

unesp

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO
EM
ENGENHARIA ELÉTRICA

1210001055



Nº 17

ESTUDO DAS PROPRIEDADES PIEZO E PIROELÉTRICAS
DE COMPÓSITOS FERROELÉTRICOS PARA APLICAÇÕES
EM TRANSDUTORES

ALUNO: SILVIA TIAKI SHIBATTA KAGESAWA
ORIENTADOR: WALTER KATSUMI SAKAMOTO

Te.1055

Universidade Estadual Paulista - UNESP

Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Curso de Pós - Graduação em Engenharia Elétrica

Estudo das Propriedades Piezo e Piroelétricas
de Compósitos Ferroelétricos para
aplicações em Transdutores

Dissertação apresentada à Faculdade de
Engenharia de Ilha Solteira - UNESP,
para a obtenção do Título de Mestre
em Engenharia Elétrica.

1210001055



Candidata: Silvia Tiaki Shibatta Kagesawa

Orientador: Walter Katsumi Sakamoto

Proc. 040/98 NR.D. 014

UNESP- "CAMPUS" DE ILHA SOLTEIRA	
SERVIÇO DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO	
DATA DE CHEGADA <i>30.03.98</i>	DATA DE TOMBAMENTO <i>30.04.98</i>
REGISTRADO POR <i>Silvia</i>	TOMBO <i>1055</i>
AQUISIÇÃO <i>Opacas R\$ 10,00 autor</i>	CLASSIFICAÇÃO <i>K11 e</i>

Dezembro de 1997



ESTUDO DAS PROPRIEDADES PIEZO E PIROELÉTRICAS DE COMPÓSITOS FERROELÉTRICOS PARA APLICAÇÕES EM TRANSDUTORES"

SILVIA TIAKI SHIBATTA KAGESAWA

DISSERTAÇÃO APRESENTADA À FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA
SOLTEIRA - UNESP COMO PARTE DOS REQUISITOS PARA OBTENÇÃO DO
TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA ELÉTRICA (ME).



Nobuo Oki - Coordenador

COMISSÃO EXAMINADORA:



Prof. Dr. WALTER KATSUMI SAKAMOTO - Orientador



Prof. Dr. NERI ALVES



Prof. Dr. APARECIDO AUGUSTO DE CARVALHO

Ilha Solteira - SP, dezembro de 1997.



Dedico esta Dissertação:

- ao Roberto → pelo amor, paciência e harmonia
que a sua companhia me proporciona.
- aos meus → pais (Akira e Chieko):
 - ↳ irmãos (Oscar, Hélio e Claudia):
por tudo que fizeram e fazem para mim.

Agradecimentos:

Ao professor Sakamoto pela amizade, confiança e compreensão que sempre teve. Agradeço também pela sua preocupação com a minha formação, pelo respeito a minha individualidade e pelo crescimento acadêmico e individual que a sua orientação e exemplo me proporcionaram.

Ao Roberto pela confiança e ajuda na confecção das figuras.

Aos professores Malmonge, Chico, Washington, Aparecido, Darcy, Dante e Hermes pela ajuda no esclarecimento de dúvidas no laboratório e na tese em si.

Aos técnicos do Laboratório de Física (Mário, Erlon e Sílvio) e Laboratório de Eletrônica (Everaldo) pela grande ajuda nas metalizações das amostras, construção da câmara sensora e construção do sistema sensor.

Ao Celso pela grande ajuda e boa vontade em tirar minhas dúvidas.

Aos secretários Nancy, Lucimara, Arlindo e Fátima pela amizade e bem estar que suas companhias sempre me proporcionaram.

A FAPESP e CAPES pelo suporte financeiro e concessão da bolsa.

Ao irmão Oscar pelas conversas que sempre temos e que tanto me ajudam a ampliar meus pontos de vista.

Ao Grupo de Eletretos (IFQSC) pelo laboratório e equipamento emprestado.

Ao técnico do DEMA (UFSCar) Walter Mariano, pelas medidas de distribuição de partículas.

A todos os colegas da pós - graduação pela ajuda e amizade.

Enfim, a todos os professores e funcionários do Departamento de Física, Química e Engenharia Elétrica e aos amigos que direta ou indiretamente contribuíram para que este trabalho fosse realizado.



RESUMO

Compósitos de Polímero/Cerâmica usando poliuretana derivada do óleo de mamona (Pu) como matriz e Titanato, Zirconato de Chumbo (PZT), como pó cerâmico, foram preparados na forma de filmes finos pelo método “spin-coating”. A amostra foi polarizada com campo elétrico apropriado e sua atividade piezo e piroelétrica foi observada em função da quantidade de cerâmica, tempo de polarização e temperatura de polarização.

Os coeficientes piezoelétricos d_{31} (transversal) e d_{33} (longitudinal) mostram que este compósito pode ser usado como sensor de pressão. A espectroscopia fotopiroelétrica e o coeficiente piroelétrico mostra que este novo material é uma boa alternativa para usar como sensor de alarme contra incêndio.



ABSTRACT

Composites polymer/ceramic using polyurethane based on castor oil (PU) as matrix and Lead Zirconate Titanate (PZT) as ceramic powder were prepared in the thin films form by spin-coating method. The sample was poled by appropriated electric field and its piezo and pyroelectric activity were observed as a function of ceramic contents, time of polarization, field and temperature of polarization.

The d_{31} (transversal) and d_{33} (longitudinal) piezoelectric coefficients show that this composite can be used as sensor of pressure. The photopyroelectric spectroscopy and the pyroelectric coefficient show that this new material is a good alternative for using as a fire alarm sensor.



ÍNDICE:

CAPÍTULO 1	7
INTRODUÇÃO	7
CAPÍTULO 2	9
NOÇÕES GERAIS DE PIEZO E PIROELETRICIDADE	9
2.I - POLARIZAÇÃO	9
2.II - PIEZO E PIROELETRICIDADE	14
2.III - TÉCNICAS DE MEDIDAS	20
2.IV - APLICAÇÃO	20
CAPÍTULO 3	22
ESTADO DA ARTE	22
3.I - O SENSOR TÉRMICO	22
3.I.A - O EFEITO PIROELÉTRICO	22
3.I.B - O DETECTOR PIROELÉTRICO	23
3.I.B.I - RESPONSABILIDADE OU SENSIBILIDADE:	24
3.I.B.II - DETECTIVIDADE	25
3.I.C - O MATERIAL PIROELÉTRICO	26
3.II - O SENSOR CONTRA INCÊNDIO	27
CAPÍTULO 4	28
EXPERIMENTAL	28
4.I - CONFECCÃO DAS AMOSTRAS	28
4.II - POLARIZAÇÃO DA AMOSTRA	28
4.III - SISTEMA DE MEDIDAS	29
4.III.A - COEFICIENTE PIROELÉTRICO [P(T)]	29
4.III.B - COEFICIENTE PIEZOELÉTRICO D_{31} E D_{33}	30
4.III.B.I - MEDIDA DO COEFICIENTE D_{31}	30
4.III.B.II - MEDIDA DO COEFICIENTE D_{33}	31
4.III.C - CONSTATANTE DIELETRICA	32



4.III.D - MEDIDAS FOTOPIROELÉTRICAS	33
4.III.D.I - DESCRIÇÃO DO SISTEMA	33
4.III.D.II - AMOSTRAS USADAS	35
4.III.E - CONSTRUÇÃO DO ALARME CONTRA INCÊNDIO	36

CAPÍTULO 5	39
-------------------	-----------

RESULTADOS E DISCUSSÕES	39
5.I - CONSTANTE DIELÉTRICA	39
5.II - COEFICIENTE PIROELÉTRICO	43
5.III - COEFICIENTE PIEZOELÉTRICO	46
5.IV - FOTOS NO MEV	50
5.V - MEDIDAS FOTOPIROELÉTRICAS	52

CAPÍTULO 6	59
-------------------	-----------

6.I - CONCLUSÕES	59
6.II - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	60
6.III - BIBLIOGRAFIA	61



ÍNDICE DE FIGURAS:

<i>Figura 1- Condição Ideal para Dipolos Elétricos em materiais Piezoelétricos (a) antes e (b) depois da polarização [10]</i>	10
<i>Figura 2- Representação esquemática de diferentes tipos de polarização [5]</i>	10
<i>Figura 3 - Posições dos íons numa estrutura Perovskita ideal [5]</i>	12
<i>Figura 4 - Posição dos íons no BaTiO₃ tetragonal [5]</i>	12
<i>Figura 5 - Constante Dielétrica do Titanato de Bário em função da temperatura[5]</i>	13
<i>Figura 6 - Frequência dependente de várias contribuições da polarizabilidade (esquemático) [5]</i>	14
<i>Figura 7 - Definição dos coeficientes elétricos de elasticidade e de piezoeletricidade [13]</i>	16
<i>Figura 8 - Exemplos de polarizações positivas resultando de forças positivas [13]</i>	17
<i>Figura 9 - Piezoeletricidade induzida pelo campo elétrico nos polímeros sintéticos [13]</i>	19
<i>Figura 10 - Detector de radiação térmico[18]</i>	23
<i>Figura 11 - Diagrama esquemático do sensor piroelétrico: um detector piroelétrico e um amplificador [19]</i>	23
<i>Figura 12 - Arranjos alternativos de amplificadores[16]</i>	24
<i>Figura 13 - Circuito Equivalente do Detetor Simples[16]</i>	24
<i>Figura 14 - Corpo Principal do Sistema TSC de medida [24]</i>	29
<i>Figura 15- Esquema simplificado do Método do Nulo [13]</i>	31
<i>Figura 16 - Aparelho de Medida do coeficiente piezoelétrico d_{33}</i>	32
<i>Figura 17 - Aparelho para a medida da constante dielétrica</i>	32
<i>Figura 18 - Esquema do Sistema de Medida Fotopiroelétrica [18]</i>	34
<i>Figura 19 - Corte Transversal da Câmara Sensora</i>	35
<i>Figura 20 - Placa do circuito para alarme contra incêndio em tamanho real</i>	36
<i>Figura 21- Esquema do sistema de alarme contra incêndio do detector</i>	37
<i>Figura 22- Resposta da simulação do circuito para alarme contra incêndio</i>	38
<i>Figura 23- Comportamento da constante dielétrica em função da temperatura nos compósitos PZT/PU</i>	39
<i>Figura 24 - Constante dielétrica em função da frequência nos compósitos PZT/PU</i>	40
<i>Figura 25 - Constante dielétrica em função da frequência a várias temperaturas</i>	40
<i>Figura 26 - Constante dielétrica em função da frequência a várias temperaturas</i>	41



<i>Figura 27 - Índice de perda dielétrica em função da temperatura para os compósitos PZT/PU</i>	41
<i>Figura 28- Índice de Perda em função da frequência para o compósito PZT/PU:23/77 (volume)</i>	42
<i>Figura 29 - Frequência máxima em função de 1000/Temperatura</i>	42
<i>Figura 30- Valores de corrente medidos no TSC em função da temperatura</i>	43
<i>Figura 31- Coeficiente Piroelétrico em função da temperatura variando-se a % de PZT no compósito</i>	44
<i>Figura 32- Coeficiente piroelétrico em função da temperatura variando-se o campo elétrico aplicado</i>	44
<i>Figura 33- Coeficiente piroelétrico em função da temperatura variando-se o tempo de polarização</i>	45
<i>Figura 34 - Coeficiente Piroelétrico em função da temperatura variando-se a temperatura de polarização</i>	45
<i>Figura 35- Coeficiente piezoelétrico d_{33} em função da temperatura de polarização</i>	46
<i>Figura 36- Coeficiente piezoelétrico d_{31} em função da temperatura de polarização</i>	46
<i>Figura 37- Coeficiente Piezoelétrico d_{33} com a variação da porcentagem de PZT</i>	47
<i>Figura 38- Coeficiente piezoelétrico d_{31} em função da porcentagem de PZT</i>	47
<i>Figura 39- Coeficiente Piezoelétrico d_{33} em função do campo elétrico aplicado</i>	48
<i>Figura 40- Coeficiente Piezoelétrico d_{31} em função do campo elétrico aplicado</i>	48
<i>Figura 41- Coeficiente piezoelétrico d_{33} em função do tempo de polarização</i>	49
<i>Figura 42- Fotografia (MEV) do compósito PZT/PU:26/74 (volume) com aumento da foto superior de 5000x e da foto inferior 500x</i>	50
<i>Figura 43- Fotografia (MEV) do compósito PZT/PU:26/74 (volume) com aumento de 2000x</i>	51
<i>Figura 44- Fotografia (MEV) do compósito PZT/PU:26/74 (volume) com aumento de 5000x</i>	51
<i>Figura 45 - Gráfico de tensão de saída em função da frequência (10 a 200 Hz)</i>	52
<i>Figura 46- Gráfico de tensão de saída em função da frequência (10 a 200 Hz)</i>	52
<i>Figura 47- Gráfico da diferença de fase em função da frequência (10 a 200 Hz)</i>	54
<i>Figura 48 - Gráfico da diferença de fase em função da frequência (10 a 200 Hz)</i>	55
<i>Figura 49 - Gráfico de intensidade em função da frequência (100 a 800 Hz)</i>	55
<i>Figura 50 - Gráfico de diferença de fase em função da frequência (100 a 800 Hz)</i>	56
<i>Figura 51 - Medida da sensibilidade do sensor para algumas amostras de mesma composição mas com espessuras diferentes</i>	57
<i>Figura 52 - Medida da sensibilidade da amostra com a variação da frequência de modulação</i>	58



ÍNDICE DE SÍMBOLOS:

a : coeficiente linear da reta;
 α : constante de força do transdutor;
 A : área da amostra;
 ΔA : variação da tensão com relação ao ruído;
 b : coeficiente angular da reta;
 c : calor específico volumétrico;
 C : capacitor;
 d : coeficiente piezoelétrico de tensão
 D : detectividade;
 D^* : detectividade normalizada;
 ΔE : energia de ativação;
 $\Delta T / \Delta t$: taxa de aquecimento;
 e : largura da amostra;
 e : coeficiente piezoelétrico de deformação;
 E : campo elétrico;
 ϵ_0 : permissividade no vácuo;
 ϵ_r : permissividade relativa do material;
 $f_{\text{máx}}$: frequência máxima do pico para o índice de perda com relação a frequência;
 f : frequência de modulação da luz;
 FM : figura de mérito;
 γ : coeficiente de eletrostricção;
 η : susceptibilidade elétrica;
 η : emissividade da superfície;
 i : gerador de corrente;
 I_0 : tensão de entrada;
 I_p : corrente piroelétrica de curto circuito;
 I_ω : potência de entrada;
 k : constante dielétrica relativa;
 K : constante de Boltzmann;
 L : espessura da amostra;
 n : número de pontos amostrados;
 NEP : energia equivalente do ruído;
 $p(T)$: coeficiente piroelétrico em função da temperatura;
 P : polarização ou densidade volumétrica do momento de dipolo elétrico;



q : carga elétrica;
 ρ : densidade;
 R : resistor;
 R : correlação entre reta e pontos experimentais;
 R_f : resistor de realimentação do amplificador;
 R_v : responsividade de tensão ou sensibilidade;
 s : módulo elástico;
 sd : desvio padrão dos parâmetros a e b ;
 S : deformação mecânica;
 t : tempo;
 T : temperatura;
 T_C : temperatura de Curie;
 T : tensão mecânica;
 V : tensão elétrica gerada;
 V_o : tensão de saída;
 ω : frequência angular;

ÍNDICE DE TABELAS:

Tabela I - Alguns parâmetros para materiais piroelétricos comuns (300K)	27
Tabela II - Características dos Compósitos PZT/PU	35
Tabela III - Alguns parâmetros para compósitos estudados e da bibliografia	49
Tabela VI - Parâmetros do ajuste das curvas da figura 45	53
Tabela V - Parâmetros do ajuste das curvas da figura 46	54
Tabela VI - Parâmetros do ajuste das curvas da figura 49	56
Tabela VII - Parâmetros do ajuste das curvas da figura 51 e 52	57



Capítulo 1

Introdução

Devido ao grande interesse não apenas acadêmico, mas também tecnológico dos materiais ferroelétricos^{[1][2][3]} é que se propõe neste trabalho, caracterizar elétrica e termicamente um novo compósito de polímero e cerâmica.

Este trabalho não apresente uma nova teoria, nem novas técnicas de medida, mas traz uma contribuição ao estudo dos compósitos ao sugerir um novo material. A utilização do poliuretano de origem vegetal, mais precisamente o óleo de mamona como matriz polimérica, teve como motivação as várias possibilidades de aplicação tecnológica deste material, inclusive na área médica, por ser biocompatível e por ser de procedência nacional.

Os materiais cerâmicos possuem propriedades elétricas mais elevadas mas os polímeros oferecem novas oportunidades de aplicação não realizáveis em cristais piezo e piroelétricos, pois os filmes poliméricos^{[4][5]}:

- são flexíveis e resistentes;
- são mais baratos;
- podem ser feitos bem finos (menores que 10 μm);
- podem ser obtidos com áreas grandes;
- podem ter forma cilíndrica, cônica ou esférica;
- tem baixa impedância mecânica e desta maneira, exibem bom acoplamento acústico com a água e com o corpo humano;
- podem ser feito localmente ou heterogeneamente ativo por processo apropriado chamado "poling", caso possuam propriedades piezo e piroelétricas;
- podem ser fabricados com melhor precisão dimensional que os materiais cerâmicos.

Fazendo-se compósitos de pó cerâmico numa matriz polimérica é possível obter filmes flexíveis e maior precisão na forma, com boas propriedades elétricas.

O polímero utilizado foi o poliuretano derivado do éster do ácido ricinoleico (óleo vegetal derivado da mamona) com o 4,4'- difenil-metano di-isocianato^{[6][7][8]}, que tem como características: boa estabilidade térmica, boa resistência a reagentes químicos e um comportamento elétrico análogo ao dos isolantes.

A cerâmica utilizada foi o Titanato, Zirconato de Chumbo (PZT) por apresentar alta piezo e piroeletricidade em larga faixa de temperatura, devido ao elevado ponto de Curie (365 °C).



O presente trabalho consiste no preparo do compósito polímero/cerâmica na forma de filmes finos através do processo de centrifugação.

Após a polarização das amostras pelo processo “poling”, variou-se os parâmetros: campo elétrico aplicado, tempo de polarização e temperatura de polarização e fez-se medidas de coeficiente piroelétrico $p(T)$, coeficiente piezoelétrico d_{31} (transversal) e d_{33} (longitudinal). Também foram feitas medidas da constante dielétrica com a variação da frequência e da temperatura.

Medidas da resposta do sensor com relação a variação da temperatura de algumas amostras do compósito PZT/PU foram feitas através de espectroscopia fotopiroelétrica.

Para finalizar o estudo, aplicou-se o sensor num sistema de alarme contra incêndio.



Capítulo 2

Noções Gerais de Piezo e Piroeletricidade

Neste capítulo será abordado sobre o que é a polarização e quais os tipos de polarizações existentes. A seguir será apresentado os conceitos de piezo e piroeletricidade, as técnicas de medidas e as possíveis aplicações dos materiais com tais características.

2.1 - Polarização

Em nossa moderna sociedade transistorizada foi muito importante miniaturizar os capacitores que são na maioria, materiais cerâmicos dielétricos. Um exemplo interessante é dado por E. C. Henry que narra o histórico de capacitores usados em rádio. Em 1910, o melhor material dielétrico disponível era a mica, cuja constante dielétrica era menor que 10. Para fornecer o necessário para o rádio, cada capacitor feito de mica tinha cerca de 40 cm (transversal). Em 1943, usava-se o TiO_2 com constante dielétrica 80 onde o capacitor foi reduzido para cerca de 9 cm (3.5"). Atualmente, um rádio de bolso transistorizado contém vários capacitores feitos de BaTiO_3 com diâmetro 3/8" (constante dielétrica 1800) [9]. Por isso, para diminuir o tamanho dos aparelhos de comunicação é grande o esforço para aumentar as características dielétricas dos materiais [5]

A figura 1 ilustra o efeito do campo elétrico em materiais piezoelétricos. A figura 1.a mostra os dipolos antes do campo ser aplicado, e pela figura 1.b nota-se que com a aplicação do campo, há um alinhamento dos dipolos.

A polarizabilidade total é indicado como constante dielétrica (k).^{[5][11]} A polarizabilidade total do dielétrico pode ser representado como a soma das polarizabilidades eletrônicas, iônicas, de orientação e cargas espaciais.

Cada uma dessas polarizabilidades será mostrada na figura 2 e será explicado a seguir.

Um processo comum de todos os materiais é a polarização eletrônica onde a aplicação de um campo elétrico ocasiona uma mudança do centro de gravidade da nuvem eletrônica negativa em relação ao núcleo atômico positivo. Quando o



equilíbrio é atingido, o átomo ligeiramente distorcido terá um momento de dipolo elétrico induzido, pois os centros da carga positiva e negativa não mais coincidem.

Outro mecanismo é a polarização atômica ou iônica (induzida) que consiste no deslocamento de íons negativos e positivos em relação a um outro íon quando sujeito a um campo elétrico externo.

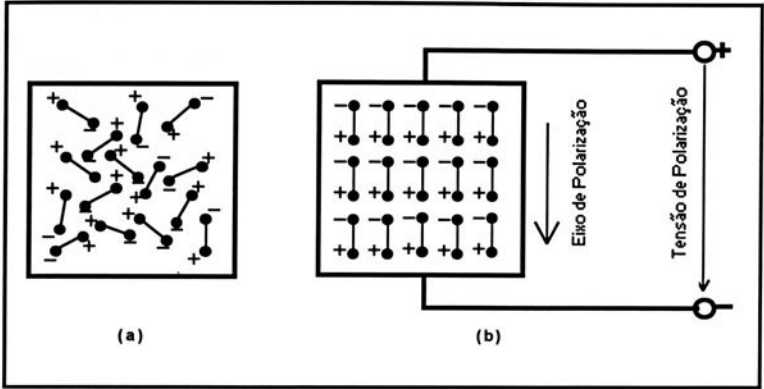


Figura 1- Condição Ideal para Dipolos Elétricos em materiais Piezoelétricos (a) antes e (b) depois da polarização [10]



Figura 2- Representação esquemática de diferentes tipos de polarização [5]

O terceiro tipo de polarização é a polarização por orientação. Algumas moléculas, devido a sua estrutura não simétrica, possuem momentos de dipolos elétricos intrínsecos (permanentes) mesmo na ausência de campo elétrico externo. Nessas moléculas, os centróides da distribuição de cargas negativas e positivas estão permanentemente separadas por uma determinada distância. Tais moléculas são denominadas polares. Um exemplo de molécula polar é a molécula da água (H_2O). Essa molécula tem um momento de dipolo permanente porque as ligações O-H formam um ângulo de 105° entre si formando um momento de dipolo resultante diferente de zero. A constante dielétrica relativa da água é 80 enquanto que para um líquido apolar esse valor se mantém em torno de 2. Essa diferença ocorre pois em substâncias polares, os dipolos já estão presentes em grande quantidade, porém, na ausência de campo elétrico externo sua orientação é aleatória de modo a não apresentar um momento de dipolo resultante mensurável. A aplicação de um campo elétrico externo alinha tais dipolos, fornecendo como efeito macroscópico uma intensa polarização. Como resultado, obtém-se uma constante dielétrica muito maior em dielétricos polares que em apolares.

A polarização através da orientação molecular não ocorre em cristais iônicos (cerâmica) ou em vidros mas, outro tipo de polarização também denominada polarização por orientação ou polarização por defeitos ou impurezas pode ocorrer em tais substâncias. A mais simples imperfeição na rede cristalina é a denominada vacância (falta de um átomo ou íon em uma posição da rede). Todos os cristais reais apresentam um certo número de vacâncias em equilíbrio térmico. Pares de vacâncias de sinais opostos e associados, formam um dipolo elétrico. Impureza iônica adjacente a uma vacância de sinal oposto ao seu, também forma um dipolo permanente. Esse dipolo ion-vacância poderá se orientar sob a ação de um campo externo, desde que existam duas ou mais posições disponíveis na rede para o íon de impureza.

A polarização por carga espacial ocorre em dielétricos multifásicos como polímeros policristalinos e cerâmicas heterogêneas. Quando uma das fases presentes possui resistividade muito diferente da outra, um campo elétrico aplicado externamente pode causar um acúmulo de cargas elétricas nas interfaces entre as fases.

Um tipo especial de comportamento é o desenvolvimento de polarização espontânea ou alinhamento espontâneo do dipolo elétrico ou magnético sem a aplicação de um campo elétrico. Isto pode ocorrer se a polarização resultante dos dipolos vizinhos exerce uma força suficientemente grande. Este é o processo observado em cerâmicas ferroelétricas.

Os íons que se deslocam em um cristal criam dipolos sob a ação de um campo elétrico externo (polarização iônica induzida), e geralmente retorna às suas posições originais após a retirada do campo elétrico. Porém, em certos materiais, como por exemplo o titanato de bário ($BaTiO_3$), a temperatura inferior a $120^\circ C$ (temperatura de Curie), isso não ocorre. O titanato de bário tem uma estrutura Perovskita (nome dado ao mineral Perovskita ($CaTiO_3$) de mesma estrutura). A temperatura acima de $120^\circ C$, o $BaTiO_3$ tem uma estrutura cúbica estável como mostra a figura 3. Abaixo de $120^\circ C$, esse material passa a ter uma estrutura tetragonal, onde o íon Ti^{+4} pode se situar em duas posições. Como nenhuma dessas posições está no centro da célula unitária, o centróide das cargas positivas não coincide com o das cargas negativas, formando portanto um dipolo elétrico. A figura 4 ilustra o que foi descrito. Embora este



deslocamento seja inferior a uma pequena fração de Angstrom, é muito maior que os deslocamentos iônicos que ocorre na maior parte dos sólidos. Como resultado, teremos um momento de dipolo elétrico intenso para a célula unitária, o que leva o BaTiO_3 a ter uma constante dielétrica muito elevada.^[11]

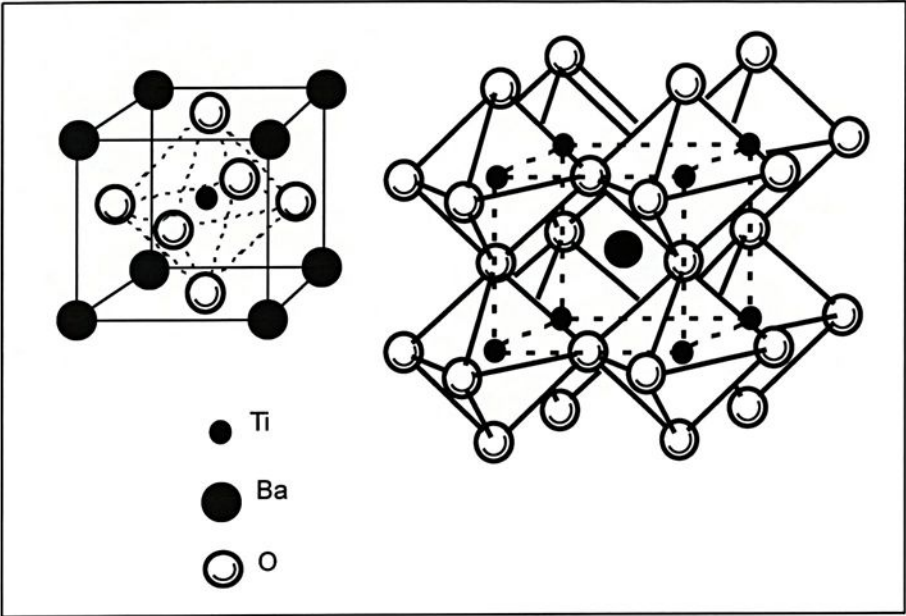


Figura 3 - Posições dos íons numa estrutura Perovskita ideal ^[5]

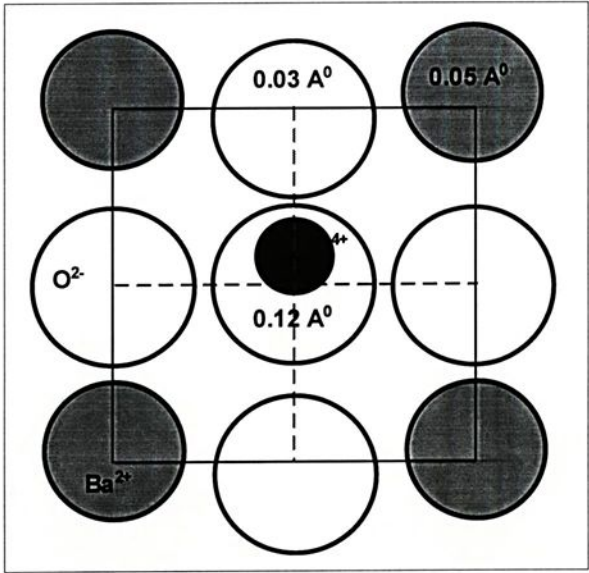


Figura 4 - Posição dos íons no BaTiO_3 tetragonal ^[5]

O PZT (Titanato, Zirconato de Chumbo) também possui uma estrutura Perovskita e ele é composto de uma solução sólida de PbTiO_3 e PbZrO_3 e o PZTN (Titanato, Zirconato e Niobato de Chumbo) é composto de PbTiO_3 , PbZrO_3 e PbNb_2O_6 .

O valor da constante dielétrica varia com a temperatura, conforme é mostrado na figura 5. Os picos indicados a -80 °C, 5 °C e 120 °C ocorrem devido a variações nas fases do material ^[11]. Felizmente, a dependência da temperatura e também outras propriedades como a constante dielétrica podem ser modificadas formando soluções sólidas numa ampla variação de composições. Na rede Perovskita, pode-se substituir o íon Ba^{+2} por Pb^{+2} , Sr^{+2} , Ca^{+2} , Cd^{+2} que a característica ferroelétrica será mantida. Similarmente, o íon Ti^{+4} pode ser trocado parcialmente por Sn^{+4} , Hf^{+4} , Zr^{+4} , Ce^{+4} , Th^{+4} .

As propriedades finais dos materiais ferroelétricos é fortemente afetado pela pureza do material utilizado e pelo procedimento na manufatura e na queima do material cerâmico. ^[5]

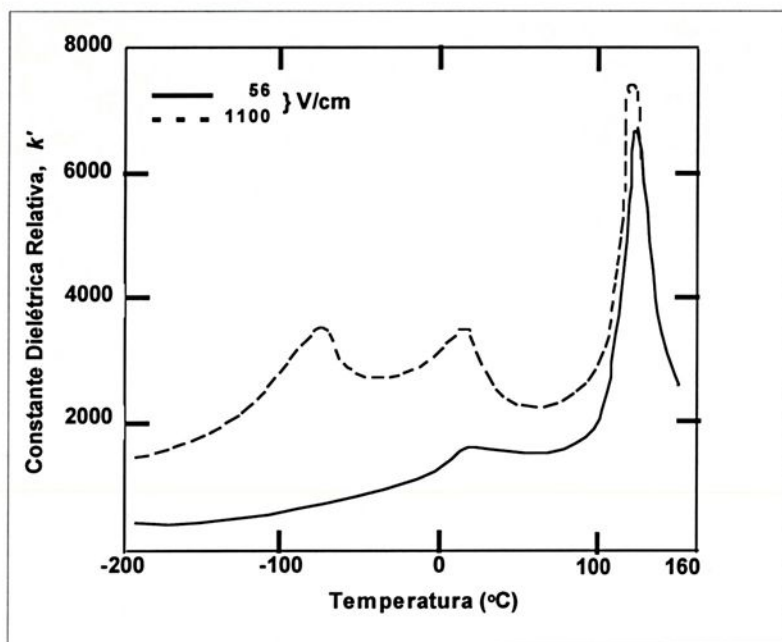


Figura 5 - Constante Dielétrica do Titanato de Bário em função da temperatura ^[5]

Como exemplo de materiais ferroelétricos, fora os já citados, temos: LiTaO_3 , WO_3 , KH_2PO_4 , sal Rochelle (tetrahidrato, tartrato de potássio e sódio). ^{[5][9]}

É importante salientar que todos os cristais no estado ferroelétrico são piezoelétricos, mas existem cristais não ferroelétricos que apresentam piezoeletricidade.

Todos os tipos de polarização que podem ocorrer em um dielétrico possuem uma certa inércia de movimento, isto é, existe um certo tempo necessário para que os dipolos sejam induzidos a se alinharem com o campo elétrico aplicado. Esse tempo é denominado de tempo de relaxação da polarização. Deste modo, esses mecanismos podem não ocorrer se houver uma inversão suficientemente rápida da tensão aplicada. Quando a frequência do campo elétrico aplicado excede à necessária para ocorrer a polarização, os dipolos não conseguem mais reorientar-se e o processo cessa. Como o tempo de relaxação dos quatro processos de polarizações vistos são diferentes, é possível separar experimentalmente as contribuições de cada processo ao valor da constante dielétrica.

A figura 6 mostra a variação da constante dielétrica relativa ou polarizabilidade total em função da frequência do campo elétrico alternado aplicado, destacando-se a contribuição de cada processo.

A polarização eletrônica é o único processo suficientemente rápido para acompanhar variações muito rápidas de um campo elétrico alternado. Isto é facilmente compreensível, uma vez que neste processo só se tem variação na estrutura eletrônica e pouca massa entra em jogo. Esse tipo de polarização predomina em dielétricos não polares.

A polarização iônica não é tão rápida para acompanhar variações intensas do campo; só contribuindo para a constante dielétrica até a região do infravermelho do espectro ($f \leq 10^{14}$ Hz).

A polarização por orientação, que envolve a movimentação de toda uma estrutura molecular, estando portanto, sujeita a uma determinada força de atrito, é muito mais lenta. Neste caso, o tempo de relaxação varia muito de uma substância para outra.

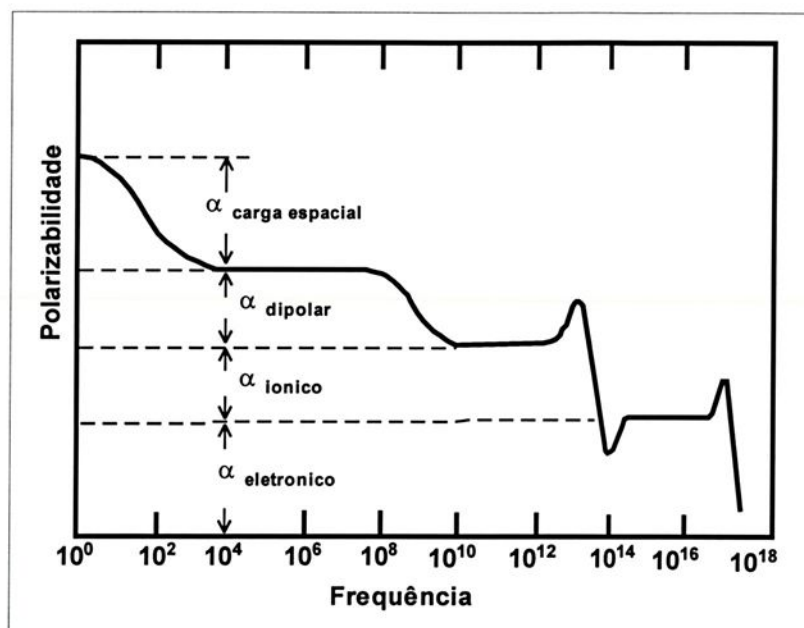


Figura 6 - Frequência dependente de várias contribuições da polarizabilidade (esquemático) ^[5]

Finalmente, a polarização por carga espacial é a mais lenta e só contribui para o valor da constante dielétrica a baixas frequências. ^{[5][11]}

2.II - Piezo e Piroeletricidade

Alguns materiais tornam-se eletricamente polarizados quando deformados mecanicamente e sofrem uma deformação quando colocado num campo elétrico. Quando o efeito é linearmente proporcional a causa, o fenômeno é chamado piezoeletricidade e o material é chamado piezoelétrico. ^[12]

Já o fenômeno da piroeletricidade consiste em uma variação na polarização elétrica resultante de variações na temperatura.

A diferença entre coeficiente piroelétrico e piezoelétrico é que no primeiro há a atuação do efeito secundário devido a expansão térmica. Enquanto o efeito piezoelétrico relaciona a propriedade dielétrica e elástica do material, o efeito piroelétrico relata a propriedade dielétrica e térmica do material.^[4]

As equações a seguir definem os coeficientes elétricos e mecânicos:

$$P = \eta \cdot E \quad (1)$$

$$S = s \cdot T \quad (2)$$

sendo: P (C/m^2) a polarização ou densidade volumétrica do momento de dipolo elétrico (está relacionado ao E);

E (V/m) o campo elétrico;

S (m/m) a deformação mecânica (está relacionada a T);

T (N/m) a tensão mecânica;

s (m^2/N) o módulo elástico ;

η (F/m) a susceptibilidade elétrica (está relacionada a k);

k é a constante dielétrica.

Nota-se que η é definida numa amostra sem forças mecânicas (amostra livre) e s é definida numa amostra sem campo elétrico (amostra em curto-circuito). Deve-se lembrar que existem três direções para a aplicação do campo elétrico, e três direções para aparecer a polarização, fazendo-se necessário 9 coeficientes na equação 1.

Do mesmo modo, existem seis deformações (dilatações ao longo dos três eixos e cisalhamento em volta destes três eixos) para cada uma das seis forças mecânicas aplicadas; desta forma, existem 36 coeficientes elásticos (equação 2).

Do mesmo modo, é fácil entender que os dipolos elétricos permanentes no material, podem ser alinhados numa direção nova quando o material é sujeito a força mecânica T . Este novo alinhamento causa uma nova polarização P , mesmo que o campo elétrico aplicado seja zero (amostra em curto circuito):

$$P = d \cdot T \quad \text{ou} \quad d = \Delta P / \Delta T \quad (3)$$

Esta relação linear expressa o efeito piezoelétrico direto. O coeficiente d é chamado de coeficiente piezoelétrico de tensão.

Por outro lado, a imposição de um campo elétrico E numa substância com dipolos elétricos permanentes deformará a substância devido às forças elétricas agindo nestes dipolos, mesmo que não tenha forças mecânicas (amostra livre):

$$S = d \cdot E \quad \text{ou} \quad d = \Delta S / \Delta E \quad (4)$$



Por motivos históricos, este efeito é chamado de efeito piezoelétrico inverso. A igualdade das constantes proporcionais d nos efeitos de piezoelétricidade é uma consequência da conservação da energia.

Outros coeficientes piezoelétricos podem ser utilizados como a relação da polarização P resultante de uma deformação mecânica S :

$$P = e.S \quad \text{ou} \quad e = \Delta P / \Delta S \quad (5)$$

sendo: e o coeficiente piezoelétrico de deformação. Tem-se também a relação:

$$d = e.s \quad (6)$$

que relaciona os dois coeficientes de piezoelétricidade através do módulo de elasticidade s .

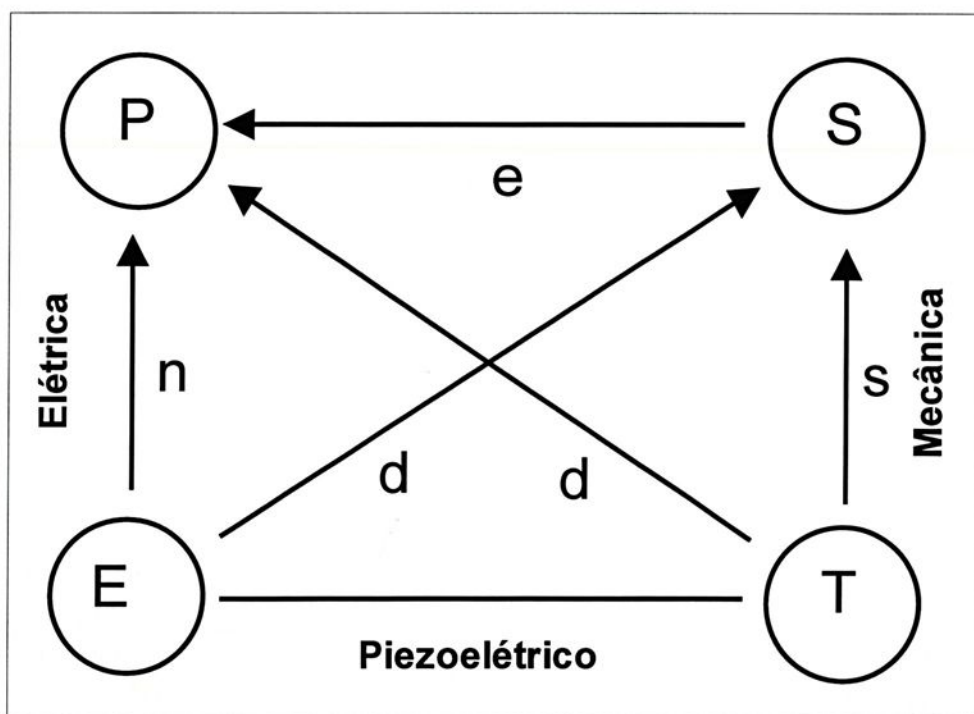


Figura 7 - Definição dos coeficientes elétricos de elasticidade e de piezoelétricidade ^[13]

A figura 7 apresenta de forma esquemática os coeficientes resultantes da relação entre as variáveis independentes E e T às deformações resultantes P e S .

Os três componentes de P , e os seis componentes de T , faz com que $\underline{d}$ e $\underline{e}$ tenham $3 \times 6 = 18$ componentes que caracterizam a piezoelétricidade. Eles podem ser organizados na seguinte matriz:

	T_1	T_2	T_3	T_4	T_5	T_6
P_1	d_{11}	d_{12}	d_{13}	d_{14}	d_{15}	d_{16}
P_2	d_{21}	d_{22}	d_{23}	d_{24}	d_{25}	d_{26}
P_3	d_{31}	d_{32}	d_{33}	d_{34}	d_{35}	d_{36}

onde 1, 2, 3 são x, y, z e 4, 5, 6 se referem ao cisalhamento em volta das direções x, y, z.

A figura 8 ilustra a nomenclatura e as convenções utilizadas para a obtenção do coeficiente piezoelétrico. As forças são consideradas positivas, no caso da T_1 T_2 T_3 , agirem para aumentar a dimensão nas respectivas direções. Deformações positivas resultam de forças positivas. Nota-se que as forças mecânicas T estão aplicadas em pares de tal forma que não haja translação nem rotação.

Diferente de η e s , que tem valores não nulos em todas as substâncias, muitas substâncias não tem piezoelectricidade alguma. Valores não nulos dos coeficientes d e e dependerão da substância ter momentos dipolos elétricos permanentes capazes de acoplar os campos de força mecânica e elétrica. Além disso, estes dipolos não devem estar caoticamente orientados, pois senão o acoplamento eletro-mecânico teria uma média nula.

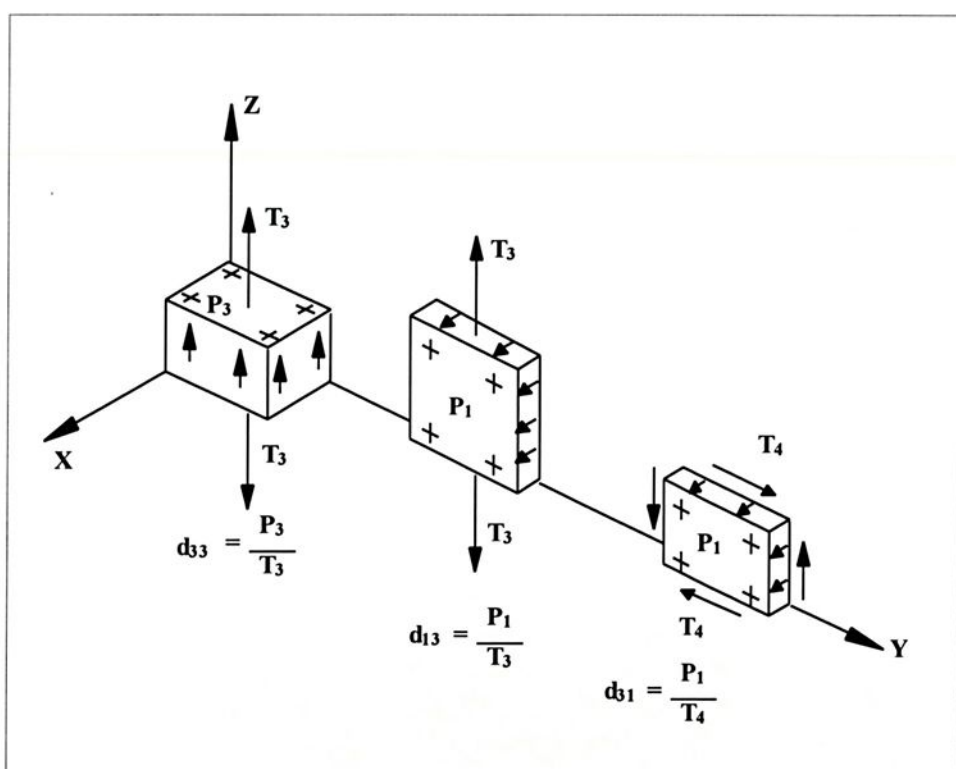


Figura 8 - Exemplos de polarizações positivas resultando de forças positivas ^[13]

Em cristais ferroelétricos, cada célula unitária da rede cristalina polariza espontaneamente em várias direções até a temperatura de Curie. Se o cristal é resfriado do ponto da temperatura de Curie na presença de um campo elétrico externo, o dipolo tende a alinhar na direção do campo aplicado. Se o cristal é então tensionado, a rede será distorcida induzindo uma mudança no momento de dipolo do

crystal (efeito piezoelétrico). A cerâmica de estrutura Perovskita é considerada uma massa de muitos cristalitos randomicamente orientados. Após ser aquecido, o material cerâmico será isotrópico e não exibirá o efeito piezoelétrico por causa desta orientação randômica. A cerâmica torna-se piezoelétrica em alguma direção escolhida pelo tratamento de "poling" que envolve exposição do material em um forte campo elétrico. Quando o campo é removido, o dipolo mantém o alinhamento imobilizado, fazendo-o permanentemente piezoelétrico; como mostra a figura 1. Este tratamento de "poling" é feito no estágio final da confecção do componente.

Como outros materiais isotrópicos amorfos, polímeros sintéticos comuns não apresentam piezoelectricidade. Ainda que o monômero tenha um forte momento de dipolo elétrico, esses dipolos são orientados randomicamente e uma deformação não pode produzir um conjunto de polarização elétrica. Entretanto, quando o dipolo elétrico intrínseco é de alguma forma induzido a manter alinhado ou parcialmente alinhado através de uma direção definida, deformações causam uma mudança na polarização elétrica intrínseca, daí cargas fluem num circuito externo e o material é piezoelétrico. Materiais com polarização elétrica intrínseca se encontram num estado dito eletreto, ou seja, o pó cerâmico ferroelétrico como o PZT, quando resfriado da sua temperatura de Curie com um campo elétrico aplicado e polímeros assimétricos como o PVC, quando resfriados da sua temperatura de transição vítrea com um campo elétrico aplicado, resultam num eletreto.

Muitos polímeros sintéticos retêm seu estado de eletreto mesmo que seja aquecido e resfriado várias vezes ou aquecidos a temperaturas elevadas numa região livre de campo elétrico.

O polímero mais famoso preparado desta forma é o PVDF (poli fluoreto de vinilideno). PVDF estirado e polarizado pode ter um coeficiente d_{31} maior que 50×10^{-12} C/N. Este coeficiente de tensão piezoelétrico não é maior que da cerâmica PZT e sal Rochelle mas o PVDF deforma bem mais, para uma dada força, que esses materiais. Sua alta compliança é uma das razões de se fazer alto falantes e microfones de PVDF e não de sal Rochelle ou PZT.^[12]

Materiais sem momentos de dipolos permanentes, e substâncias amorfas cujos momentos de dipolos tem orientações caóticas, não tem piezoelectricidade intrínseca. A deformação mecânica em primeira ordem, não pode causar uma separação de carga elétrica. Inversamente, um campo elétrico não está acoplado a deformações elásticas. Eletrostricção é um efeito de segunda ordem pelo qual todos os materiais se deformam proporcionalmente ao quadrado do campo elétrico.

Porém, todos os materiais exibem uma piezoelectricidade aparente relacionada aos efeitos de segunda ordem devido aos dipolos elétricos induzidos por um campo elétrico externo constante. A piezoelectricidade induzida pelo campo elétrico pode ser mostrada e ser relacionada ao mesmo efeito quadrático que causa eletrostricção. Num material amorfo, onde não há polarização proporcional ao E^2 e nem piezoelectricidade inerente, pode se escrever a polarização elétrica P e a deformação mecânica S como funções do campo elétrico E e da tensão mecânica T

$$P = \eta.E + 2.\gamma.E.T \quad (7)$$

$$S = s.T + \gamma.E^2 \quad (8)$$



sendo: η a suscetibilidade elétrica com força nula;
 s a o módulo elástico com campo elétrico nulo;
 γ o coeficiente de eletrostricção .

A figura 9 mostra a piezoeletricidade induzida por um campo elétrico constante para diversos polímeros sintéticos amorfos.

Observe que o valor do coeficiente piezoelétrico para o mesmo campo aplicado é maior para os materiais polares que tem coeficientes dielétricos maiores e que o coeficiente da piezoeletricidade aparente varia linearmente com o campo aplicado obedecendo a seguinte relação: ^[13]

$$d = e.s = E(\delta k / \delta S + k)s \quad (9)$$

sendo: d o coeficiente de piezoeletricidade de tensão induzido;
 s o módulo de elasticidade;
 E o campo elétrico;
 k a constante dielétrica;
 S a deformação mecânica.

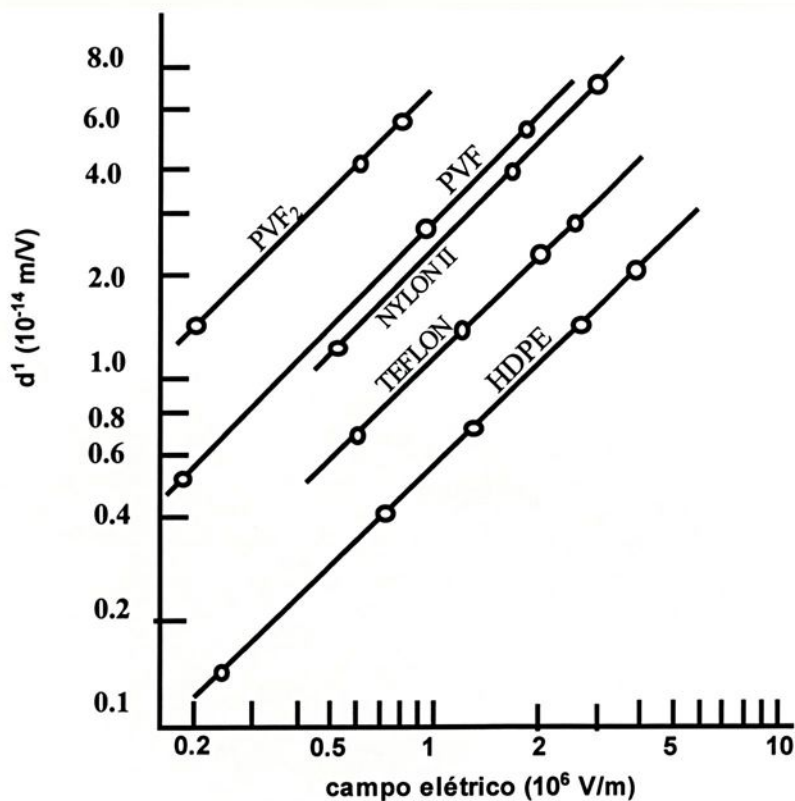


Figura 9 - Piezoeletricidade induzida pelo campo elétrico nos polímeros sintéticos [13]

2.III - Técnicas de Medidas

Uma variedade de métodos tem sido desenvolvido para medir a constante piezoelétrica de filmes.

A mais típica medida piezoelétrica é aplicar uma tensão ou força senoidal constante ao filme e observar a corrente de curto-circuito ou a tensão do circuito aberto através dos eletrodos que são depositados na superfície do filme.

A constante piezoelétrica complexa (d^* e e^*) é obtida medindo-se a amplitude e a fase da resposta. Medidas simultâneas do espectro da frequência de constante complexa foi realizada por Hayakawa e Wada na faixa de frequências de 10^{-3} a 30 Hz. Um sistema de gravação automático foi desenvolvido por Furukawa e Fukada que é capaz de medir d^* e e^* de 0.1 a 30 Hz na faixa de temperatura de -120 a 120 °C.

A piezoeletricidade inversa de filmes poliméricos é observada aplicando-se um campo elétrico senoidal na amostra e medindo a tensão ou força induzida com mesma frequência. Em cristais, a constante d é obtida através de análise de Raio-X sob campo elétrico estático.^[4]

O método convencional para medida da constante piroelétrica é através da observação da corrente piroelétrica reversível durante aquecimento ou resfriamento do filme a taxa constante.

A resposta dinâmica da piroeletricidade é obtida pela excitação de um pulso com um laser ou excitação periódica com uma luz incidente.

O efeito inverso da piroeletricidade (o efeito eletrocalórico) é medido através do aumento da temperatura adiabática sob aplicação de um campo elétrico.^[4]

2.IV - Aplicação

Os materiais piezoelétricos têm aplicação em^{[4][5][9]}:

- microfones;
- hidrofones;
- microfones médicos para fonocardiogramas fetais;
- monitores para avaliar corações;
- sensores de pressão (medidores de pressão);
- transdutores ultra-sônicos, especialmente em microondas ultra-sônicas, modulação de luz ultra-sônico, equipamento médico ultra-sônico, testes de materiais não destrutivos, mecanismos de emissão acústica, sistemas de radar e máquinas ultra-sônicas;
- sistemas de comunicação telefônico;
- televisão a cores;
- circuitos que requeiram controle de frequência como em relógios, usam-se o quartzo.



Os materiais piroelétricos têm sido utilizados em ^{[4][5]}:

- detectores óticos para radiação infravermelho;
- medidas de reflexividade absoluta;
- máquinas copiadoras;
- alarme contra incêndio;
- espectroscopia fototérmica.



Capítulo 3

Estado da Arte

3.1 - O sensor térmico

A utilização de material piroelétrico para medir diferenças na temperatura é importante pois todos os outros tipos de sensores de temperatura (termistor e termopar por exemplo) dependem do contato direto com o corpo ou a substância a ser medida, enquanto que os detectores piroelétricos captam a energia radiante de corpos em movimento ou relativamente distantes para medir temperaturas que danificariam os sensores de contato.^[14]

Neste capítulo será tratado como ocorre o efeito piroelétrico, quais os materiais piroelétricos possíveis de serem utilizados, do que consiste o detector piroelétrico e as características gerais do sensor contra incêndio.

3.1.a - O efeito piroelétrico

Centenas de anos atrás, já se notava o efeito piroelétrico no mineral turmalina embora não se conseguisse explicá-lo na época. No século IX iniciou-se os entendimentos das propriedades piroelétricas do sal Rochelle, mas só nos últimos 45 anos é que se iniciou o desenvolvimento de detectores piroelétricos de infravermelhos. Em 1970, Putley^[16] publicou um artigo muito importante a respeito do efeito piroelétrico em detectores infravermelhos.

O efeito ocorre em certos materiais que possuem uma polarização elétrica decorrente da variação da temperatura. Como a maioria dos materiais piroelétricos são ferroelétricos, a direção de sua polarização pode ser mudada com a aplicação de um campo elétrico conveniente e se é atingida a temperatura de Curie (T_c), sua polarização cai a zero. O gradiente da polarização com relação a temperatura (dP/dT), em uma temperatura particular T é expressa pelo coeficiente piroelétrico $[p(T)]$.^[15,16]

Atualmente uma considerável quantidade de pesquisa e desenvolvimento tem sido feito a respeito de detectores piroelétricos, incluindo aspectos como material empregado, projetos de fabricação e aplicações.^[15]



3.1.b - O detector piroelétrico

Na prática, o detector piroelétrico é feito de fatias de materiais piroelétricos com eletrodos de metais nas faces opostas. Se o material utilizado é ferroelétrico, a polarização do material é orientada com a aplicação de um campo elétrico conveniente, próximo a temperatura de Curie do material. Como a polarização interna é compensada com cargas superficiais de ambas as faces, só se observa diferença de tensão no detector piroelétrico quando há variação na radiação incidente, ou seja, só pode ser usado no modo de radiação alternada. A figura 10 ilustra o detector piroelétrico.

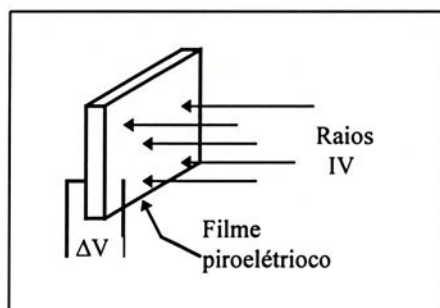


Figura 10 - Detector de radiação térmico^[18]

A radiação incidente aquece o detector, variando a polarização com a mudança na temperatura e alterando o coeficiente piroelétrico do material. Esta mudança na polarização aparece como uma carga no capacitor formado pelo detector com seus dois eletrodos. Geralmente esta carga é da ordem de 10^{-16} C numa capacitância da ordem de 10 pF.^[15]

A radiação térmica convertida em tensão ou corrente pelo detector deve ser amplificada formando um sensor piroelétrico, mostrado na figura 11.^[19]

O detector transforma não só a radiação, mas também ruído presente, devido a flutuação na temperatura.

Como a carga detectada é muito pequena, é necessário utilizar amplificadores de alta impedância de entrada. O mais comum é o seguidor de tensão JFET (transistor de junção com efeito de campo) simples mostrado na figura 12.a .

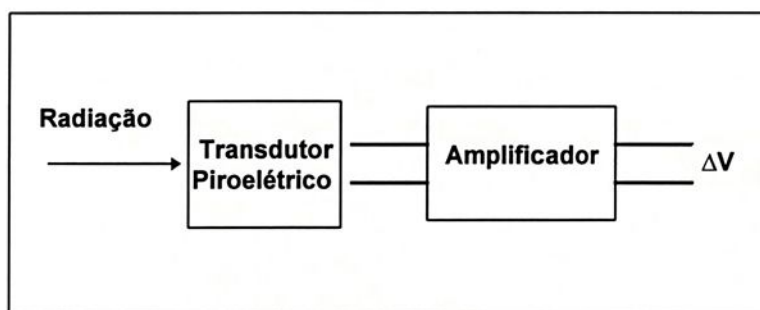


Figura 11 - Diagrama esquemático do sensor piroelétrico: um detector piroelétrico e um amplificador ^[19]

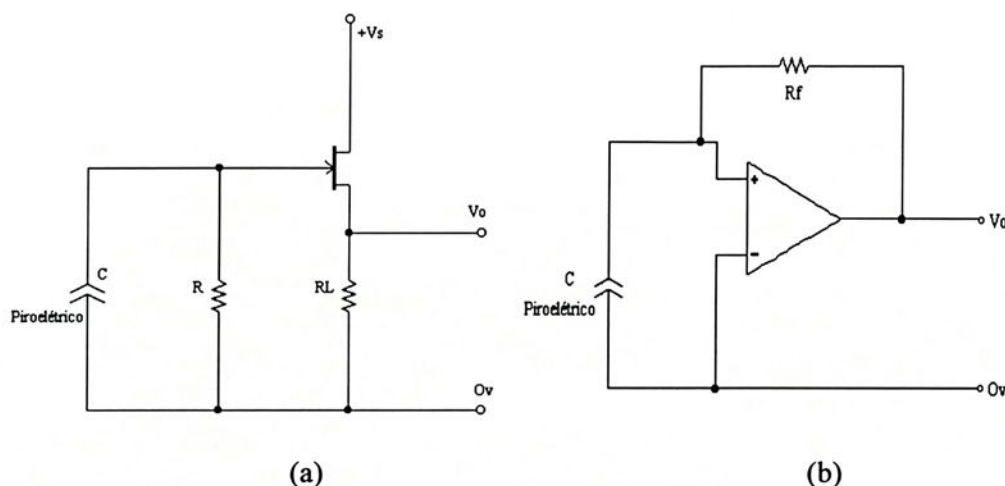


Figura 12 - Arranjos alternativos de amplificadores^[16]

Se o resistor de polarização (R) é suficientemente grande, então a tensão de saída V_o corresponde a carga piroelétrica na capacitância do detector. Para isso ser verdade a baixas frequências (~ 1 Hz), o valor de R deve pelo menos ter $10^{11} \Omega$.

Se o resistor é pequeno, então V_o é proporcional a corrente gerada pelo detector e que flui através de R . Isto é verdade para frequências de modulação bem abaixo do inverso da constante de tempo elétrica, RC . Um arranjo alternativo para monitorar a corrente do detector é mostrado na figura 12.b. A corrente flui através do resistor de realimentação do amplificador (R_f) que agora pode ser maior desde que a constante de tempo é $R_f C$ dividido pelo ganho de malha aberta no amplificador.

Devido ao ruído do sinal, geralmente é mais difícil produzir amplificadores de corrente que amplificadores de tensão simples. As capacitâncias perdidas no resistor de realimentação (R_f) também constituem problema para se obter resposta nas frequências desejadas.

Os parâmetros importantes para o detector são:

3.1.b.i - Responsividade ou Sensibilidade:

É definida como o sinal gerado (corrente ou tensão) quando se expõe o detector a uma radiação que é modulada a uma frequência angular ω . Se o detector é conectado a um amplificador de alta impedância, como o mostrado na figura 12.a, então o sinal observado é igual a tensão produzida pela carga q . O detector pode ser representado como um capacitor (C), um gerador de corrente (i) e uma resistência em paralelo ($1/G_e$) como mostrado na figura 13.^{[15][16][19]}

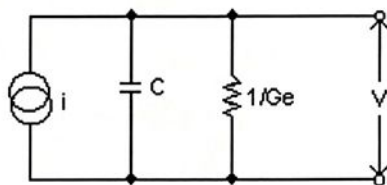


Figura 13 - Circuito Equivalente do Detetor Simples^[16]

A responsividade de voltagem é definida como:^[15]

$$R_v = \frac{V_o}{I_\omega} = \frac{\eta \cdot p}{c \cdot \epsilon_o \cdot \epsilon_r \cdot A \cdot f} \quad (10)$$

sendo: V_o a tensão de saída;

I_ω a potência de entrada;

η a emissividade da superfície (fração absorvida da energia incidente);

p o coeficiente piroelétrico;

c o calor específico volumétrica;

ϵ_o a permissividade no vácuo;

ϵ_r a permissividade relativa do material;

A a área do eletrodo;

f a frequência angular de modulação da luz.

Portanto, obtém-se uma alta responsividade quando o material possui alto coeficiente piroelétrico, pequena capacidade térmica e pequena constante dielétrica.

Para baixas frequências, a sensibilidade é proporcional a p/ϵ enquanto que para altas frequências, ela é proporcional a p . Isto implica que materiais piroelétricos com baixas constantes dielétricas (polímeros) apresentam melhor performance a baixas frequências.^[18]

Segundo Das-Gupta^[2], a figura de mérito piroelétrico (FM) é obtida pela relação:

$$FM = \frac{p(T)}{k} \quad (11)$$

sendo: $p(T)$ o coeficiente piroelétrico com relação a temperatura;

k a constante dielétrica relativa;

3.1.b.ii - Detectividade

Este parâmetro depende do nível de ruído. Pode ser definido como a relação sinal/ruído pela energia radiante que incide sobre o detector.

As principais fontes de ruído são:^[20]

- 1) ruído da radiação ou da flutuação da temperatura (ΔV_T);
- 2) ruído de Johnson na resistência em paralelo (ΔV_J);
- 3) ruído do amplificador de corrente (ΔV_i);
- 4) ruído do amplificador da tensão (ΔV_v);

Para cada tipo de ruído citado, há uma energia equivalente do ruído (NEP) que é expressa pela relação da variação da tensão do ruído pela responsividade da tensão ($\Delta V_N/R_v$). Por conveniência, se usa detectividade D que é expressa por:



$$D = (\text{NEP})^{-1} \quad (12)$$

Geralmente a performance do detector é expressa em termos de detectividade normalizada D^* que é expressa por:

$$D^* = D \cdot A^{1/2} \quad (13)$$

sendo: A a variação da tensão com relação ao ruído.^[16]

A detectividade do sensor piroelétrico com relação ao ruído de Johnson é expressa pela relação:^[21]

$$D^* = \left[\frac{p}{C_p \cdot \rho \sqrt{(\epsilon_r \cdot \tan \delta) / \epsilon_0}} \right] \cdot \left[\frac{\eta}{\sqrt{4 \cdot K \cdot T \cdot f \cdot L \cdot \epsilon_0}} \right] \quad (14)$$

sendo: ρ a densidade do material;
 K a constante de Boltzmann;
 T a temperatura de operação;
 L a espessura da amostra.

O primeiro termo contém só parâmetros do material enquanto o segundo termo contém parâmetros de fabricação e operação do material. Desta forma, vê-se que D^* é limitado através dos parâmetros do material e pelo processo de fabricação. Diminuindo-se a espessura da amostra, aumenta-se D^* . Mas este não deve ser tão fino, pois senão diminuirá a resistência em paralelo, resultando num maior ruído e consequentemente diminuindo-se o valor de D^* .^[21]

3.1.c - O material piroelétrico

Há 2 grupos de materiais piroelétricos: lineares e ferroelétricos. Nos materiais lineares, a polarização não pode ser mudada pela inversão do campo elétrico aplicado; faz parte deste grupo a Turmalina, o Sulfato de Lítio, o Sulfeto de Selênio, o Sulfeto de Cádmio. Nos materiais ferroelétricos, a polarização pode ser invertida com a aplicação de um campo elétrico. Alguns dos materiais com esta características são: Tantalato de Lítio (TaO_3Li), Niobato de Estrôncio e Bário (SBN), Zirconato Titanato de Chumbo (PZT), Zirconato de Chumbo (PZ) e Sulfato de Triglicina (TGS). Em adição, há o material polimérico Fluoreto de Polivinilideno (PVDF).^[17]

Analisando a equação da responsividade ou sensibilidade e da figura de mérito, o material piroelétrico deve apresentar simultaneamente alto coeficiente piroelétrico $[p(T)]$, baixa constante dielétrica (k) e baixo calor específico volumétrico (c). A tabela I mostra os valores desses parâmetros mais o coeficiente piezoelétrico, a temperatura de Curie, a figura de mérito (FM) e a FM com relação ao PZT de alguns materiais.



Tabela I - Alguns parâmetros para materiais piroelétricos comuns (300 K)

Material	ρ (10^3 Kg/m^3)	$p(T)$ ($10^{-4} \text{ Cm}^{-2}\text{K}^{-1}$)	k	c ($\text{J/cm}^3\text{K}$)	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	d_{33} (10^{-12} C/N)	FM (10^{-6})	FM/FM _{PZT}
TGS	-	2.8	38	2.3	49	25	7	40
TaO ₃ Li	-	1.8	54	3.3	620	-	3	20
PZT	7.5	2.7	1200	3.2	365	110	0.2	1
PZ	-	3.5	250	2.6	200	-	1	5
PVDF	1.96	0.3	10	2.4	>100	20	3	20
SBN	-	6.5	380	2.3	116	-	2	10
BaTiO ₃	5.7	2.0	1700	-	120	78	0.1	0.5

A performance do Zirconato de Chumbo é comparável ao do Tantalato de Lítio quando não se trabalha com detectores de áreas grandes.

A maior vantagem da cerâmica sobre os cristais é a relativa facilidade de produzir grandes blocos através da técnica de prensagem a quente. Esses blocos podem ser cortados, lapidados e polidos, não necessitando orientar a polarização durante o processo de fabricação, pois pode-se polarizar na direção desejada através da aplicação de um campo elétrico conveniente a temperaturas elevadas. Uma importante vantagem de PZ é que a condutividade elétrica pode ser controlada com pequenas modificações na composição, sem alterar muito as outras propriedades. É possível obter resistividades de $10^9 \Omega\text{m}$ a $10^{11} \Omega\text{m}$. Esta condutividade elétrica significa que o resistor polarizado FET pode ser omitido do detector, dando uma vantagem significativa na manufatura do sensor e uma redução no custo do detector. A condutividade da cerâmica aumenta com o aumento da temperatura, compensando no aumento da corrente de fuga do FET.^[15]

3.II - O sensor contra incêndio

É possível fazer sensores com o alarme contra incêndio usando-se detectores piroelétricos.

Para detectar fogo, normalmente o sensor opera com comprimentos de onda de $4 \mu\text{m}$. O alarme é acionado só quando o sensor detecta a variação do sinal correspondente à frequência de oscilação da chama, geralmente dentro de 5 a 40 Hz. Para se evitar o acionamento do alarme devido a radiação solar, utiliza-se janelas de vidros.^[15]



Capítulo 4

Experimental

4.1 - Confeção das amostras

Para a obtenção da poliuretana, mistura-se o pré-polímero derivado do óleo de mamona EM 218 ao poliol 21L fornecidos pelo Dr Gilberto Chierice da USP de São Carlos. O PZT foi adquirido da American Piezo Ceramics (APC), EUA com diâmetro médio de 2 μm , medido no Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar.

Após várias tentativas frustradas, chegou-se ao seguinte procedimento para o preparo do composto:

- Pesa-se o pó cerâmico na proporção desejada.
- Em outro recipiente, pesa-se o poliol 21L na proporção de 0,6 parte em relação ao pré-polímero.
- Coloca-se aos poucos o pó de PZT, misturando-se bem até obter uma massa homogênea.
- Faz-se vácuo nesta mistura para retirar o ar da amostra.
- Adiciona-se o pré-polímero EM 218 na proporção de 1,0 parte.
- Mistura-se bem e novamente, faz-se vácuo.
- Despeja-se a amostra sobre uma placa de vidro.
- A placa é colocada no sistema de centrifugação que consiste num rotor com velocidade variável.
- Formado o filme, este é secado durante 24 h.
- Retira-se o filme da placa após 1 dia imerso na água.
- Através de um vazador metálico, cortam-se as amostras no tamanho adequado.
- Deposita-se por evaporação na metalizadora Cooke Vacuum, eletrodos de alumínio em ambas as faces. A área do eletrodo é delimitada pelo uso de máscaras.

4.11 - Polarização da Amostra

Existem certos tipos de materiais (materiais ferroelétricos) que possuem polarização espontânea com a ausência da aplicação de um campo elétrico como o PZT, BaTiO_3 , PZTN. Mas nessa condição, os dipolos elétricos estão dispostos de uma



forma caótica tendo uma polarização resultante nula.^[22] Para orientar esses dipolos elétricos, utiliza-se o sistema TSC exibido na figura 14, que mostra o corpo principal do sistema TSC da Toyo Seiki e que consiste de uma estufa com temperatura controlável e que através de ligações elétricas convenientes, permitem a polarização da amostra.^[23]

A orientação e congelamento dos dipolos elétricos são obtidos da seguinte maneira (processo de polarização):^[23]

- Aquece-se a amostra até a temperatura de polarização (temperatura estável).
- Aplica-se um campo elétrico de polarização por determinado tempo (tempo de polarização).
- Mantendo-se o campo, resfria-se a amostra até a temperatura ambiente.
- Desliga-se o campo elétrico aplicado.

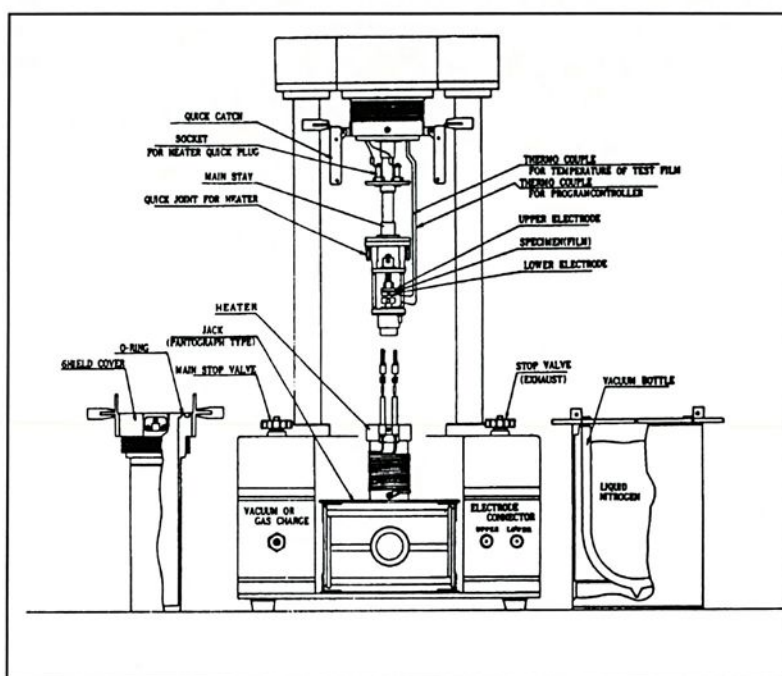


Figura 14 - Corpo Principal do Sistema TSC de medida ^[24]

4.III - Sistema de Medidas

4.III.a - Coeficiente Piroelétrico $[p(t)]$

O coeficiente piroelétrico é um parâmetro que mostra a variação da polarização elétrica resultante da variação na temperatura.^[25]

A amostra previamente polarizada é aquecida a uma taxa linear conhecida e a corrente de despolarização é registrada através de um registrador x-t modelo RB 102 com 2 canais da Equipamentos Científicos do Brasil (ECB).

O coeficiente piroelétrico é obtido através da fórmula: ^[2]

$$p(t) = \frac{1}{A} \left(\frac{I_p}{\Delta T / \Delta t} \right) \quad (15)$$

sendo: A a área da amostra;

I_p a corrente piroelétrica de curto circuito obtida no TSC;

$\Delta T / \Delta t$ a taxa de aquecimento.

4.III.b - Coeficiente Piezoelétrico d_{31} e d_{33}

O coeficiente piezoelétrico d mostra a variação linear da polarização elétrica quando o material é tensionado:

$$d = \frac{\Delta P}{\Delta T} \quad (16)$$

sendo: P a polarização;

T a tensão mecânica.

O d_{31} e o d_{33} são 2 dos 18 componentes que caracterizam a piezoeletricidade. A figura 8 ilustra as convenções utilizadas para a obtenção do coeficiente piezoelétrico d_{13} e d_{33} . Para o coeficiente piezoelétrico transversal d_{31} , aplica-se a tensão mecânica na direção x (1) e mede-se a polarização no eixo z (3); já o coeficiente piezoelétrico longitudinal d_{33} , aplica-se a tensão mecânica na direção z (3) e mede-se a polarização criada no eixo z (3).

4.III.b.i - Medida do Coeficiente d_{31}

A figura 15 apresenta o diagrama de bloco do sistema de medida pelo método do nulo, baseada numa idéia de Eiichi Fukada [26]. Além de medir o coeficiente piezoelétrico transversal, este aparelho mede também o coeficiente piezoelétrico longitudinal e simultaneamente é possível medir a corrente de polarização enquanto a amostra é polarizada eletricamente variando-se sua temperatura.

O método do nulo tem este nome pois implica no cancelamento da carga de polarização na condição de campo elétrico nulo, que gera o efeito piezoelétrico durante a deformação mecânica da amostra.

De acordo com a figura 15, os efeitos piezoelétricos são medidos da seguinte forma: aplica-se ao filme (AM) uma tensão mecânica senoidal T através de um transdutor eletromagnético (TR) da Toyo Seiki, numa frequência ω constante. Esta tensão faz gerar na amostra uma diferença de potencial que é conduzida para retificadores síncronos (MULT) que através de potenciômetros θ' e θ'' , que acoplados respectivamente a um capacitor (C) e a um resistor (R) anulam o sinal no galvanômetro (GA). O capacitor anula a componente da tensão piezoelétrica em fase com a força e o resistor cancela a componente de tensão piezoelétrica 90° fora de fase.



O nanoamperímetro (NA) permite determinar as correntes de polarização devido a condutividade da amostra quando a amostra for polarizada por um potencial V_o durante a medida do coeficiente piezoelétrico.

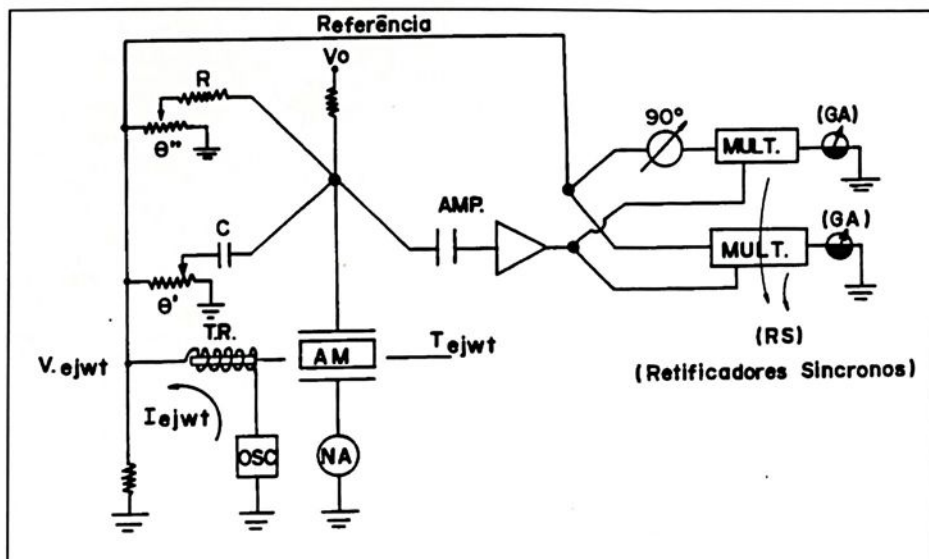


Figura 15- Esquema simplificado do Método do Nulo ⁽¹³⁾

De posse dos dois valores de θ obtém-se os valores da constante piezoelétrica d' e d'' através da relação:

$$d = d' - i.d'' \quad (17)$$

$$d' = \alpha \left(\frac{eL}{A} \right) \theta' C \quad (18)$$

$$d'' = \alpha \left(\frac{eL}{A} \right) \frac{\theta''}{\omega R} \quad (19)$$

sendo: d a constante piezoelétrica complexa;
 d' a componente da cte piezoelétrica em fase;
 d'' a componente da cte piezoelétrica 90° fora de fase;
 e a largura da amostra;
 L a espessura da amostra;
 A a área do eletrodo;
 ω a frequência angular;
 α a cte de força do transdutor = 2,0V/N.

4.III.b.ii - Medida do Coeficiente d_{33}

O coeficiente piezoelétrico longitudinal d_{33} pode ser determinado com o eletrômetro diferencial mas para obter uma medida mais precisa, utilizou-se o

aparelho adquirido da American Piezo-Ceramics, Inc. O aparelho é calibrado através de uma amostra padrão com d_{33} conhecido. A amostra a ser medida é tensionada longitudinalmente e o potencial elétrico gerado é medido num milivoltímetro acoplado ao Pennebaker Model 8000 Piezo d_{33} Tester. A figura 16 fornece uma visão do aparelho de medida.

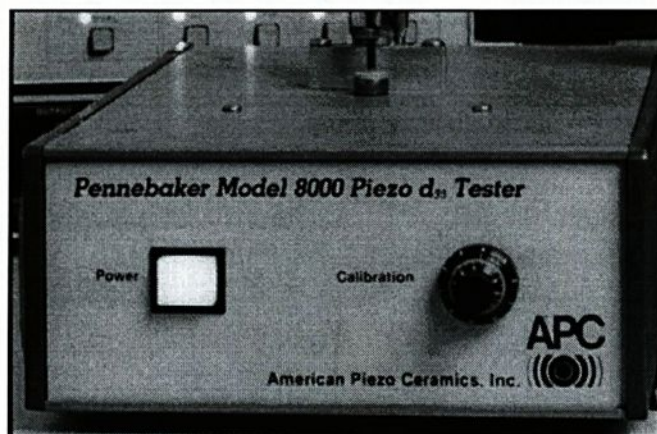


Figura 16 - Aparelho de Medida do coeficiente piezoelétrico d_{33}

4.III.c - Constante Dielétrica

A constante dielétrica ou permissividade dielétrica relativa foi obtida com o auxílio do LF Impedance Analyser Mod. 4192A [5 Hz - 13 Hz] da Hewlett Packard (HP) (figura 17) em função da frequência, variando-se a porcentagem de cerâmica na composição do compósito.

Para as medidas de permissividade dielétrica relativa e o índice de perda em função da variação da temperatura, o aparelho da figura 17 foi convenientemente acoplado ao TSC da figura 14. A aquisição de todos os dados foram feitos através de um micro computador PC 386 acoplado ao aparelho.

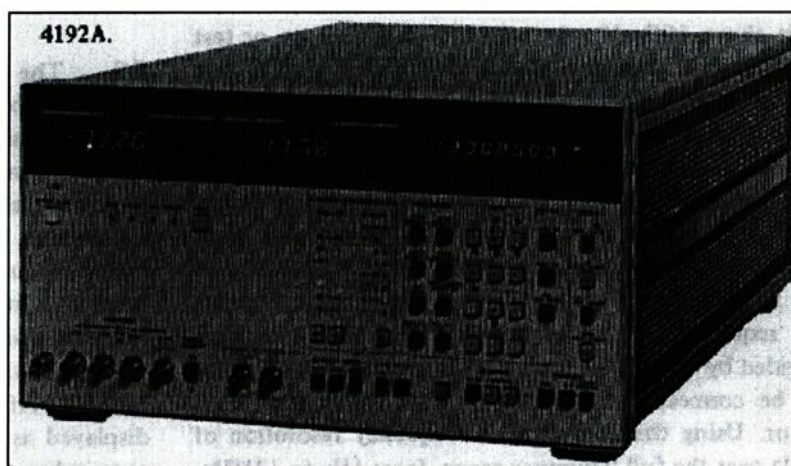


Figura 17 - Aparelho para a medida da constante dielétrica

4.III.d - Medidas Fotopiroelétricas

Através deste sistema, foi possível fazer medidas do efeito piroelétrico do compósito PZT/PU. Seguindo o modelo de espectroscopia fotopiroelétrica (PPES) desenvolvido em 1985 por Mandelis, o professor Washington Luiz de Barros Melo desenvolveu um sistema de medida fotopiroelétrica no Laboratório de Fototérmica da UNESP - Ilha Solteira.

A incidência de uma luz modulada sobre a superfície do detector faz variar a temperatura sobre o detector piroelétrico, variando a polarização elétrica e gerando um sinal elétrico. A tensão elétrica gerada é expressa por:

$$V = \left[\frac{p}{\epsilon \epsilon_0} \right] L \Delta T \quad (20)$$

sendo: p o coeficiente piroelétrico;
 L a espessura do detector;
 ϵ a permissividade dielétrica do material;
 ϵ_0 a permissividade no vácuo;
 ΔT a variação da temperatura no detector.

A grande vantagem desta técnica consiste na simplicidade da detecção com relação a variação da temperatura e principalmente na alta relação sinal/ruído.^[18]

4.III.d.i - Descrição do Sistema

O esquema do sistema de medida se encontra na figura 18. A fonte de luz é obtida utilizando-se uma lâmpada halogênica incandescente (luz branca) de 250 W. Esta luz é colimada através de uma lente para atravessar um chopper mecânico que variará a frequência de modulação da luz incidente. A luz é desviada com o auxílio de um espelho e outra lente é disposta de tal forma a se obter um ponto focal de luz sobre o filme amostra de aproximadamente 3 mm de diâmetro.^[18]

O sinal elétrico gerado com a incidência de luz sobre o filme piroelétrico é filtrado e amplificado pelo lock-in que acoplado a um computador faz a aquisição dos dados de tensão (intensidade do sinal) versus frequência de modulação da luz.

Para a medida da sensibilidade do detector piroelétrico, utilizou-se o esquema da figura 18, colocando-se uma máscara com orifícios de diâmetro A crescente e conhecidos na entrada da câmara sensora. Para cada incidência da luz modulada sobre os orifícios registrou-se, no computador, os valores da tensão gerada (V) que foram medidos pelo lock-in. A potência incidente na amostra (I_0) foi medido através do medidor de potência LM-1 fabricada pela CARLZEISS JENA . De posse deste valor, mediu-se a potência de entrada (I_ω) através da fórmula:



$$I_{\omega} = I_0 \cdot A \quad (21)$$

Sendo $R_v = V/I_{\omega}$, o valor da tangente da reta fornece a sensibilidade do detetor.

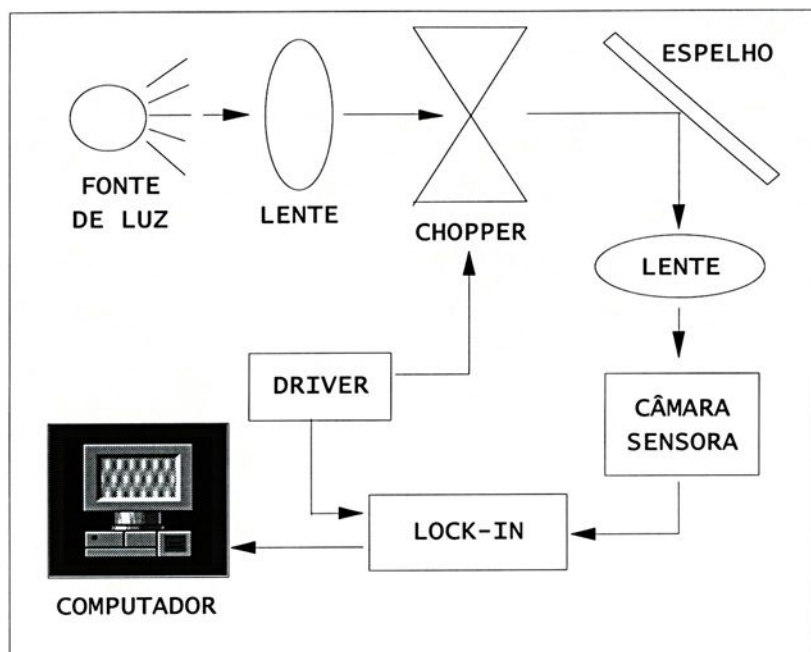


Figura 18 - Esquema do Sistema de Medida Fotopiroelétrica ^[18]

A câmara sensora usada neste ensaio está ilustrada na figura 19 e será descrita como segue:

- I. Tampa: este dispositivo feito de alumínio serve para fazer o contato elétrico entre a face superior da amostra e o corpo externo. A tampa fica rigidamente conectada ao corpo externo através de parafusos. A finalidade do orifício no centro da tampa é de passagem da luz para atingir o filme sensetivo.
- II. Suporte de amostra: esta parte consiste de um disco de teflon que se encaixa no interior do corpo externo. Este disco tem a função de isolar eletricamente a face inferior da amostra (compósito: PZT/PU) do corpo externo, como mostra a parte II da figura 19. A amostra é encaixada sobre a saliência do disco de teflon. O orifício do disco serve de passagem do fio que faz contato elétrico com a face inferior da amostra e o pino central do conector BNC.
- III. Corpo externo: é feito de alumínio e tem o formato de um copo. Ligado a este, há um conector tipo BNC que serve para conectar o sinal elétrico gerado na amostra ao lock-in.

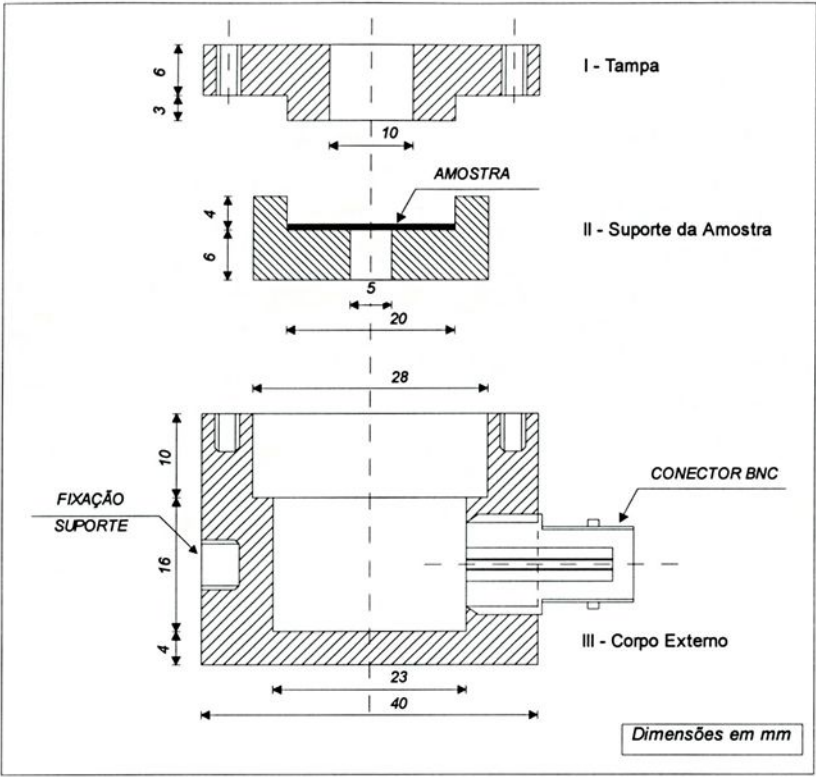


Figura 19 - Corte Transversal da Câmara Sensora

4.III.d.ii - Amostras Usadas

As amostras usadas para as medidas fotopiroelétricas foram polarizadas a 363K, durante 1h com um campo de 6MV/m ou 10MV/m. A tabela II mostra as características de cada amostra usada no experimento.

Tabela II - Características dos Compósitos PZT/PU

Amostra Número:	% volume de PZT no compósito	Campo Aplicado (MV/m)	Espessura do Compósito (μm)
1	19	10	110
2	23	10	170
3	32	6	80
4	32	6	180
5	32	10	260
6	32	10	130

A amostra em forma de filme é metalizada com alumínio em ambas as faces (20 mm de diâmetro) e seu centro da face superior é pintado de preto (10 mm de diâmetro) com caneta de retroprojektor. Esta tinta preta serve para maximizar a absorção da luz causada pelo aumento da temperatura no filme que, por sua vez, fornece um sinal elétrico maior.

A face inferior da amostra foi colada a uma chapa de latão de 1 mm de espessura e 20 mm de diâmetro. Para a colagem, utilizou-se cola “araldite” misturada com uma pequena quantidade de alumínio em pó para garantir o contato.

Para cada amostra, os ensaios foram realizados duas vezes para verificar sua reprodutibilidade. Foram usados dois intervalos de frequência de modulação: 10 a 200 Hz e 100 a 800 Hz.

4.III.e - Construção do Alarme contra Incêndio

A caixa do alarme contra incêndio foi feita de alumínio, medindo 5 cm de largura, 3,5 cm de altura e 7,3 cm de profundidade. Duas baterias de 9 V são conectadas externamente e na parte frontal encontra-se uma janela com o sensor e um dispositivo liga/desliga do sensor.

Após testes e ajustes do sistema de alarme, utilizou-se o programa PCBreeze II para fazer as trilhas da placa. O esquema das trilhas foi então “scaniado” e impresso a laser numa folha para transparência (figura 20). E de maneira convencional, as trilhas foram reveladas sobre uma placa e a seguir a parte não revelada foi corroída. Após furar a placa, o circuito foi montado através da soldagem dos componentes dispostos segundo o esquema da figura 21 após ter sido testado num “prot-board”.

Para finalizar, a placa foi colocada na caixa de alumínio; esta foi tampada, obtendo-se assim o dispositivo do alarme contra incêndio.

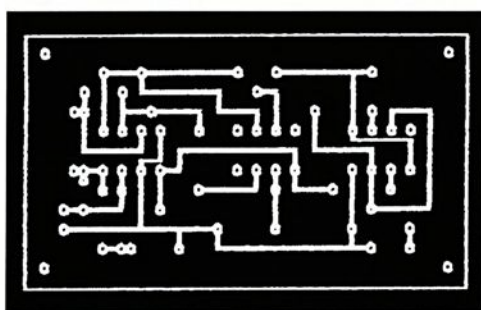


Figura 20 - Placa do circuito para alarme contra incêndio em tamanho real

O circuito integrado LF353 tem dois amplificadores operacionais de entrada FET com voltagem de offset interno; é de baixo custo e tem alta velocidade.

O esquema do circuito do primeiro amplificador é para converter corrente em tensão com ganho. O segundo amplificador do LF353 age como filtro passa baixo com ganho. A frequência de corte é de 30 Hz.

A parte do esquema que contém o amplificador 741 é um comparador que depois de ajustado o potenciômetro faz disparar ou não o multivibrador astável (LM555).

A simulação foi realizada no programa Pspice versão 7.1. A resposta da simulação se encontra na figura 22. O alarme é disparado quando o sinal de entrada que simula o sensor for de 99.01 mV e o potenciômetro de 10 K Ω estiver ajustado para 151 Ω .

O sistema de alarme contra incêndio foi testado encostando-se um ferro de solda aquecido, com temperatura em torno de 343 K. Nos testes, o alarme foi acionado quando o ferro de solda passava perto do sensor.

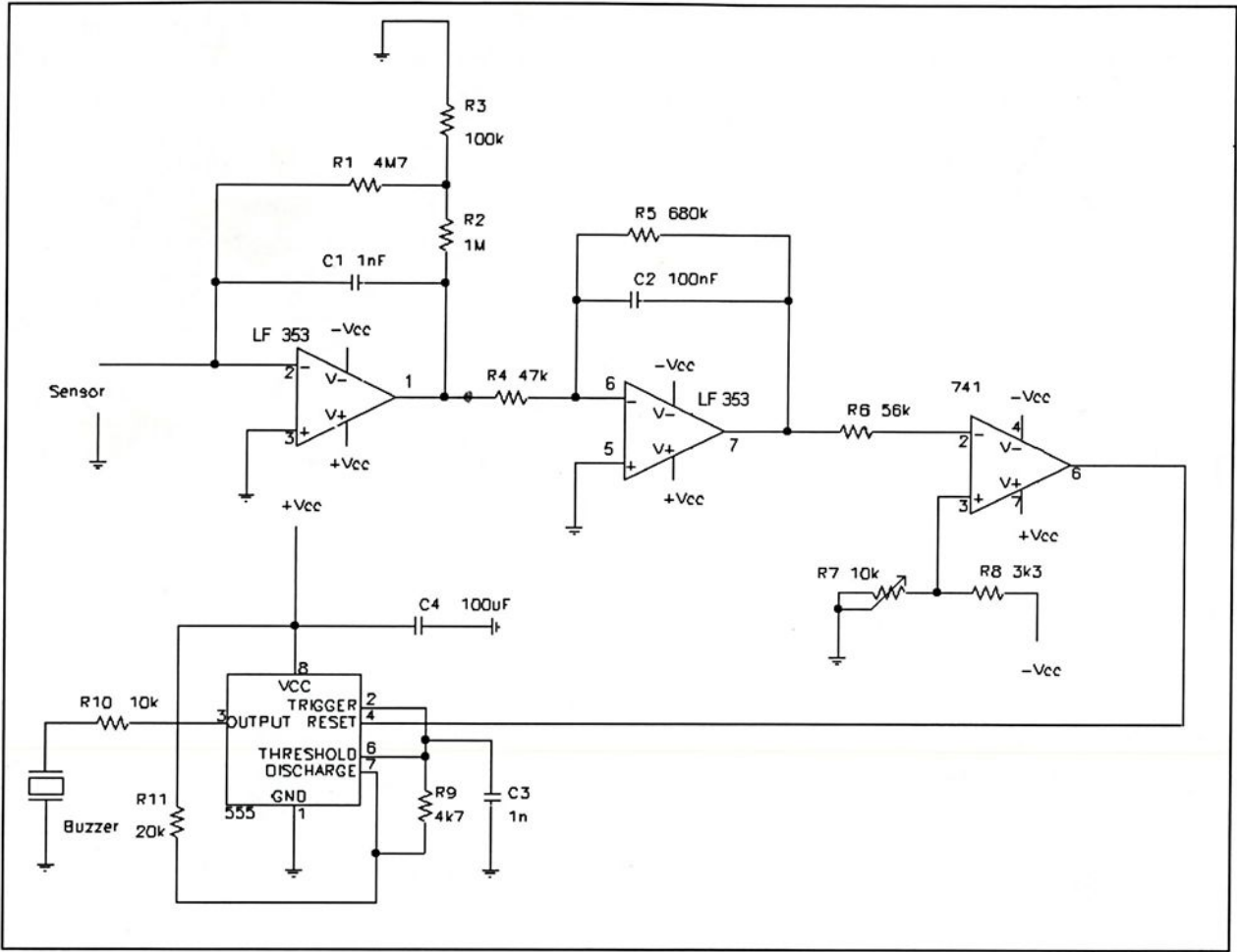


Figura 21- Esquema do sistema de alarme contra incêndio do detector

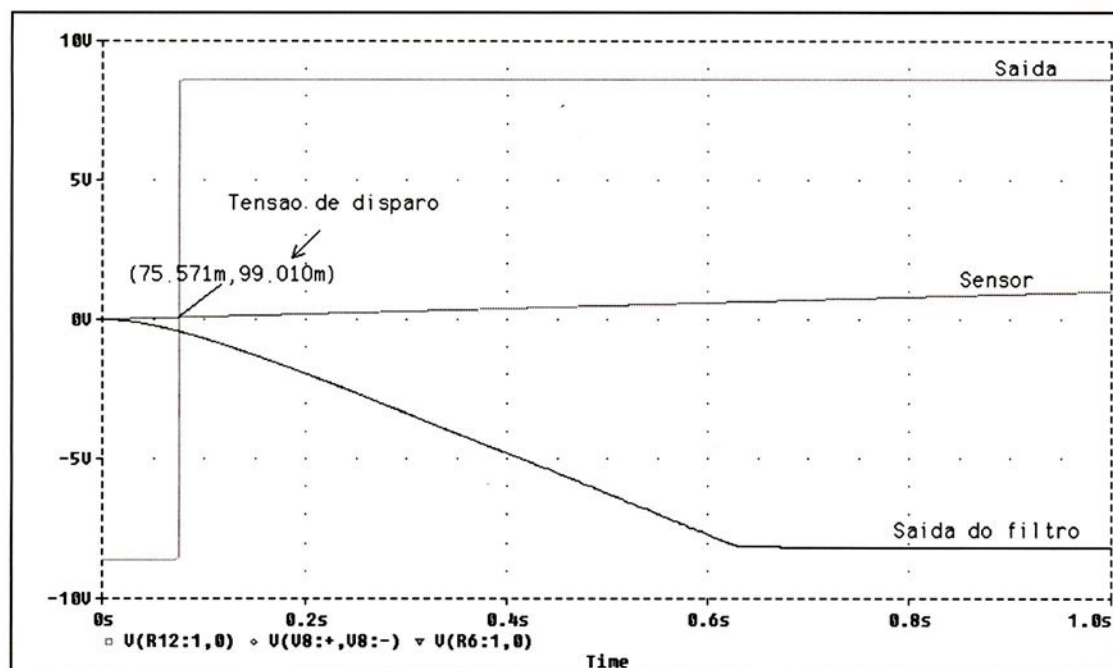


Figura 22- Resposta da simulação do circuito para alarme contra incêndio

Capítulo 5

Resultados e Discussões

5.1 - Constante Dielétrica

Através da medida da constante dielétrica é possível observar a polarizabilidade do material, ou seja, a capacidade de alinhamento dos dipolos existentes no material quando se aplica um campo elétrico, ou se tenciona ou varia a temperatura no mesmo.

Na figura 23, tem-se a constante dielétrica relativa (k) com relação a temperatura para várias porcentagens em volume de PZT no compósito PZT/PU, feito a frequências de 1 KHz. A medida que a porcentagem de PZT é aumentada, aumenta-se o valor de k como é esperado, tendo em vista o alto valor de κ do PZT (tabela I). Pode-se observar também que há um aumento na constante dielétrica quando a temperatura aumenta pois há um aumento na mobilidade das cadeias poliméricas e um aumento no deslocamento do íon titânio na rede cristalina do PZT. Este aumento também é observado na figura 24 que mostra a constante dielétrica em função da frequência à temperatura de 313 K.

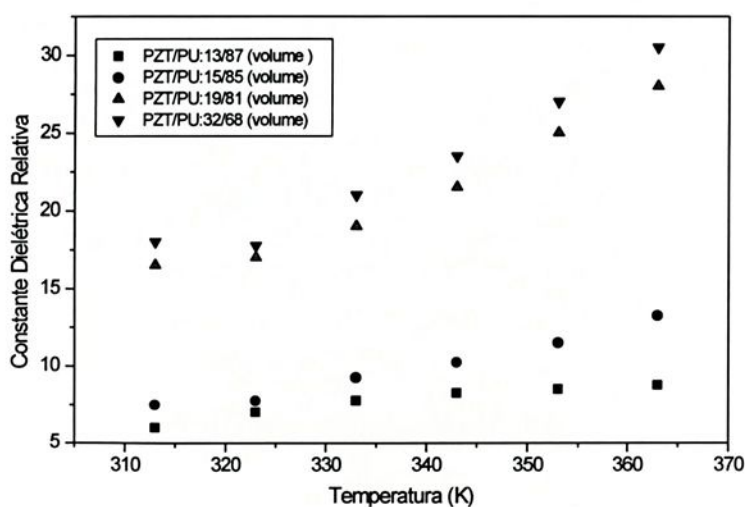


Figura 23- Comportamento da constante dielétrica em função da temperatura nos compósitos PZT/PU

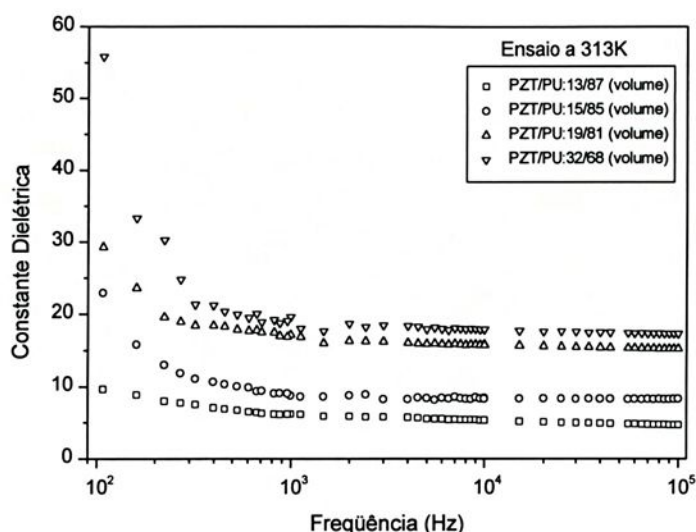


Figura 24 - Constante dielétrica em função da frequência nos compósitos PZT/PU

As figuras 25 e 26 mostram a permissividade dielétrica relativa ou constante dielétrica em função da frequência, variando-se a temperatura na amostra para o compósito PZT/PU:13/87 em volume e PZT/PU:19/81 em volume respectivamente. Observa-se um crescimento da permissividade com o aumento da temperatura. A figura 26 apresenta valores de k maiores que os da figura 25 por apresentar maior quantidade de PZT no compósito.

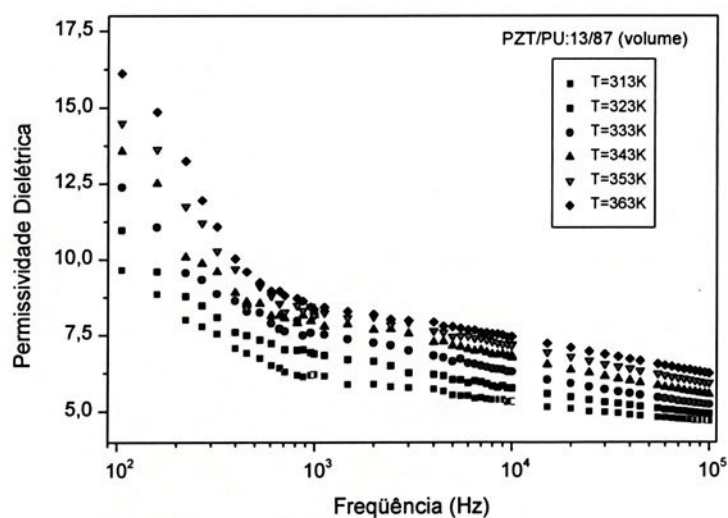


Figura 25 - Constante dielétrica em função da frequência a várias temperaturas

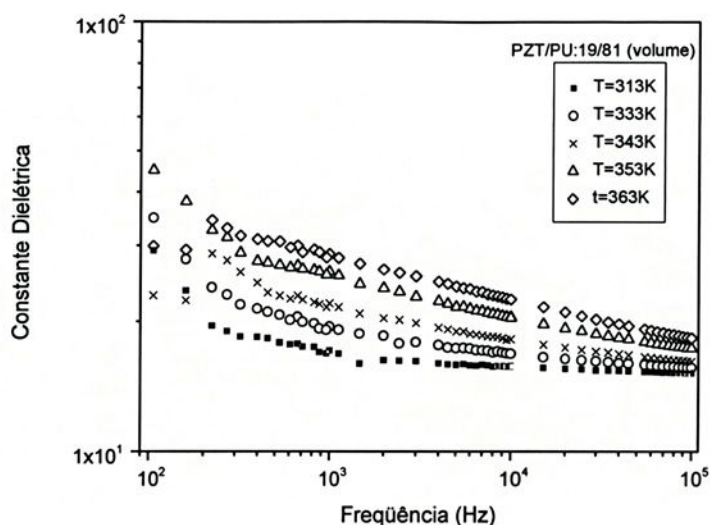


Figura 26 - Constante dielétrica em função da frequência a várias temperaturas

A figura 27 mostra o comportamento da perda dielétrica em função da temperatura para várias porcentagens em volume de PZT no compósito PZT/PU. A medida que a temperatura aumenta, há um aumento de ϵ'' ou índice de perda dielétrica quando há um aumento da % de PZT no compósito.

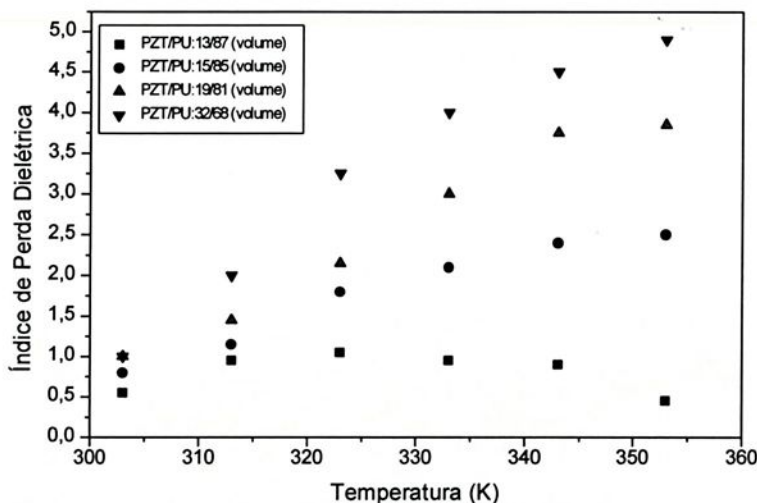


Figura 27 - Índice de perda dielétrica em função da temperatura para os compósitos PZT/PU

Na figura 28 temos o índice de perda em função da frequência em várias temperaturas para o compósito PZT/PU:23/77 (volume). Observa-se um amplo pico de relaxação, que desloca para direita a partir 326 K para frequências mais altas e aumenta o valor à medida que a temperatura é aumentada, indicando um processo termicamente ativado. Na figura 29 temos os pontos de frequência máximo em função de $1000/\text{Temperatura}$ para o cálculo da energia de ativação utilizando a equação de Arrhenius [$f_{\text{máx}} = f_0 \cdot \exp(\Delta E / -KT)$] onde ΔE é a energia de ativação e K é a constante de Boltzmann ($13,8 \cdot 10^{-24}$ J/K). A energia de ativação deste processo é de

1.65 eV enquanto que do PU puro é de 1.47 eV ^[27]. Este aumento na energia de ativação pode ser devido a presença da cerâmica que está aumentando a energia necessária para a movimentação das cadeias poliméricas ou pode ser simplesmente uma diferença causada pela forma de obtenção deste valor. Apesar de em ambos os métodos terem relacionado a temperatura de transição vítrea, o método empregado para o compósito foi através da obtenção dos valores máximos do pico de relaxação obtidos da figura 28 enquanto que Kanda^[27] obteve a energia de ativação através da inclinação de curvas obtidas no TSC (figura 14).

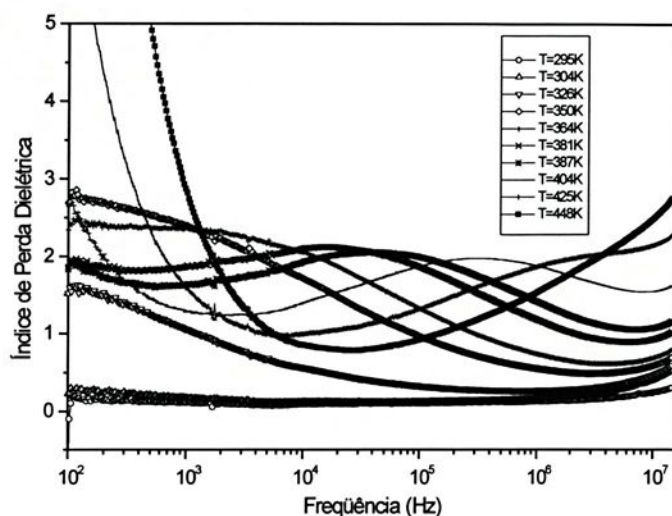


Figura 28- Índice de Perda em função da frequência para o compósito PZT/PU:23/77 (volume)

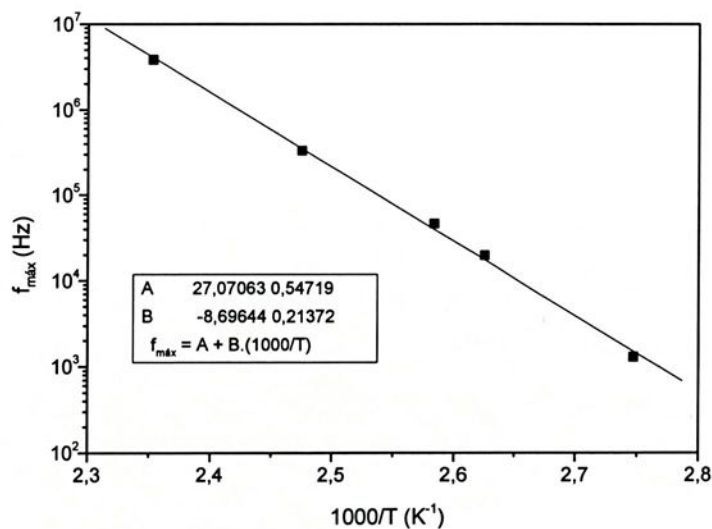


Figura 29 - Frequência máxima em função de 1000/Temperatura

O processo de perda dielétrica é praticamente devido a fase polimérica que é influenciada pela fase PZT para baixas frequências e altas temperaturas.

5.II - Coeficiente Piroelétrico

A figura 30 fornece os valores de corrente de despolarização para a amostra PZT/PU:19/81 (volume) polarizado durante 1:00 h, a 363 K com um campo de 10 MV/m. As medidas foram repetidas até que a corrente de despolarização fosse a mesma da medida anterior, que corresponde a corrente reversível. A primeira medida forneceu uma corrente bem mais alta que as posteriores devido a injeção de cargas que ocorre durante a polarização que causa uma corrente irreversível.

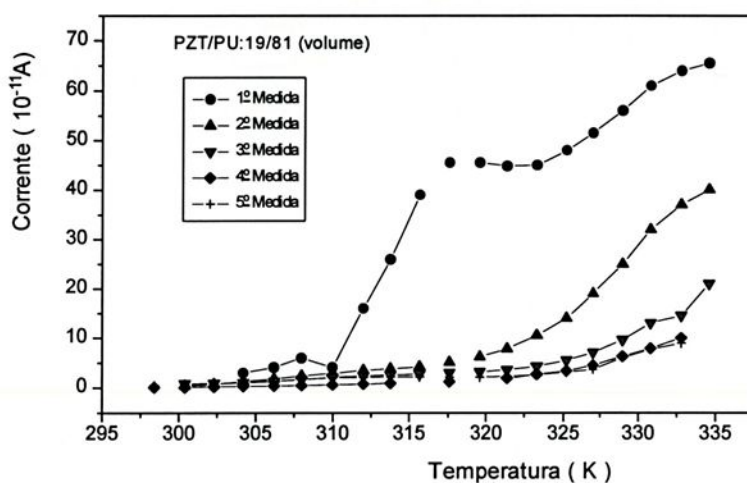


Figura 30- Valores de corrente medidos no TSC em função da temperatura

A figura 31 mostra as curvas do coeficiente piroelétrico em função da temperatura, variando-se a porcentagem em volume de PZT no compósito. As amostras foram polarizadas a 363 K, durante 1 h com um campo elétrico de 10 MV/m. Para cada amostra foram repetidas 3 vezes o ensaio para obtenção da corrente de despolarização com a variação da temperatura e para a terceira medida, aplicou-se a fórmula 15 para a obtenção do coeficiente piroelétrico. Este procedimento foi feito para todas as curvas de $p(T) \times T$ apresentadas neste trabalho. Esta figura mostra o aumento do coeficiente piroelétrico a medida que a % de PZT é aumentada para toda extensão de temperatura ensaiada. O pico que aparece em torno de 320 K é devido a temperatura de transição vítrea da poliuretana.

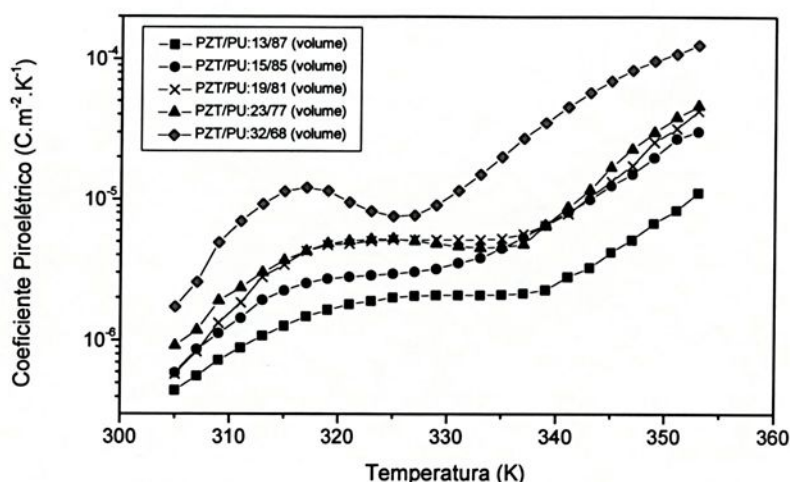


Figura 31- Coeficiente Piroelétrico em função da temperatura variando-se a % de PZT no compósito

Na figura 32, temos curvas de coeficiente piroelétrico em função da temperatura de compósito PZT/PU:15/85 em volume que foram polarizadas a 363 K, durante 1 h com a aplicação de diferentes campos elétricos. Analisando os resultados, percebe-se que para campos maiores que 6 MV/m, obtém-se praticamente o mesmo coeficiente piroelétrico para toda a extensão de temperatura ensaiada.

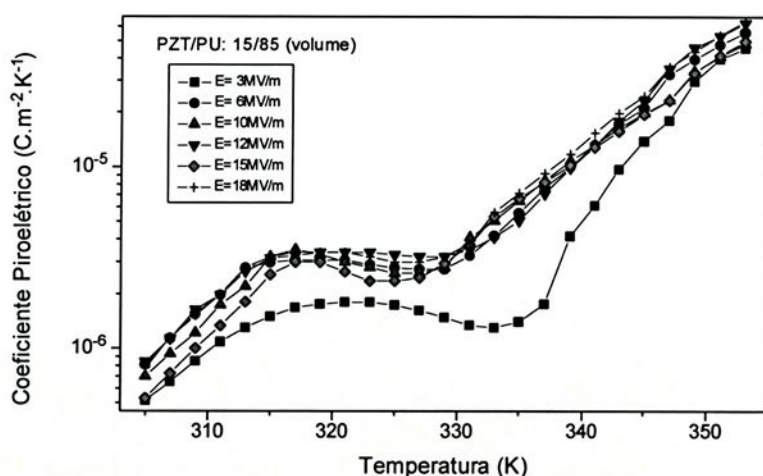


Figura 32- Coeficiente piroelétrico em função da temperatura variando-se o campo elétrico aplicado

Curvas de coeficiente piroelétrico em função da temperatura, variando-se o tempo de polarização é mostrado na figura 33. Utilizou-se compósitos PZT/PU:19/81 em volume, polarizados a 363 K e 10 MV/m. De todas as amostras, a que apresentou melhor resultado foi a polarizada durante 1 h. A amostra polarizada durante 20 minutos, apresentou $p(T)$ baixo a temperaturas mais baixas. A orientação dos dipolos no PZT foi melhor para tempos maiores que 20 min.

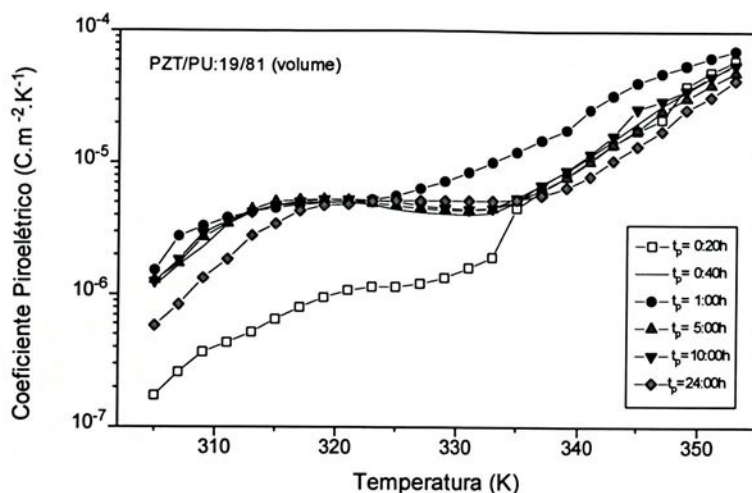


Figura 33- Coeficiente piroelétrico em função da temperatura variando-se o tempo de polarização

A figura 34 mostra o coeficiente piroelétrico em função da temperatura de compósitos PZT/PU:32/68 em volume, polarizados a diferentes temperaturas e com um campo elétrico de 10 MV/m durante 1 h. A amostra polarizada a 363 K foi que apresentou melhor resultado. Amostras polarizadas acima de 393 K, além de apresentarem valores menores, se apresentaram amolecidas.

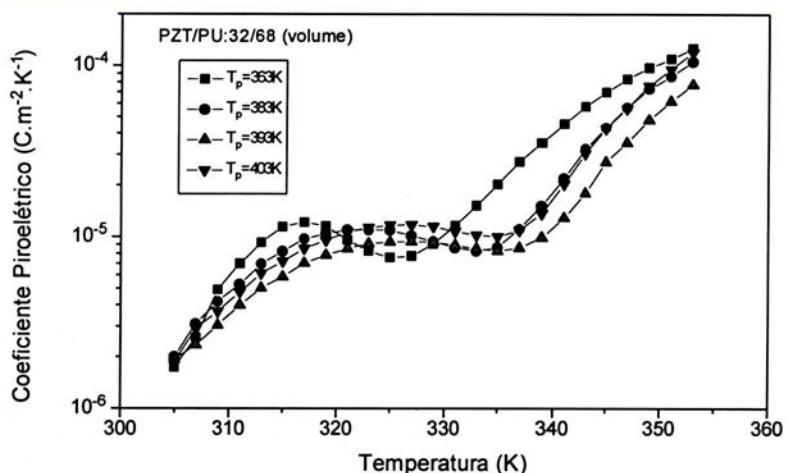


Figura 34 - Coeficiente Piroelétrico em função da temperatura variando-se a temperatura de polarização

5.III - Coeficiente Piezoelétrico

As figuras 35 e 36 ilustram os coeficientes piezoelétricos d_{33} e d_{31} respectivamente do compósito PZT/PU:33/67 polarizado durante 1 h com campo de 10 MV/m em função da temperatura de polarização desde a temperatura ambiente (300 K) até 403 K. Nota-se que tanto o d_{33} quanto o d_{31} apresentou melhor resultado a 383 K; provavelmente devido a influência negativa da parte polimérica que amolece em temperaturas superiores.

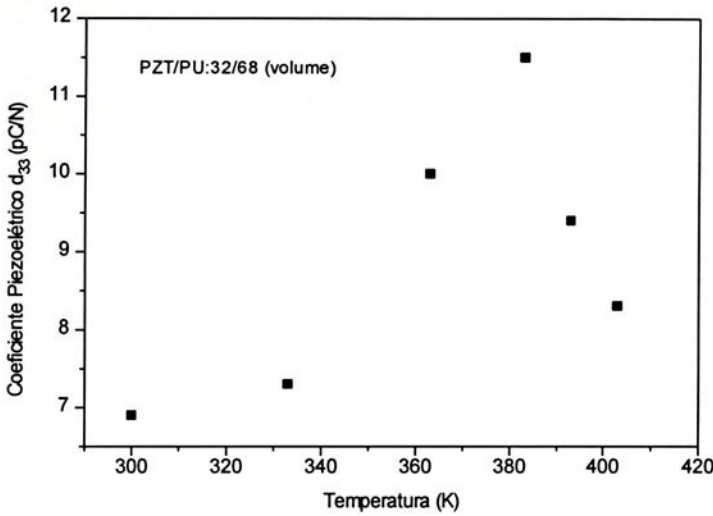


Figura 35- Coeficiente piezoelétrico d_{33} em função da temperatura de polarização

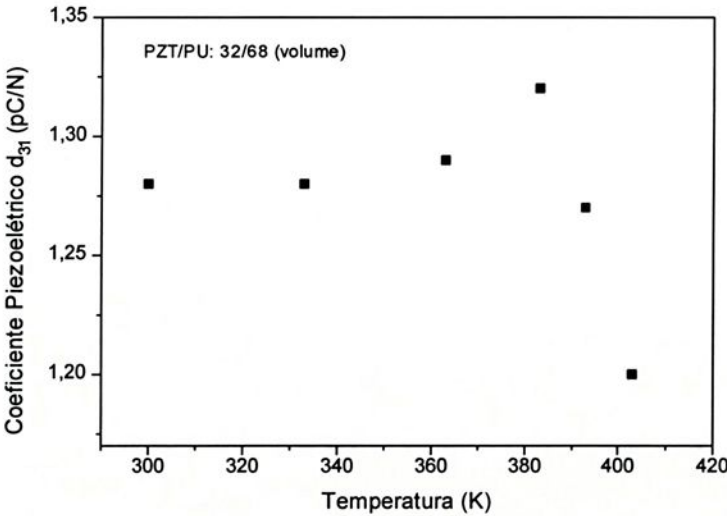


Figura 36- Coeficiente piezoelétrico d_{31} em função da temperatura de polarização

Nas figuras 37 e 38 temos o d_{33} e o d_{31} em função da porcentagem em volume de PZT. As amostras foram polarizadas durante 1 h, a 363 K com um campo de 10 MV/m. O melhor resultado observado foi do compósito PZT/PU:32/68 que era o esperado, pois é a parte cerâmica que apresenta a propriedade piezoelétrica.



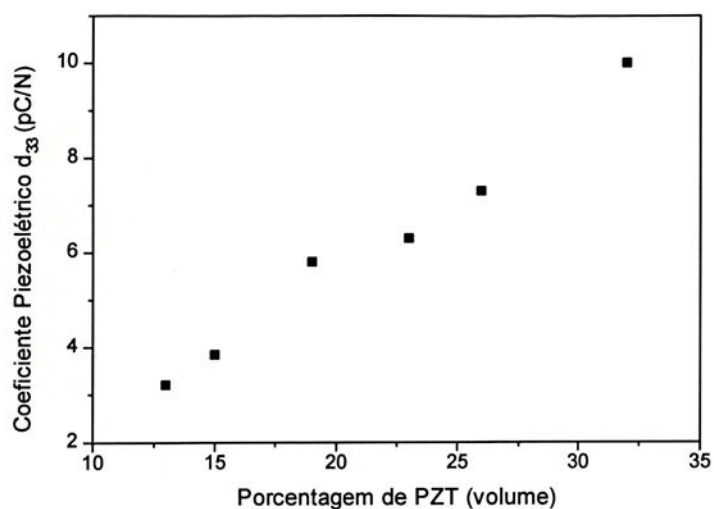


Figura 37- Coeficiente Piezoelétrico d_{33} com a variação da porcentagem de PZT

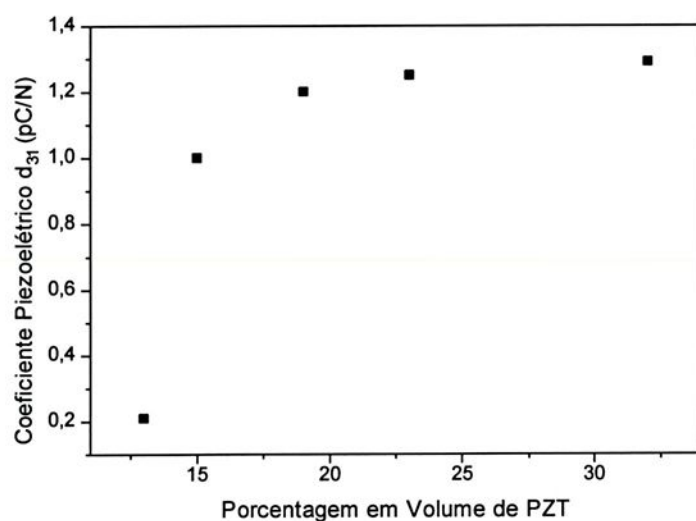


Figura 38- Coeficiente piezoelétrico d_{31} em função da porcentagem de PZT

Os coeficientes d_{33} e d_{31} em função do campo elétrico aplicado estão nos figuras 39 e 40 para o compósito PZT/PU:15/85 polarizado durante 1 h a 363 K. Nota-se um aumento crescente dos coeficientes até o campo de 15 MV/m.

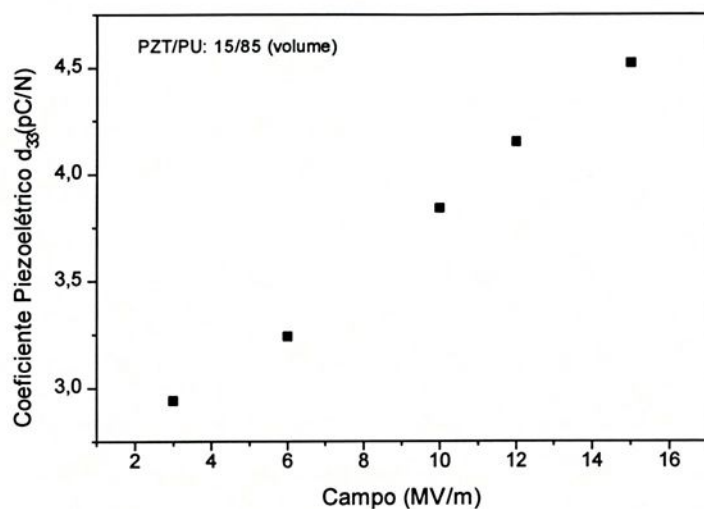


Figura 39- Coeficiente Piezoelétrico d_{33} em função do campo elétrico aplicado

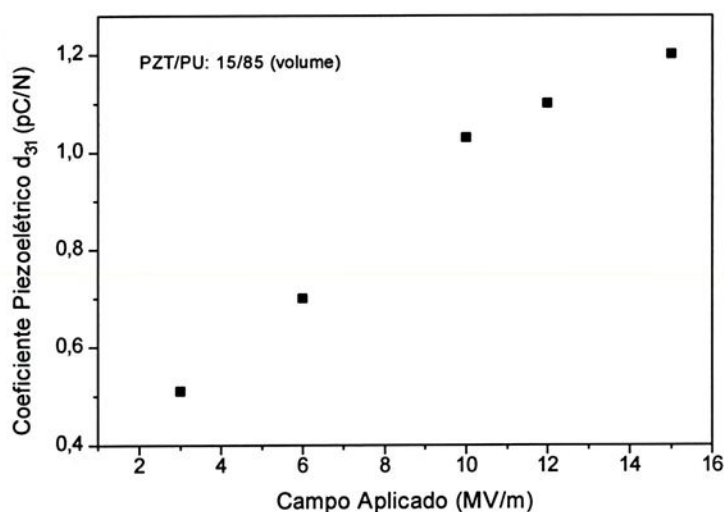


Figura 40- Coeficiente Piezoelétrico d_{31} em função do campo elétrico aplicado

Medidas de d_{33} variando-se o tempo de polarização foram feitas para o compósito PZT/PU:19/81 polarizado durante 1 h, a 363 K com campo de 10 MV/m. Para tempos inferiores a 1 h, há um aumento gradativo do coeficiente até 1 h; e então o d_{33} se torna praticamente constante até o tempo de 24 h; como é demonstrado no figura 41.

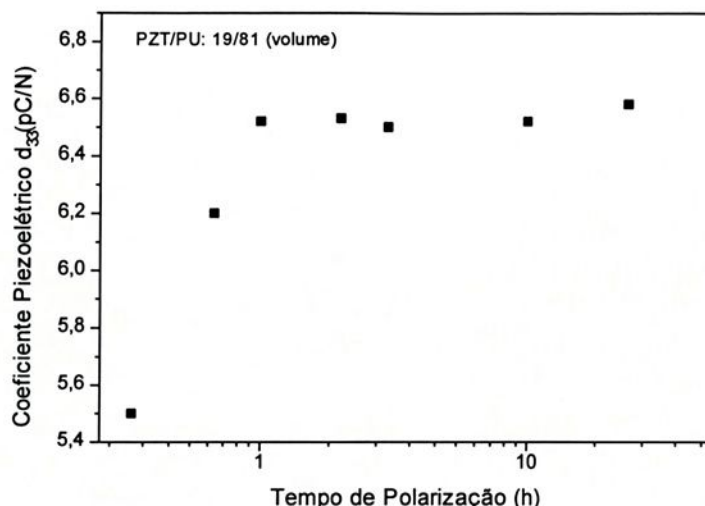


Figura 41- Coeficiente piezoelétrico d_{33} em função do tempo de polarização

A seguir será apresentado uma tabela dos compósitos estudados e alguns valores de compósitos obtidos nas referências. A tabela contém parâmetros de densidade (ρ), coeficiente piroelétrico $p(343\text{ K})$, constante dielétrica (k) a 343 K, coeficientes piezoelétricos (d_{31} e d_{33}) e a figura de mérito (FM) do compósito e com relação ao PZT(FM/FM_{PZT}).

Tabela III - Alguns parâmetros para compósitos estudados e da bibliografia

Compósito (volume)	ρ (10^3 Kg.m^{-3})	$p(343\text{K})$ $10^{-4} \text{ C.m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$	k 1KHz (343 K)	d_{31} (pC.N^{-1})	d_{33} (pC.N^{-1})	FM (10^{-6}) (343 K)	$\frac{FM}{FM_{PZT}}$ (343 K)
PZT/PU:13/87	4.33	3.3×10^{-6}	8.3	0.2	3.2	0.4	1.0
PZT/PU:15/85	4.96	7.9×10^{-6}	10.3	0.9	3.8	0.8	2.0
PZT/PU:19/81	5.4	3.3×10^{-5}	21.0	1.0	5.8	1.6	4.0
PZT/PU:23/77	5.66	4.3×10^{-5}	--	1.1	6.3	--	--
PZT/PU:32/68	6.23	5.8×10^{-5}	24.0	1.2	10.0	2.4	6.0
PZT/PVDF: 50/50 ^[28]	—	1.4×10^{-4}	85.0	—	12.0	1.7	4.3
PZT/VDF-TrFE: 50/50 ^[28]	—	1.4×10^{-4}	95.0	—	—	1.5	3.8
PZT/Epoxi: ^[29] 23/77 (10 MV/m)	—	—	—	0.5	—	—	—
PZT ^[28]	7.50	5.0×10^{-4}	1200.0	--	110.0	0.4	1.0
PVDF ^[28]	1.96	9.0×10^{-6}	12.0	--	20.0	0.8	2.0

5.IV - Fotos no MEV

As figuras 42, 43 e 44 são fotos feitas no microscópio eletrônico de varredura (MEV) do Instituto de Física de São Carlos (IFSC) - USP do compósito PZT/PU:26/74 em volume de uma amostra polarizada a 363 K, com campo elétrico de 10 MV/m durante 1 h, diferenciando no aumento da foto tirada (5000 e 500x, 2000x e 5000x respectivamente). Observou-se também no MEV uma amostra com a mesma % de PZT sem estar polarizada que apresentou o mesmo aspecto da amostra polarizada, devido a este motivo, as fotos não foram tiradas. Não se observou nenhuma diferença pois a polarização não desloca as partículas de cerâmica e sim desloca os íons de titânio que se encontram no interstício da estrutura cristalina do PZT.

Uma amostra de 260 μm de espessura foi quebrada em duas partes e foi fotografada a face lateral. Devido a este motivo, é possível observar em todas as fotos, certas lacunas que parecem serem buracos causados pela ausência de partículas de PZT, provavelmente o PZT se encontra na outra face da amostra quebrada.

É possível observar também uma amostra homogênea com grãos pequenos que permitem a obtenção de filmes finos e mecanicamente resistentes.

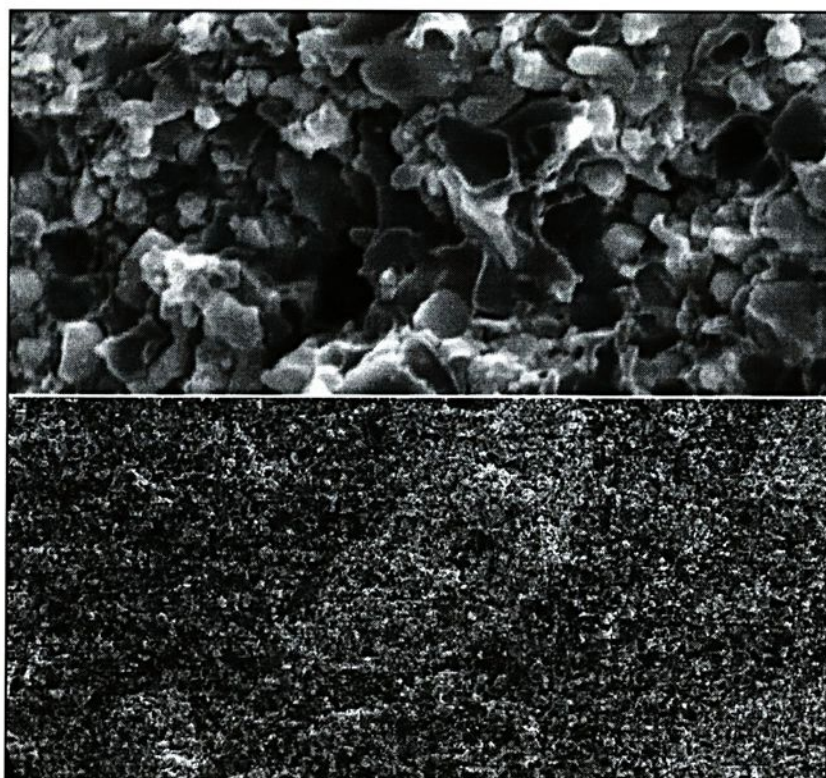


Figura 42- Fotografia (MEV) do compósito PZT/PU:26/74 (volume) com aumento da foto superior de 5000x e da foto inferior 500x



Figura 43- Fotografia (MEV) do compósito PZT/PU:26/74 (volume) com aumento de 2000x

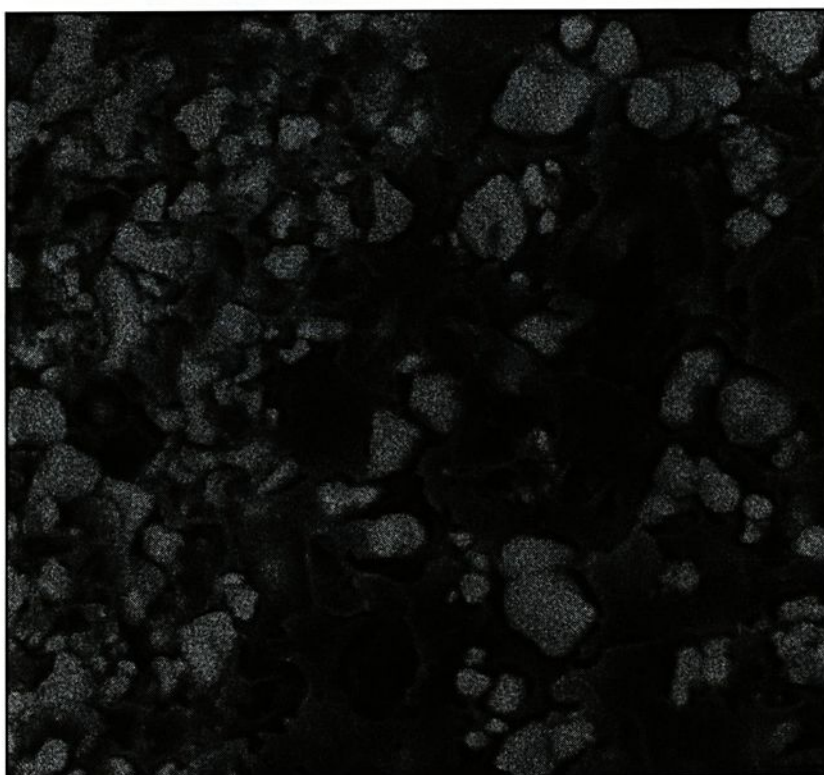


Figura 44- Fotografia (MEV) do compósito PZT/PU:26/74 (volume) com aumento de 5000x

5.V - Medidas Fotopiroelétricas

Usando amostras do compósito PU/PZT, foi verificada a relação entre a intensidade do sinal versus a frequência de modulação da luz, com relação a variação da porcentagem de PZT para alguns compósitos PU/PZT.

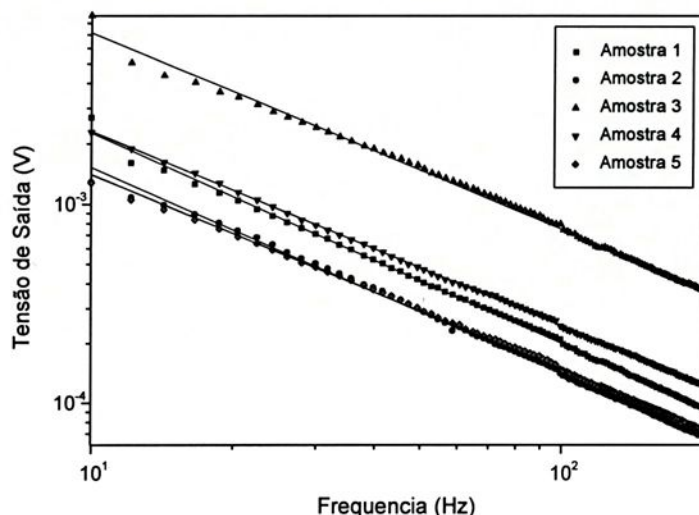


Figura 45 - Gráfico de tensão de saída em função da frequência (10 a 200 Hz)

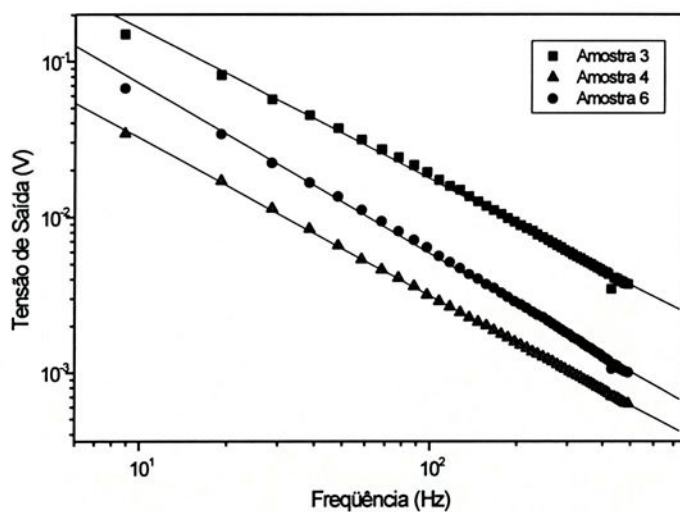


Figura 46- Gráfico de tensão de saída em função da frequência (10 a 200 Hz)

Analisando os resultados da figura 45, percebe-se que a amostra 3 foi que apresentou melhor amplitude do sinal. Esta amostra contém 32% (volume) de PZT e espessura de 80 μm e apresentou sinal maior que as demais devido ao melhor contato da amostra com a chapa de alumínio colado com “araldite” e pó metálico misturado. Percebe-se também que as amostras 2 e 5 deram os menores sinais. A figura 46 foi

obtido da mesma forma que a figura 45 com a diferença que a câmara sensora fora modificada para melhorar o contato dos eletrodos do sensor com a mesma; para isso, introduziu-se uma chapa de latão no suporte de teflon (parte II da figura 19) para melhorar o contato com a parte inferior da amostra. Nesta chapa foi soldada, na parte inferior, uma mola para que a amostra fosse pressionada com a tampa (parte I da figura 19), garantindo maior contato. Esta mola ficava isolada do corpo externo (parte III da figura 19) através de uma chapa de teflon introduzida no interior do corpo externo. A parte inferior da mola fora soldada ao canal interno do conector BNC.

Comparando os valores da figura 45 e 46, vê-se claramente que uma pequena modificação para melhorar o contato, aumentou em mais de uma ordem de grandeza a tensão de saída obtido na amostra 3; amostra esta comum em ambos os experimentos.

Para o ajuste aos pontos experimentais usou-se a expressão:^[17]

$$V = \frac{a}{f^b} \tag{22}$$

$$y = \log V = a + b. \log f = a + b.x \tag{23}$$

- sendo: V a tensão de saída;
f a frequência de modulação da luz;
a o coeficiente linear da reta;
b o coeficiente angular da reta.

O ajuste das curvas estão mais fora dos dados a baixas frequências, pois nesta região as amostras se comportam como termicamente finas, ou seja, a luz ao ser incidida sobre a amostra a uma dada frequência de modulação tem nesta região um comprimento de difusão térmica maior que a espessura da amostra fazendo com que o energia térmica atravessasse a amostra enquanto que para a região onde as amostras se comportam como termicamente espessas, o comprimento da difusão térmica é menor que a espessura da amostra.

As tabelas IV e V mostram os valores obtidos no ajuste dos pontos experimentais utilizando-se a equação 22 das figuras 45 e 46 respectivamente.

Tabela IV - Parâmetros do ajuste das curvas da figura 45

Amostra	<i>a</i>	sd	<i>b</i>	sd	<i>R</i>	sd	n
1	-1.5931	0.0078	-1.0527	0.0040	-0.9993	0.0124	100
2	-1.7855	0.0084	-1.0321	0.0043	-0.9992	0.0133	100
3	-1.1655	0.0110	-0.9797	0.0056	-0.9984	0.0175	100
4	-1.6656	0.0037	-0.9719	0.0019	-0.9998	0.0059	100
5	-1.8789	0.0066	-0.9745	0.0034	-0.9994	0.0105	100



Tabela V - Parâmetros do ajuste das curvas da figura 46

Amostra	<i>a</i>	sd	<i>b</i>	sd	<i>R</i>	sd	n
3	0.1824	0.0196	-0.9681	0.0085	-0.9982	0.0231	50
6	-0.4840	0.0042	-1.0096	0.0018	-0.9999	0.0050	50
4	-0.0538	0.0173	-1.0877	0.0075	-0.9989	0.0205	50

Sendo: n o número de pontos;
sd o desvio padrão dos parâmetros a e b;
R a correlação entre a reta e os pontos experimentais.

A fase está relacionada a diferença que ocorre na aquisição dos dados entre o momento da incidência da luz na superfície e a saída do sinal gerado pelo detector. As figuras 47 e 48 apresentam curvas de diferença de fase “versus” frequência de 10 a 200Hz. Nota-se que a baixas frequências os valores não são constantes como era de se esperar devido a interferências causadas pelo sistema. As amostras 5 e 6 apresentaram sinais contrários às demais amostras devido a referência que o lock-in estipula na hora da aquisição.

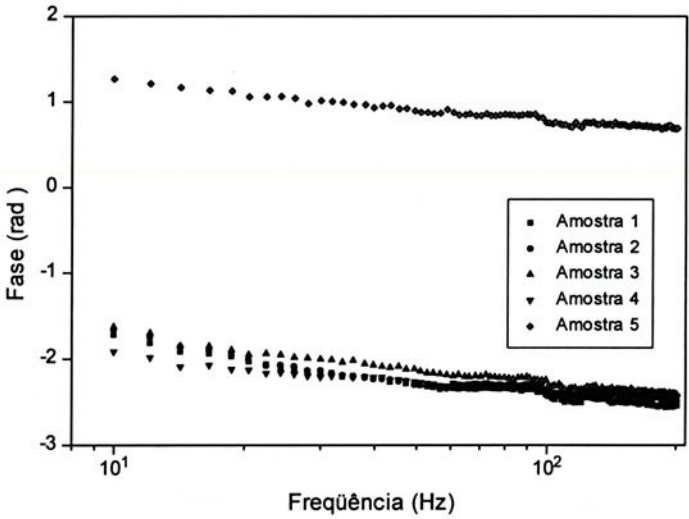


Figura 47- Gráfico da diferença de fase em função da frequência (10 a 200Hz)



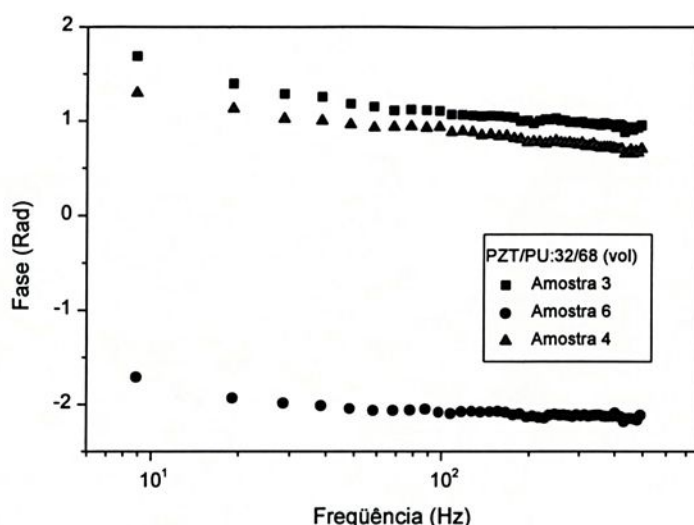


Figura 48 - Gráfico da diferença de fase em função da frequência (10 a 200Hz)

A figura 49 mostra a intensidade do sinal gerado “versus” a frequência de modulação da luz para frequências de 100 a 800 Hz. Estas figuras apresentaram resultados semelhantes ao da figura 45, mas com intensidade menor devido a frequência de modulação da luz ser maior.

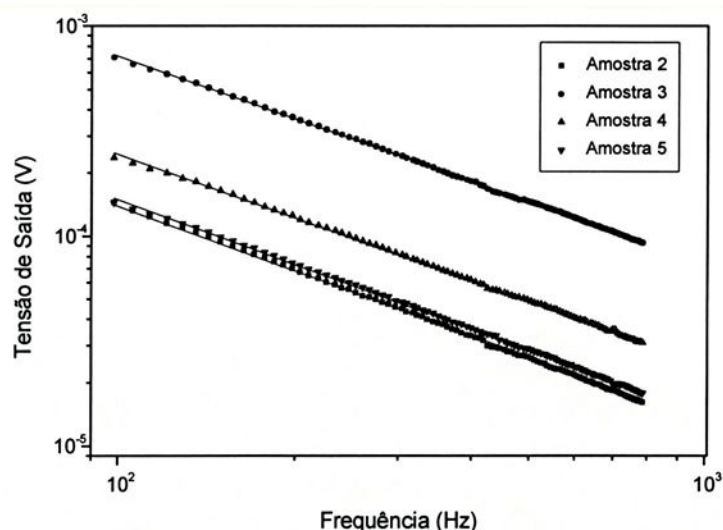


Figura 49 - Gráfico de intensidade em função da frequência (100 a 800 Hz)

A tabela VI fornece os parâmetros dos ajustes das curvas da figura 49. Nota-se pelo valor de R que os pontos experimentais estão praticamente sobre a reta ajustada.

Observa-se nas tabelas IV, V e VI que os valores dos coeficientes b dos ajustes estão todos próximos de -1. Isto comprova que no filme sensor o sinal elétrico decai com 1/f, como é esperado para um sensor fototérmico termicamente espesso.

Tabela VI - Parâmetros dos ajustes das curvas do figura 49

Amostra	<i>a</i>	sd	<i>b</i>	sd	<i>R</i>	sd	n
2	-1.8072	0.04505	-1.0240	0.00463	-0.98629	0.04100	100
3	-1.17111	0.01051	-0.98643	0.00404	-0.99918	0.00956	100
4	-1.59926	0.02991	-1.00565	0.01149	-0.99366	0.02722	100
5	-1.76298	0.04158	-1.03131	0.01598	-0.98844	0.03785	100

A figura 50 fornece os dados da diferença de fase das amostras 2, 3, 4 e 5 nas frequências de 100 a 800 Hz. Os resultados foram satisfatórios, pois de uma forma geral, elas estão constantes. Esses valores fornecem a diferença que ocorre entre a incidência da luz sobre o detector e a aquisição do valor detectado. Está relacionado a velocidade de propagação da energia térmica no detector.

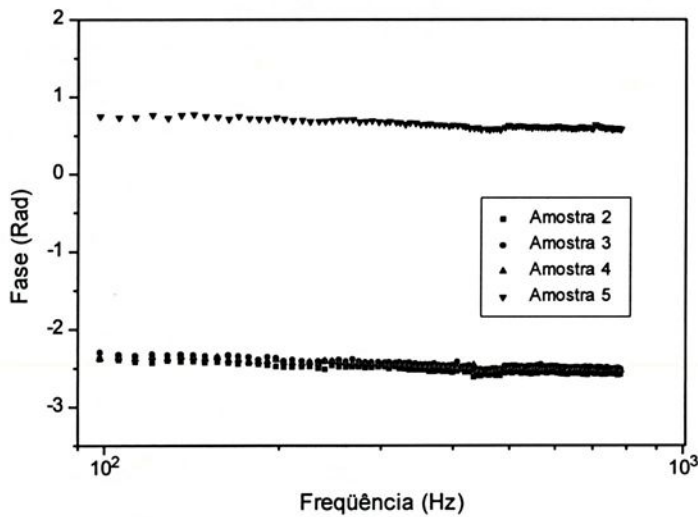


Figura 50 - Gráfico de diferença de fase em função da frequência (100 a 800 Hz)

A sensibilidade ou responsividade do sensor é obtida pela tangente das curvas de tensão de saída em função da potência de entrada (parâmetro *b* da tabela VII). Para a obtenção da potência de entrada (I_{ω}), mediu-se a intensidade de entrada (I_0), cujo valor foi de 88mW. Este valor multiplicado pelas áreas das fendas colocadas antes da câmara sensora fornece o valor das potências de entrada (equação 21). Pela figura 51, é possível observar que a amostra 3 (PZT/PU:32/68) é a que apresentou maior sensibilidade. As amostras 3 e 4 apresentaram proporcionalidade na relação entre a potência de entrada e a tensão de saída, enquanto que para a amostra 6, o ajuste da reta não foi tão boa como pode ser observado pelo parâmetro *sd* de *b* da tabela VII; o desvio padrão (*sd*) é grande para a amostra 4. Após repetir várias vezes o ensaio, pode-se observar na hora do experimento que para esta amostra foi utilizada caneta de retroprojeto da Faber-Castell e a sua superfície ficou abaulada após a incidência da luz, o que não ocorreu com as outras duas amostras (3 e 6) que tiveram suas superfícies pintadas com caneta de retroprojeto da marca Pilot. Provavelmente a diferença do solvente utilizado pela Faber-Castell fez aquecer demais a amostra 4. Analisando os parâmetros do ajuste das curvas da tabela VII, é possível observar melhor o que foi comentado acima.



Tabela VII - Parâmetros dos ajustes das curvas do figura 51 e 52

Amostra	<i>a</i>	sd	<i>b</i>	sd	<i>R</i>	sd	n
3 (10Hz)	0.00107	6.65e-4	2669	35	0.99949	1.70e-3	8
3 (100Hz)	-0.00001	1.04e-4	398	5	0.99943	1.73e-4	8
4	-0.01020	4.18e-3	2646	219	0.98002	6.92e-3	8
6	0.00002	2.18e-4	1282	11	0.99976	3.60e-4	8

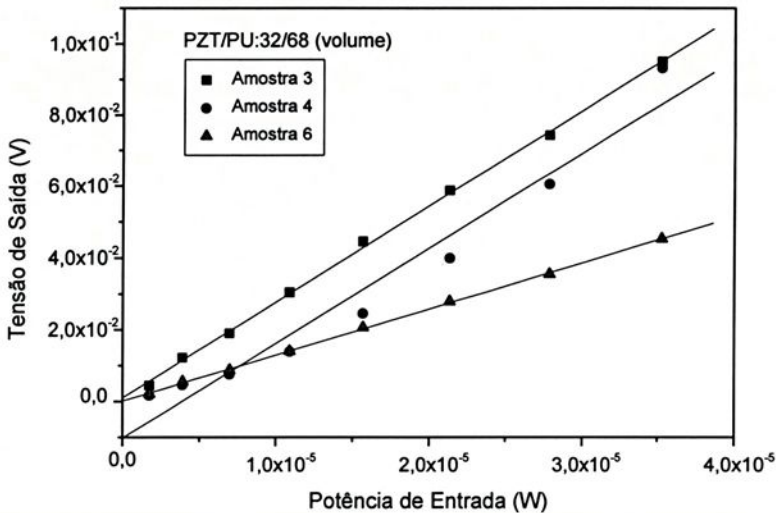


Figura 51 - Medida da sensibilidade do sensor para algumas amostras de mesma composição mas com espessuras diferentes

Através da figura 52 é possível observar a influência da frequência de modulação da luz sobre a sensibilidade do sensor para o composto PZT/PU:32/68 (volume) com espessura de 80 μm . A sensibilidade é maior para frequência de modulação menor, pois nesta condição a incidência de luz é maior que para a frequência de 100 Hz.



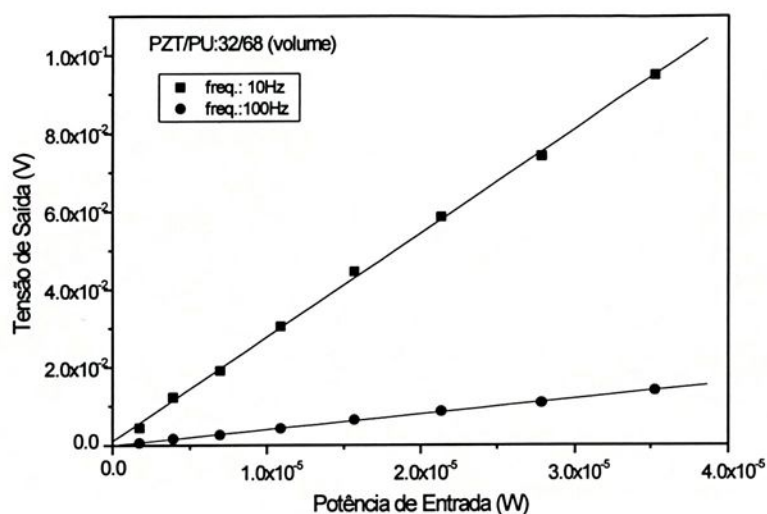


Figura 52 - Medida da sensibilidade da amostra com a variação da frequência de modulação

O filme sensor feito de compósito PZT/PU:32/68 em volume com espessura de 80 μm e polarizado com um campo de 6 MV/m a 363 K durante 1 h apresentou a melhor intensidade do sinal em todas as frequências de modulação que foram ensaiados.

Capítulo 6

6.1 - Conclusões

Foi possível obter amostras do compósito na forma de filmes finos, com boa homogeneidade e sem bolhas de ar, que diminuem a resistência elétrica do material, prejudicando o processo de polarização. A homogeneidade não é apenas visual, mas pode ser observada também na microscopia eletrônica. Embora não se tenha realizado testes específicos, observou-se que o compósito é flexível e mecanicamente resistente, possibilitando várias aplicações.

A inclusão dos grãos de cerâmica na matriz polimérica elevou a constante dielétrica para aproximadamente 24, muito abaixo do valor da constante dielétrica para a cerâmica PZT, o que dá vantagens ao compósito polímero cerâmica, pois apesar de ter um coeficiente piroelétrico menor que o PZT, apresenta uma figura de mérito (FM) aproximadamente 6 vezes maior a 343K.

Também na atividade piezoelétrica, pode-se observar que o compósito PU/PZT é comparável aos demais compósitos estudados e descritos na literatura. O valor obtido para o coeficiente d_{33} indica que o material pode ser utilizado como um sensor de pressão, conforme trabalho em andamento, onde se pretende utilizar o sensor como medidor de umidade de solo. O coeficiente d_{31} comparado ao compósito PZT/epóxi: 23/77 (volume), polarizado com campo de 10MV/m, cujo valor é 0,5 pC/N apresenta o dobro deste valor.

As medidas de fotopiroelétricidade mostram que o compósito se comporta como um sensor termicamente espesso a frequências de modulação não tão baixas e que sua sensibilidade está inversamente relacionada a sua espessura. Também a frequência de modulação da luz incidente influencia a resposta do sensor, que é linearmente dependente da potência de entrada.

O grande problema, ou mesmo a grande limitação dos compósitos é o conteúdo de cerâmica para manter o compósito flexível e influi na polarização do mesmo. A efetiva polarização não está restrita simplesmente ao valor do campo elétrico aplicado, envolve ainda a constante de acoplamento polímero/cerâmica, a tensão de ruptura do polímero e ao “campo local”, que depende da presença de cargas espaciais ou mesmo da introdução de alguns grãos de cerâmica condutora, que podem contribuir, de forma positiva, no processo de polarização, resultando em atividades piezo e piroelétricas maiores.



Para finalizar, podemos concluir que o novo material pode ser utilizado como sensor e opera muito bem, como demonstrado no alarme de incêndio, na faixa de 323 a 353K.

6.II - Sugestões para trabalhos futuros

Para trabalhos futuros, tem-se como sugestões:

1. Fazer compósitos com outros materiais cerâmicos como o BaTiO_3 , PZTN e PLZT e analisar as respostas piro e piezoelétricas;
2. Fazer medidas dos índices de perda em função da frequência para todas as porcentagens de PZT no compósito a várias temperaturas e obter a energia de ativação para cada compósito e analisar se há influência da parte cerâmica na energia de ativação do sistema;
3. Introduzir pequenas quantidade de impurezas (materiais condutores) no compósito para ver se auxilia no processo de polarização.



6.III - Bibliografia

1. MENDIOLA J. e JIMENEZ B., "Review of recent work on Ferroelectric Composite Systems", Ferroelectrics vol. 53, Gordon and Breach Science Publication, pág. 159, 1984
2. DAS-GUPTA D. K. E ABDULLAH M. J., "Electroactive Properties of Polymer-Ceramic Composites", Ferroelectrics, Vol 87, 1988, pp 213-228
3. FURUKAWA, T. IEEE Trans. Electrical Insulation, 24(5), 375, 1989
4. MORT J., PFISTER G., "Electronic Properties of Polymers", 1982
5. KINGERY W. D., "Introduction to Ceramics", Wiley-Interscience Publication, 1960
6. SAXENA, P. K., J. Appl. Polym. Sci. 44, 1343, 1992
7. PATEL, M. and SUTHAR, B., J. Appl. Polym. Sci. 33, 67, 1987
8. SAUNDERS, J. H. and FRISCH, K. C., "Polyurethane - Chemistry and Technology in High Polymers, Wiley, Intersc., New York, Part II, vol. 16, 1964
9. RICHESON D. W., "Modern Ceramic Engineering - Properties, Processing and use in Design", Marcel Dekker Inc., 1982
10. Data Handbook, Philips, "Piezoelectric Ceramics - components and materials", 1984
11. GREGÓRIO R. F., RODRIGUES J. A., Apostila: "Introdução às Propriedades Eletrônicas dos Materiais", UFSCar, 1988
12. ZIMERMAN R. L., "Piezoelectric and Biological Materials", Journal of Bioelectricity, Vol. 1, nº 2, 265-287, 1982
13. ZIMERMAN R. L., "Piezoelectricidade em Biomateriais", tese de livre docência USP-São Carlos, 1976
14. BANNISTER B.R. AND WHITEHEAD D.G.; "Instrumentation: Transducers and Interfacing", vol. 7; Editora: Chapman & Hall; 1991
15. PORTER S.G.; "A Brief Guide to Pyroelectric Detectors"; Ferroelectrics; 1981; vol.33;pp193-2060
16. PUTLEY E.H.; "The Pyroelectric Detector"; Semiconductors and Semimetals (New York: Academic Press); Vol. 5; Cap. 6; p 259; 1970



17. PALLÁS-ARENY R. AND WEBSTER J.G.; "Sensors and Signal Conditioning"; 1991; Awiley-Intecience Publication
18. MELO W.L.B.; "Contribuições às Técnicas de Espectroscopias Fototérmicas e Aplicações a Materiais Poliméricos"; tese de doutorado no DFCM; 1992; São Carlos-SP
19. LIU S.T. AND LONG D.; "Pyroelectric Detectors and Materials"; Proceedings of the IEEE; vol.66; number 1; January; 1978
20. COOPER J.; "Minimum Detectable Power of a Pyroelectric Thermal Receiver"; The Review of Scientific Instruments; vol.33; number 1; January; 1962
21. ZIEL A. VAN DER; "Pyroelectric Response and D^* of Pyroelectric Films on a Substrate"; Journal Apply. Phys.; vol.44; number 2; February; 1973
22. CADY, W. G., "Piezoelectricity", Editora Mc Graw-Hill, 1946
23. VANDERSCHUEREN, J. and GASLOT, J., "Thermally Stimulated Relaxation in Solids", pág. 135-1580; In Bräunlich, P (Ed)
24. Catálogo do equipamento TSC da Toyo Seiki; Japan
25. GEIS M.W., SMITH K. A. and RUNDEL R. D., J. Phys. E.: Scientific Instruments, 1975, Vol.8, Printed in Great Britain
26. FUKADA, E.; J. Phis. Soc. Japan 10, 149 (1955)
27. KANDA D. H. F., MALMONGE J., SAKAMOTO W. K.; "Comportamento da Constante Dielétrica da Poliuretana em função da temperatura", Resumo do XIX Encontro Nacional da Física da Matéria Condensada-Lindóia-SP, 618 (1996)
28. DAS-GUPTA D. K., Ferroelectrics, 1991, Vol. 118, pp 165-189
29. DAS-GUPTA D. K. and DIAS C. J., Key Engineering Materials, Vols 92-93 (1994), pp 217-248
30. SAKAMOTO W. K.; KAGESAWA S. T. S.; Nagashima H. N. e Kanda D. H. F.; "PZTN/PU Composite: a New Sensor"; Simpósio Nipo-Brasileiro de Ciência e Tecnologia; Águas de Lindóia; 1995; pp 134
31. ZIMMERMAN, R. L.; et ali. - J. Appl. Poym. Sci. - 19, 1373 (1975)
32. VAN VLACK L. H., "Princípios de Ciência e Tecnologia dos Materiais", Editora Campos, 1984
33. PETERSON R.L ET ALL; "Analysis of response of Pyroelectric Optical Detectors"; Journal of Applicad Phisics; vol.45; number 8; August; 1974



DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA ELÉTRICA
AV. BRASIL, 56 - CAIXA POSTAL 31
15378-000 ILHA SOLTEIRA - SP

