tipos de sensores

piroelétricos, após os mesmos terem sido submetidos à radiação na faixa de mamografia (BRASSALOTTI; CARVALHO, 2003, CARVALHO et al., 2004).

Capítulo VI

“Nunca me preocupo com a beleza quando estou tentando resolver um problema. Penso apenas em como solucionar o problema. No entanto, quando termino, se a solução encontrada não for bela, então tenho certeza de que não é a solução correta..”

Richard Buckminster Fuller

6. Conclusões

Um novo compósito piezo e piroelétrico foi preparado na forma de filme, utilizando-se como matriz o polímero poliéter éter cetona (PEEK). O compósito, com conectividade 0-3, apresenta resistência, flexibilidade e atividade piezoelétrica e piroelétrica que permitem sua utilização como sensor.

Amostras com diferentes concentrações de cerâmica foram confeccionadas e polarizadas. Inicialmente foi observado o comportamento da atividade piezoelétrica em função da temperatura de polarização, do campo aplicado e do tempo

de polarização. Além disso, foi obtida a curva de histerese ferroelétrica objetivando determinar o campo coercivo e a polarização remanescente. Como previsto pela literatura a amostra com maior concentração de cerâmica apresentou maior polarização remanescente para um mesmo campo aplicado.

Após a análise piezoelétrica a amostra foi caracterizada em relação a sua atividade piroelétrica. O coeficiente piroelétrico foi determinado para cada amostra, contendo diferentes concentrações de cerâmica. A amostra com maior concentração de cerâmica apresentou o maior coeficiente piroelétrico.

Com o objetivo de estudar a figura de mérito piroelétrica, foi obtida a permissividade dielétrica e a perda dielétrica das amostras. Apesar de apresentar coeficiente piroelétrico menor que o PZT, o PTCa/PEEK com 60% de cerâmica em volume apresentou uma figura de mérito três vezes maior.

Verificado as possibilidades de utilização do compósito como sensor de radiação, o mesmo foi utilizado como sensor em um dispositivo de alarme contra incêndio. Os resultados obtidos foram satisfatórios e comprovaram a eficiência do sensor para essa aplicação.

Para as três concentrações de cerâmica foi estudado a responsividade de tensão em função da frequência da radiação incidente. Como descrito na literatura a responsividade decresceu com aumento da frequência. Amostra que apresentou melhor resultado foi a com maior concentração de cerâmica.

A tensão de saída em função da frequência considerando radiações incidentes de diferentes intensidades foi estudada utilizando uma amostra com concentração de 60% de cerâmica. Verificou-se que para uma potência de entrada superior a 60mW a tensão de saída não sofre alteração significativa.

Os resultados obtidos revelaram que o compósito PTCa/PEEK é sensível a radiação infravermelho e apresenta comportamento satisfatório para radiação incidente até a potência de entrada de 70mW e frequência de modulação inferior a 300Hz.

Após os estudos realizados irradiando a amostra com infravermelho, as amostras foram submetidas à radiação com raios X. As medidas realizadas objetivaram verificar o comportamento do sensor no que diz respeito à taxa de absorção e sinal de saída. Os resultados obtidos revelaram que o sensor, em todas as concentrações de cerâmicas utilizadas e todas as faixas de ortovoltagem, não absorveram totalmente a energia incidente.

Após submeter à radiação, mediu-se o coeficiente piezoelétrico do sensor novamente para verificar se houve alteração no coeficiente piezoelétrico. O coeficiente piezoelétrico medido após a radiação não apresentou variação significativa.

A partir das medidas realizadas o compósito se revelou uma opção interessante como sensor de radiação, pois apresentou resposta a radiação ionizante e não ionizante.

Capítulo VII

"No meio de toda dificuldade, sempre existe uma oportunidade"

Albert Einstein

7. Trabalhos futuros

A seguir apresentam-se algumas sugestões de trabalhos que dão seqüência aos estudos aqui iniciados.

- Verificar o comportamento do sensor na faixa de raios X utilizada em mamografia.

- Nesse trabalho foi verificada a atividade piezoelétrica do compósito.

Os resultados revelaram um coeficiente piezoelétrico em torno de 33 pC/N. A partir dos resultados obtidos sugiro que seja realizado um estudo do comportamento do sensor como detector de emissão acústica.

Capítulo VIII

8. Referências

ABDULLAH, M. J.; DAS-GUPTA, D. K. Electrical properties of ceramic/polymer composites. **IEEE Transactions on Electrical Insulation**, New York, v.25, p.605-610, 1990.

AKAI, D. et al. Pyroelectric infrared sensors with fast response time and high sensitivity using epitaxial $\text{Pb}(\text{Zr Ti})\text{O}_3$ films on epitaxial $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ substrates. **Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems**, New York, v.1, p.307-310, 2006.

ALMOND, D. P.; PATEL, P. M. Thermal wave testing of plasma-sprayed coatings and a comparison of the effects of coating microstructure on the propagation of thermal and ultrasonic waves. **J. Mater. Sci.**, Storrs, v.20, n.3, p.955-966, 1985.

ARAÚJO, E. B.; EIRAS, J. A. Caracterização estrutural, dielétrica e ferroelétrica de filmes finos de PZT. **Cerâmica**, São Paulo, v.45, p.292-293, 1999

AULD, B. A.; WANG, Y. Acoustic wave vibrations in periodic composites plates. **IEEE Ultras. Symp.**, Texas , v. 2, p.528-532, 1984.

BARRANCO, A. P.; MARIN-FRANCH, P. Piezo-, pyro-, ferro-, and dielectric properties of ceramic/polymer composites obtained from two modifications of lead titanate. **Journal of Applied Physics**, New York, v.97, n.3, 2005.

BAUER, F. Ferroelectric energy-conversion with PZT ceramics under shock loading. **Journal of the American Society**, New York, v. 63, n. 5/6, p.268-271, 1980.

BAUER, P. H.; AUDAIRE, L.; SIMONNE, J.J.; BAUER, F. VDF-TrFE Copolymer pyroelectric sensor. **J. Phys. III**, France, v.7, p.1209-1220, 1997.

BEERMAN, H. P. The pyroelectric detector of infrared radiation. **IEEE Trans. On Electron Devices**, New York, v.16, n.6, p.554-557, 1969.

BLACKBURN, H.; WRIGHT, H. C. Thermal analysis of pyroelectric detectors. **Infrared Physics**, New Jersey, v.10, p.191-197, 1970.

BOSCHETTI, C. **Detectores de infravermelho - princípios e caracterização**. São Paulo: Pós-Graduação, LAS-INPE. 25p, 1998.

BRASSALOTTI, A. L.; CARVALHO, A. A. Medição da intensidade de raios X de equipamentos de mamografia utilizando detector piroelétrico de metaniobato de chumbo, In: CONGRESSO BRASILEIRO DE METROLOGIA, 2003, Recife. **Anais...**Recife: [s.n.], 2003. v.1, p.13-17.

BREWSTER, D. Observation of the pyroelectricity of minerals. **Edinburgh J. Sci.**, London, v.2, n.1, p.208-215, 1824.

CADY, W. G. **Piezoelectricity**: an introduction to the theory and applications of electromechanical phenomena in crystals. New York: McGraw-Hill, 1946. 546 p.

CALLISTER JR, W. D. **Ciência e engenharia dos materiais**: uma introdução. 5. ed. São Paulo: Livros Técnicos e Científicos, 2002. 589 p.

CAMPOS, J. S. C.; SANTARINE, G. A. Medidor de energia para *laser* pulsado. **Eclet. Quím.**, São Paulo, v.22, p.93-100, 1997.

CARVALHO, A. A. **Dosimetria fotoacústica e piroelétrica de radiação X na faixa de diagnóstico**. 1987. 138f. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física e Química, Universidade de São Paulo - USP, São Carlos, 1987.

CARVALHO, A. A.; BRASSALOTTI, A. L., DE PAULA, M. H.; ALTER, A. J. Use of a lithium niobate detector for measuring X-ray intensity in the mammographic range. **Electronics Letters**, New York, v.40, p.1097-1098, 2004.

CARVALHO, A. A.; MASCARENHAS, S. Piezo and pyroelectric radiation dosimetry. **IEEE Trans. On Electrical Insulation**, New York, v.27, n.4, p.835-842, 1992.

CHYNOWETH, A. G. Dynamic method for measuring the pyroelectric effect with special reference to barium titanate. **Journal of Applied Physics**, New York, v.27, p.78-84, 1956.

COELHO, T. M. **Aplicação de métodos fototérmicos para o estudo de materiais: filme poliméricos, corantes alimentícios e hidroxiapatita natural**. 2005. 136f. Tese (Doutorado em Física). Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2005.

COOPER, J. Minimum detectable power of a pyroelectric thermal receiver. **The Review of Scientific Instruments**, New York, v.33, p.92-95, 1962.

COUFAL, H. Pyroelectric detection of radiation-induced thermal wave phenomena. **IEEE Trans. on Ultras. Ferr. and Freq. Control**, New York, v.33, n.5, p.507-511, 1986.

CULLITY, B. D. **Elements of X-ray diffraction**. 2. ed. Estados Unidos: Addison-Wesley Publishing Company, 1978. 547p.

DAS GUPTA, D. K.; DOUGHTY, K. Dielectric and conduction process in polyether-ether-ketone. **IEEE Trans. Diel. Electrical Insulation**, New York, v.22, n.1, p.1-7, 1987.

DAS-GUPTA, D. K. Ferroelectric composites sensor materials. **Materials Engineering**. New York, v.10, n.1, p.97-125, 1999.

DE PAULA, M. H. CARVALHO, A.A. MASCARENHAS, S. ZIMMERMAN, R.L. A new radiation dosimeter using a pyroelectric detector. **Med. Phys.**, Maryland, v.11, n.1., p.866-868, 1984.

DE PAULA, M.; CARVALHO, A. A.; BRASSALOTTI, A. L.; ALTER, A. J.; SAKAMOTO, W. K.; MALMONGE, J. A.; ALMEIDA, A. Microcontrolled pyroelectric instrument for measuring X-ray intensity in mammography, **Med. Biol. Eng. Comput.**, Berlin, v.43, n.6, p751-755, 2005.

DIAS, C. J. M. M. **Ferroelectric composites for pyro- and piezoelectric applications**. 1994. 235f. Thesis (PhD) - School of Eletronic Engineering and Computer Systems, University of Wales. Bangor. 1994.

DIAS, C. J.; DAS-GUPTA, D. K. Hysteresis measurements on ferroelectric composites. **J. Appl. Phys**, New York, v.74, p.6317-6321, 1993.

DIAS, C. J.; DAS-GUPTA, D. K., Poling behavior of ceramic/polymer ferroelectric composites. **Ferroelectrics**, New York, v.157, n.1, p. 405-410, 1994.

DIAS, D. T. **Estudo da reticulação do polietileno enxertado (PEBD+VTS) e do copolímero de etileno/viniltrimetoxisilano (evs) usando métodos fototérmicos**. 2001. 123f. Dissertação (Mestrado em Física). Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2001.

DICKENS, B.; BALIZER, E.; DE REGGI, A. S. ; ROTH, S. C. Hysteresis measurements of the remanent and coercive field in polymers. **J. Appl. Phys.** New York, v72, n.1, p.4258-4264, 1992.

DIETZE, M.; KRAUSE, J.; SOLTERBECK, H.; Es-SOUNI, M. Thick film polymer-ceramic composites for pyroelectric applications. **Journal of Applied Physics**, New York, v.101, n.1, p.1-7, 2007.

EISBERG, R. M.; RESNICK, R. **Física quântica: átomos, moléculas, sólidos e partículas**. [s.l.]: Ed. Campus Brasil, 1979. 928p.

ESTEVAM, G. P. ; SAKAMOTO, W. K. . Preparation and characterization of PTCa/PEEK pyroelectric composite for temperature sensing. **Materials Science: An Indian Journal**, Gujarat, v.3, n.2, p.9-17, 2007.

ESTEVAM, G. P.; GIMENES, R.; SILVA, A. F. G.; SAKAMOTO, W. K. Caracterização do compósito PTCa/PEEK para utilização como sensor de temperatura e pressão. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 17, 2006, Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu: Ipen, 2006. p.3105-3116.

ESTEVAM, G. P.; MACHADO, W. S.; SAKAMOTO, W. K. Preparação e caracterização de um compósito PTCa/PEEK para aplicação como sensor de incêndio. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 9, 2007, Campina Grande. **Anais...** Campina Grande: ABPOL, 2007. p.223-231.

FURUKAWA, T. Ferroelectric properties of vinylidene fluoride copolymers. **Phase Transactions, Sect. B.** New York, v.18, n.3, p.143-212, 1989.

FURUKAWA, T.; FUJINO, K.; FUKADA, E. Electromechanical properties in the composites of epoxy resin and PZT ceramics. **Jap. J. Appl. Phys.**, Japan, v.15, n.2, p.2119-2129, 1976.

GALLEGO-JUÁREZ, J. A. Piezoelectric ceramics and ultrasonic transducers. **J. Physics. E: Sci Instrum.** New York, v.22, n.1, p.804-816, 1989.

GIMENES, R. **Síntese e caracterização de compósitos poli(fluoreto de vinilideno-triluoretileno)/titanato de bário para uso em regeneração tecidual guiada.** 2005. 187f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2005.

GLASS, A. M.; McFEE, H. J.; BERGMAN, J. G. Pyroelectric properties of polyvinylidene fluoride and its use for infrared detection. **J. Appl. Phys.**, New York, v.42, n.2, p.5219-5222, 1971.

HADNI, A. Applications of the pyroelectric effect. **J. Phys. E: Sci. Instrum.** New York, v.14, n.1, p.1233-1240, 1981.

HESTER, D. L.; GLOWER, D. D. Use of Ferroelectrics for Gamma-Ray Dosimetry. **IEEE Trans. on Nuclear Science**, New York, v.5, n.11, p.145-154, 1964.

HUSSAIN, T. M.; BAIG, A.M.; SAADAWI, T.N.; AHMED, S.A. Infrared pyroelectric sensor for detection of vehicular traffic using digital signal processing techniques. **IEEE Trans. On Vehicular technology**, New York, v.44, n.3, p.683-689, 1995.

ICHINOSE, N.; HIRAO, Y.; NAKAMOTO, M.; YAMASHITA, Y.; Pyroelectric infrared sensor using modified PbTiO₃ AND ITS APPLICATIONS. **Jap. J. Appl. Phys.** v.24, n.2, Japan, p.178-180, 1985.

KAGESAWA, S. T. S. **Estudo das propriedades piezo e piroelétricas de compósitos ferroelétricos para aplicações em transdutores.** 1997. 62f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 1997.

KAWAI, H. The piezoelectricity of poly (vinylidene fluoride). **Jpn. J. Appl. Phys.** Japan, v.8, n.2, p.975-976, 1969.

KITTEL, C. **Introduction to solid state physics**. 7. ed. New York: JOHN Wiley & Sons, 1996. 672p.

LAM, H. K.; CHAN, H. L. W.; LUO, H. S.; YIN, Q. R.; YIN, Z. W.; CHOY, C. L. Dielectric properties of 65PMN-35PT/P(VDF-TrFE) 0-3 composites. **Microelectronic Engineering**, Amsterdam, v.66, p.792-797, 2003.

LANG, S. B. Pyroelectricity: from ancient curiosity to modern imaging tool. **American Institute of Physics**. New York, v.4, n.2, p.31-36, 2005.

LANG, S.B.; STECKEL, F. Study of the ultrasensitive pyroelectric thermometer. **The Review of Scientific Instruments**, New York, v.36, n.4, p.1817-1821, 1965.

LEGNANI, C. **Produção e caracterização de dispositivos orgânicos eletroluminescentes (OLEDs) baseados em complexos supramoleculares**. 2006. 213f. Tese (Doutorado em Física). Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica – PUC, Rio de Janeiro. 2006.

LIU, S.T.; LONG, D. Pyroelectric detectors and materials. **Proceedings of the IEEE**, New York, v.66, n.1, p.14-26, 1978.

LUDLOW, J. H.; MITCHELL, W. H.; PUTLEY, E. H.; SHAW, N. Infra-red radiation detection by the pyroelectric effect. **J. Sci. Instrument**, New York, v.44, n.1, p.694-696, 1967.

MALMONGE, J. A.; MALMONGE, L. F.; Jr. FUZARI, G. C.; MALMONGE, S. M. SAKAMOTO, W. K.; Piezo and dielectric properties of PHB-PZT composite. **Polymer Composites**, New Jersey, v.2, n.3, p.1-5, 2008.

MARIN-FRANCH, P.; MARTIN, T.; PEREZ, F. O.; TUNNICLIFFE, D. L.; DAS GUPTA, D. K. Evolution of PTCa/PEEK composites for acoustic emission detection. **IEEE Transaction on Dielectrics and Electrical Insulation**, New York, v.11, n.3, p.50-55, 2004.

MARIN-FRANCH, P.; TUNNICLIFFE, D. L.; DAS GUPTA, D. K.; Pyroelectric properties of the PTCa/PEKK composite transducers. **Dielectric Materials, Means, and App.** New York, v.1, n.473, p.386-391, 2000.

MELO, A. M. **Radiometria com senores de banda larga para faixa de THz.** 2004. 95f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) - Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

MELO, W. L. B.; YASSUDA, M. T.; CRUVINEL, P. E. **Metodologia fototérmica fotopiroelétrica para a determinação do teor de palha em café torrado e moído.** São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2001. p1-5. (Comunicado Técnico, 44)

MOSELEY, P. T.; CROCKER, J. **Sensor materials.** London: The Institute of Physics, 1996. 248p.

MOULSON, A. J.; HERBERT, J. M. **Electroceramics:** materials, properties, applications. UK: Chapman and Hall, 1990. 464p.

NEWNHAM, R. E.; SKINNER, D. P.; CROSS, L. E. Connectivity and piezoelectric-pyroelectric composites. **Materials Research Bulletin**, New York, v.13, n.5, p.525-536, 1978.

PARDO, L.; MENDIOLA, J.; ALEMANY, C. Theoretical treatment of ferroelectric composites using Monte Carlo calculations. **J. Appl. Phys.** New York, v.10, n.2, p.5092-5097, 1988.

PARKER, J.G. Optical absorption in glass: Investigation using acoustic technique. **Appl. Opt.**, v.12, n.12, p 2974-2977, 1973.

PONTES, W. **Implementação de um sistema detector piroelétrico para medição de intensidade de radiação X na faixa de ortovoltagem**. 2006. 66f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica). Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2006.

PRADHAM, M. M. Electrically balanced pyroelectric radiometer. **Infrared Physics**, New York, v.2, n.22, p.113-116, 1982.

PUTLEY, E. H. The applications of pyroelectric devices. **Ferroelectrics**, New York, v.33, n.12, p.207-216, 1981.

PUTLEY, E. H.; WATOON, R.; LUDLOW, J. H. Pyroelectric thermal imaging devices. **IEEE, Ferroelectrics**, New York, v.3, n.12, p.263-268, 1972.

RÊGO, F. M. **As radiações no ensino**. 2004. 213f. Dissertação (Mestrado em Ciências). Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, Portugal, 2004.

SA-GONG, G., SAFARI, A., JANG, S. J.; NEWNHAM, R. E. Poling flexible piezoelectric composites. **Ferroelectrics Lett.** New York, v.5, n.3, p.131-142, 1986.

SAKAMOTO W. K.; KATESAWA, S. S.; KANDA, D. H. F.; FERNANDES, S. H.; LONGO, E.; CHIERICE, G. O.; Piezoelectric effect in composite polyurethane. **Ferroelectric Ceramics**, New York, v.172, n.33, p.265-271, 1998.

SAKAMOTO, W. K. ; ESTEVAM, G. P. ; CARVALHO, A. A. ; PONTES, W.; PAULA, M. H. Ferroelectric ceramic/polymer composite for measuring X-ray intensity in the ortovoltagem range. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON THE APPLICATIONS OF FERROELECTRICS, 16, 2007, Nara. **Anais...** Nara, ISAF, 2007.

SAKAMOTO, W. K. ; MALMONGE, J. A. ; FERNANDES, S. H. Ferroelectric ceramic/polymer composite for soil-humidity detection. **Sensors & Transducers Magazine**, Toronto, v.39, n.1, p.112-120, 2004.

SAKAMOTO, W. K. Dielectric spectroscopy and thermally stimulated discharge current in PEEK film. **Eclética Química**, Araraquara, v.28, n.2, p.1-7, 2003.

SAKAMOTO, W. K.; MARIN-FRANCH, P.; DAS-GUPTA, D.K. Characterization and application of PZT/PU and graphite doped PZT/PU composite. **Sensor and Actuators A** **100**, Estados Unidos, v.100, n.2, p.165-174, 2002.

SAKAMOTO, W.K.; KAGESAWA, S. T. S.; MELO, W.L.B. Voltage responsivity of pyroelectric sensor. **Sensor and Actuators**, Estados Unidos, v.77, n.3, p.28-33, 1999.

SATAPATHY, S.; GUPTA, P. K.; VARMA, K. B. R.; TIWARI, P.; GANESHAN, V. Study on dielectric behavior of lithium tantalate (LT) nano particle filled poly (vinylidene fluoride) (PVDF) nano composite. **Materials Science**, New York, v.10, n.2, p.1-20, 2008.

SAVAKUS, H. P.; KLICKER, K. A.; NEWNHAM, R. E. PZT-epoxy piezoelectric transducers: a simplified fabrication process. **Mater. Res. Bull.**, v.16, n.3, p.677-680, 1980.

SAWYER, C. B.; TOWER, C. H. Rochelle salt as a dielectric. **Physical Review**. New York, v.35, n.3, p.269-275, 1930.

SCHIMIDT, W. **Materiais elétricos, isolantes e magnéticos**. 2. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1979. 166p.

SEBALD, G.; LEFEUVRE, E.; GUYOMAR, D. Pyroelectric energy conversion: optimization principles. **IEEE Trans. on Ult. Fer. and Freq. Contr.**, New York, v.55, n.12, p.538-551, 2008.

SILVA, E. N. **Aplicação de métodos fototérmicos para a análise de propriedades ópticas e térmicas de polímeros impregnados, pastilhas metálicas e de revestimentos acrílicos.** 156f. Tese (Doutorado em Física) - Centro de Ciências Exatas, Universidade Estadual de Maringá, Maringá , 2005.

SIMENS, **Vibrit – piezoelectric ceramics from Siemens**, Spezialkeramik PS 12, Postfach 60, D 8627 Redwitz, Germany, 1981.

SMITH, W. A. The role of piezocomposites in ultrasonic transducers. **IEEE Ultras. Symp**, New York, v.12, n.5, p.755-766, 1989.

SMITS, J. G. Iterative method for accurate determination of the real and imaginary parts of the materials coefficients of piezoelectric ceramics. **IEEE Trans. On Sonics and Ultrasonics**, New York, v.23, n.12, p.393-402, 1976.

STADLOBER, B. ; ZIRKL, M.; LEISING, G.; GAAR, N.; GRAZ, I.; BAUER-GOGONEA, S.; BAUER , S. Transparent pyroelectric sensors and organic field-effect transistors with fluorinated polymers: steps towards organic infrared detectors. **IEEE Trans. Dielect. Elect. Insul.**, New York, v.13, n.5, p.1087-1092, 2006.

STANDARD on piezoelectricity. New York: American National Standards Institute. ANSI/IEEE Std 176, 98p, 1987.

TAMURA, E. **Desenvolvimento de uma câmara de ionização para LNLS.** 1996. 85f. Dissertação (Mestrado em Física). Instituto de Física, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1996.

TAMURA, E. **Desenvolvimento de uma câmara de ionização para LNLS.** 1996. 85f. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1996.

TIPPLER, P. **Física, eletricidade e eletromagnetismo.** Rio de Janeiro: LTC, 1995. v.3, 340p.

VALASEK, J. Piezoelectric and allied phenomena in rochelle salt. **Phys. Rev.** Estados Unidos, v.17, n.3, p.475-481, 1921.

VAN DER ZIEL, A.; LIU, S. T. Diffusion theory of the response of pyroelectric detectors. **J. Appl. Phys.**, New York, v.43, n.3, p.4260-4261, 1972.

VITREX. **Vitrex PEEK polymers**. Reino Unido : [s.n.], 2007. CD ROM.

WADA, Y. **Piezoelectricity and pyroelectricity in:** electronic properties of polymers. New York: J. Mort and G. Pfister, Wiley – New York, 1982. 109p.

WANG, X. X.; LAM, K. H.; TANG, X. G.; CHAN, H. L. W. Dielectric characteristics and polarization response of lead-free ferroelectric ($\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}$) $_{0,94}\text{Ba}_{0,06}\text{TiO}_3$ - P(VDF-TrFE) 0-3 composites. **Solid State Communications**, Estados Unidos, v.130, n.33, p.695-699, 2004.

WEGENER, M.; ARLT, K. PZT/P(VDF-HFP) 0-3 composites as solvent-cast thin films: preparation, structure and piezoelectric properties. **Journal of Physics D: Appl. Phys.**, Estados Unidos, v.41, n.1, p.1-6, 2008.

WENGER, M. P.; ALMEIDA, P. L.; DAS-GUPTA, D. K.; BLANAS, P.; SHUFORD, R. J. The ferroelectric properties of piezoelectric ceramic/polymer composites for acoustic emission sensors. **Polymer Engineering & Science**, Estados Unidos, v.39, n.3, p.483-492, 1999.

WERSING, W.; LUBITZ, K.; MOHAUPT, J. Anisotropic piezoelectric effect in modified PbTiO_3 ceramics. **IEEE Ult. Ferroel. Freq. Contr.**, Estados Unidos, v.36, n.4, p.424-433, 1989.

WHATMORE, R. W. Pyroelectric devices and materials. **Rep. Prog. Phys.**, Great Britain, v.2, n. 49, p.1335-1386, 1986.

WONG, C. K.; POOM, Y. M. AND SHIN, F. G. Explicit formulas for effective piezoelectric coefficients of ferroelectric 0-3 composites based on effective medium theory. **J. Appl. Phys.**, Estados Unidos, v.93, n.3, p.487-496, 2003.

WU, R.; DU, P.; WENG, W.; HAN, GAORONG Pyroelectric properties of BST/PLT composite thick films with addition of $x\text{PbO}-(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ glass. **Mat. Sc. and Eng.**, Estados Unidos, v.30, n. 3, p.282-287, 2006.

YAMADA, T.; UEDA, T.; KITAYAMA, T. J. Piezoelectric of high-content lead zirconate titanate/polymer composite. **Appl Phys**, New York, v.53, n.22, p. 4328–4332, 1982.

YAMASHITA, Y.; YOKOUAMA, K.; HONDA, H.; TAKAHASHI, T. (Pb,Ca) $((\text{Co}_{1/2}\text{W}_{1/2}),\text{Ti})\text{O}_3$ piezoelectric ceramics and their applications, Proc. Of the FMA-3, **Jap. J. Appl. Phys.** Japan, v.20, n.2, p.40-47, 1981.

ZIEGLER, G.; HASSELMAN, D. H. H. Effect of phase composition and microstructure on the thermal of silicon nitride. **Journal Material Science**, Estados Unidos, v.16, n.2, p.495-503, 1981.

Capítulo IX

9. Publicações

A seguir estão apresentadas as publicações decorrentes dos resultados obtidos neste trabalho.

SAKAMOTO, W.; ESTEVAM, G. P.; CARVALHO, A. A.; PONTES, W.; PAULA, M. H. A composite pyroelectric film for measuring x-ray energy fluence in the ortovoltage range. **Measurement Science and Technology**, 2008. (Artigo submetido).

ESTEVAM, G. P.; MELO, W. L. B.; SAKAMOTO, W. K. Voltage responsivity of PTCa/PEEK pyroelectric composite. **Journal of Physics D: Applied Physics**, 2008. (Artigo submetido).

ESTEVAM, G.P.; SAKAMOTO, W.K.; MELO, W.L.B. Utilização do compósito ptca (titanato de chumbo modificado com cálcio)/peek (poliéter éter cetona) como sensor fotopiroelétrico. . In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIENCIA DOS MATERIAIS, 18, 2008, Porto de Galinhas. **Anais...**Porto de Galinhas: CBCIMAT, 2008.

SAKAMOTO, W. K. ESTEVAM, G. P. CARVALHO, A. A. PONTES, W. MELO, W. L. B. Polymer/ceramic composite: a large range radiation detector. In: ENCONTRO DA SBPMAT, 4, 2008, Guarujá. **Anais...** Guarujá: SBPMat, 2008.

SAKAMOTO, W. K.; ESTEVAM, G. P.; CARVALHO, A. A.; PONTES, W.; PAULA, M. H. Ferroelectric ceramic/polymer composite for measuring X-ray intensity in the ortovoltagem range. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON THE APPLICATIONS OF FERROELECTRICS, 16, 2007, Nara. **Anais...** Nara: ISAF 2007.

ESTEVAM, G. P.; SAKAMOTO, W. K. . Preparation and characterization of PTCa/PEEK pyroelectric composite for temperature sensing. **Materials Science: An Indian Journal**, Gujarat, v.3, n.2, p.9-17, 2007.

ESTEVAM, G. P.; MACHADO, W. S.; SAKAMOTO, W. K. Preparação e caracterização de um compósito PTCa/PEEK para aplicação como sensor de incêndio. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 9, 2007, Campina Grande. **Anais...** Campina Grande: ABPOL, 2007. p.223-231.

ESTEVAM, G. P.; GIMENES, R.; SILVA, A. F. G.; SAKAMOTO, W. K. Caracterização do compósito PTCa/PEEK para utilização como sensor de temperatura e pressão. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 17, 2006, Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu: Ipen, 2006. p.3105-3116.

SILVA, A. F. G.; ESTEVAM, G. P.; MALMONGE, J. A.; MALMONGE, L. F.; SAKAMOTO, W. K. Poling Behaviour of PTCa/PEEK composite. In: ENCONTRO DA SBPMAT, 4, 2005, Recife. **Anais...** Porto de Galinhas, SBPMat, 2005.