

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL
DA TESE DEFENDIDA POR RICARDO CURY
IBRAHIM E APROVADA PELA
COMISSÃO JULGADORA EM 30.10.91.

Ibrahim Zanghi
ORIENTADOR

CARACTERIZAÇÃO DE PROPRIEDADES FÍSICAS
DE UM MATERIAL CERÂMICO FERROELÉTRICO
DO SISTEMA PZT

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

Dissertação de Mestrado

Título da Dissertação: Caracterização de Propriedades Físicas de
um Material Cerâmico Ferroelétrico do Sistema PZT

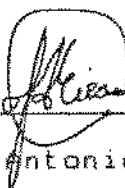
Autor: Ricardo Cury Ibrahim

Orientadora: Profa. Dra. Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia

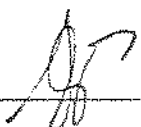
Aprovado por



Profa. Dra. Cecília A. C. Zavaglia, Presidente



Prof. Dr. José Antonio Eiras



Prof. Dr. Sérgio Gama

Campinas, 30 de outubro de 1991

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

Ricardo Cury Ibrahim

Dissertação apresentada à Comissão de Pós-Graduação da
Faculdade de Engenharia Mecânica, como parte dos requisitos para a
obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA.

Profa. Dra. Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia

Orientadora

Campinas
OUTUBRO 1991

AGRADECIMENTOS

À Profa. Cecília A. C. Zavaglia, pela orientação, dedicação e amizade durante todo o desenvolvimento deste trabalho.

Aos Doutores Hideo Iwasaki e Fumiko Iwasaki, aos quais tenho imensa gratidão pelo apoio técnico e sugestões que enriqueceram sobremaneira este trabalho.

Ao Prof. Sérgio Gama, do Instituto de Física da UNICAMP, pelo apoio durante a utilização do equipamento de ultrassom e pelo curso de Diagramas de Fase, com o qual aprendi muitas técnicas para o estudo de Materiais.

Ao Prof. José Antonio Eiras e à Profa. Ducinei Garcia, do Departamento de Física da UFSCar, pelas sugestões e discussões que aperfeiçoaram muito este trabalho.

À Sra. Rita H. B. Jacon, do Laboratório de Metalografia do DEMA - FEM - UNICAMP, por todo empenho, paciência e dedicação com que me acompanhou durante todo o trabalho.

Ao Físico Carlos Sales, da UNICAMP, pela metalização das amostras para microscopia eletrônica.

Aos Profs. Rubens Caram Jr. e Roberto Assumpção, do DEMA - FEM - UNICAMP, pelas discussões e sugestões.

Ao Prof. Geraldo Telles, do DEMA - FEM - UNICAMP, pelas dicas de computação.

À JICA (Japan International Cooperation Agency) por ter contribuído com auxílio técnico ao DEMA através dos Drs. Hideo Iwasaki e Fumiko Iwasaki, e pela doação de diversos equipamentos que foram utilizados nesta Tese, entre eles o difratômetro de raios-x, serra diamantada e politriz. Agradeço também pela concessão de uma bolsa de estudos para o curso "High Technology Materials Application", no Japão, que ampliou muito meus conhecimento e minha metodologia de trabalho.

Ao Prof. Carlos K. Suzuki e a todos os seus orientados, por todo apoio dado e pela utilização de equipamentos do Laboratório de Quartzo do DEMA - FEM - UNICAMP.

Foi muito importante ter podido contar com a amizade e o apoio dos colegas da UNICAMP, aos quais tenho imensa gratidão.

Caracterização de Propriedades Físicas de um Material Cerâmico Ferroelétrico do Sistema PZT.

RESUMO

Neste trabalho são comentados, inicialmente, alguns aspectos fundamentais de piezoeletricidade e ferroeletricidade dos materiais.

Diversos métodos de caracterização de materiais são empregados para estudar um material do sistema PZT, produzido comercialmente no Brasil. A microestrutura e as estruturas de domínios ferroelétricos são reveladas por ataque químico e observadas por microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura. Foram observadas estruturas de domínios de 90° e 180° , semelhantes a outros materiais ferroelétricos de estrutura perovskita.

A estrutura cristalina é analisada por difratometria de raio-x. O alinhamento de domínios devido ao processo de "poling" é verificado através da razão entre as intensidades dos picos correspondentes aos planos 200 e 002.

A anisotropia do material após o "poling" é analisada em relação às constantes elásticas, determinadas pela técnica do pulso-eco ultrassônico. A simetria do agregado policristalino resultou ser da classe $6mm$, típica dos materiais cerâmicos piezoelétricos.

A variação da constante dielétrica em altas frequências é determinada através da aplicação da relação de Kramers-Kronig ao espectro de refletividade de infravermelho do material segundo uma direção paralela à direção de "poling". As curvas obtidas são típicas de materiais de estrutura perovskita.

São feitas análises e correlações dos dados obtidos.

ABSTRACT

In this work some fundamental aspects on piezoelectricity and ferroelectricity of materials are initially commented.

Several types of characterization methods are used to study a PZT-like material which is commercially produced in Brazil. Microstructure and domain patterns are revealed by chemical etching and observed by optical microscopy and electron scanning microscopy. It was possible to observe 90° and 180° domain patterns, similar to other perovskite structure ferroelectric materials.

The crystalline structure is analyzed by x-ray diffractometry. The domain alignment due to poling process is verified through the intensity ratio between the peaks corresponding to planes 200 and 002.

Anisotropy due to poling is analyzed in relation to the elastic compliance constants determined by using the ultrasonic pulse-echo technique. The symmetry of the polycrystalline aggregate was verified to be of class ∞mm , typical of piezoelectric ceramic materials.

The variation of dielectric constant at high frequencies is obtained by applying the Kramers-Kronig relation to the infrared reflectivity spectrum of the material in a direction parallel to the poling axis. The curves obtained are typical of perovskite structure materials.

The data obtained are analyzed and discussed.

ÍNDICE

PARTE I - CONCEITOS BÁSICOS

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	01
1.1. MATERIAIS PIEZOELÉTRICOS.....	01
1.2. MATERIAIS CERÂMICOS PIEZOELÉTRICOS.....	03
1.3. ESTRUTURA PEROVSKITA.....	05
1.4. CERÂMICA PIEZOELÉTRICA DO SISTEMA PZT.....	08
1.5. SITUAÇÃO ATUAL DOS MATERIAIS PIEZOELÉTRICOS.....	11
1.6. SITUAÇÃO ATUAL DAS CERÂMICAS FINAS NO BRASIL.....	13
1.7. MATERIAL ESTUDADO.....	14
1.8. OBJETIVOS DESTE TRABALHO.....	15
CAPÍTULO 2 - REPRESENTAÇÃO DE PROPRIEDADES FÍSICAS DE MATERIAIS CRISTALINOS POR TENSORES E MATRIZES.....	16
2.1. SIMETRIA EM MATERIAIS CERÂMICOS FERROELÉTRICOS.....	16
2.2. PROPRIEDADES FÍSICAS DE CRISTAIS.....	17
2.2.1. NOTAÇÃO SIMPLIFICADA POR SUFIXO FICTÍCIO.....	21
2.2.2. TRANSFORMAÇÕES.....	22
2.2.2.1. TRANSFORMAÇÕES DE EIXOS.....	22
2.2.2.2. TRANSFORMAÇÃO DOS COMPONENTES DE UM VETOR.....	25
2.2.2.3. TRANSFORMAÇÃO DOS COMPONENTES DE UM TENSOR DE SEGUNDA ORDEM.....	25
2.2.3. DEFINIÇÃO DE TENSORES.....	26
2.3. TENSOR DE TENSÃO.....	30
2.4. TENSOR DE DEFORMAÇÃO.....	31
2.5. PIEZOELETRICIDADE - TENSORES DE TERCEIRA ORDEM.....	33
2.5.1. EFEITO PIEZOELÉTRICO DIRETO.....	33
2.5.2. EFEITO PIEZOELÉTRICO INVERSO.....	34
2.5.3. OUTRAS EQUAÇÕES DO EFEITO PIEZOELÉTRICO.....	35

2.5.4. NOTAÇÃO DE MATRIZ / REDUÇÃO NO NÚMERO DE	
MÓDULOS INDEPENDENTES.....	36
2.6. ELASTICIDADE.....	38
2.6.1. NOTAÇÃO MATRICIAL.....	39

CAPÍTULO 3 - FUNDAMENTOS DE FERROELETRICIDADE.....	41
3.1. INTRODUÇÃO.....	41
3.2. CARACTERÍSTICAS.....	44
3.2.1. DOMÍNIOS.....	44
3.2.2. HISTERESE DIELÉTRICA.....	48
3.2.3. TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO OU DE CURIE.....	50

PARTE II - MÉTODOS UTILIZADOS NA CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE CERÂMICA DO SISTEMA PZT

CAPÍTULO 4 - OBSERVAÇÃO DA MICROESTRUTURA DAS AMOSTRAS DE PZT...	53
4.1. INTRODUÇÃO.....	53
4.2. TÉCNICAS DE OBSERVAÇÃO POR ATAQUE QUÍMICO ("ETCHING")...	53
4.3. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	54
4.4. CONDIÇÕES DE ATAQUE QUÍMICO.....	54
4.5. OBSERVAÇÃO DAS AMOSTRAS EM MICROSCÓPIO ÓTICO E EM	
MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA.....	56
4.6. MEDIÇÕES DE ALGUNS PARÂMETROS BÁSICOS DA MICROESTRUTURA...	65
4.7. ANÁLISE QUÍMICA.....	66
4.8. COMENTÁRIOS E CONCLUSÕES.....	67

CAPÍTULO 5 - ESTUDO POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X.....	68
5.1. INTRODUÇÃO.....	68

5.2. PRINCÍPIOS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X PARA AMOSTRAS EM PÓ.....	70
5.2.1. MÉTODO DE DEBYE-SCHERRER.....	71
5.2.2. MÉTODO DO DIFRATÔMETRO.....	71
5.2.3. DIFRAÇÃO DE RAIO-X DE AMOSTRAS EM PÓ DE PZT.....	74
5.3. PRINCÍPIOS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X PARA MATERIAIS POLICRISTALINOS.....	81
5.3.1. ANÁLISE DE AMOSTRAS SÓLIDAS DE PZT.....	84
5.4. CONCLUSÕES.....	89

CAPÍTULO 6 - CARACTERIZAÇÃO DE PROPRIEDADES ELÁSTICAS PELA TÉCNICA DO PULSO-ECO ULTRASSÔNICO.....92

6.1. PRINCÍPIOS DE PROPAGAÇÃO DE ONDAS ELÁSTICAS EM MATERIAIS SÓLIDOS DESPREZANDO O EFEITO PIEZOELÉTRICO.....	92
6.2. PROPAGAÇÃO DE ONDAS ELÁSTICAS EM MEIOS SÓLIDOS CONSIDERANDO O EFEITO PIEZOELÉTRICO.....	99
6.3. MATERIAIS ISOTRÓPICOS.....	101
6.4. MATERIAIS CERÂMICOS FERROELÉTRICOS APÓS O "POLING".....	102
6.5. DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE ELÁSTICA c_{13} EM MATERIAIS PIEZOELÉTRICOS.....	106
6.6. PRINCÍPIOS DA TÉCNICA DO PULSO-ECO ULTRASSÔNICO.....	114
6.6.1. MEDIÇÃO DE DENSIDADE.....	116
6.6.2. MEDIÇÃO DAS VELOCIDADES DE PROPAGAÇÃO DE ONDAS ULTRASSÔNICAS NAS AMOSTRAS DE PZT APÓS O "POLING" E DETERMINAÇÃO DAS CONSTANTES ELÁSTICAS.....	116
6.7. COMENTÁRIOS E CONCLUSÕES.....	119

CAPÍTULO 7 - CARACTERIZAÇÃO DE PROPRIEDADES DIELÉTRICAS EM ALTAS FREQUÊNCIAS.....120

7.1. INTRODUÇÃO.....	120
----------------------	-----

7.2. TÉCNICA DE REFLEXÃO DE INFRAVERMELHO PARA DETERMINAÇÃO DE PROPRIEDADES DIELÉTRICAS EM ALTAS FREQUÊNCIAS.....	121
7.3. RELAÇÕES DE KRAMERS-KRONIG.....	125
7.4. ANÁLISE DE DADOS.....	127

CAPÍTULO 8 - COMENTÁRIOS E CONCLUSÕES GERAIS.....	133
---	-----

CAPÍTULO 9 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	137
--	-----

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	138
---------------------------------	-----

APÊNDICE

PARTE I

CONCEITOS BÁSICOS

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1. MATERIAIS PIEZOELÉTRICOS

O termo "piezoeletricidade" (onde piezo significa pressão em grego) é definido por Cady (Cady [1964]) como "a polarização elétrica produzida por deformação mecânica em certos cristais pertencentes a certas classes, sendo que a polarização é proporcional à deformação e de sinal contrário".

A piezoeletricidade é uma propriedade inerente a certos materiais, sendo que sua existência ou não num material depende da simetria da estrutura deste material. Foi descoberta em 1880 pelos irmãos Pierre e Jacques Curie ao estudarem o efeito da pressão na geração de cargas elétricas em cristais como quartzo, turmalina, zinco blenda, cloreto de sódio, cristais de açúcar, etc. Hankel, posteriormente, propôs o nome piezoeletricidade.

Lippmann, em 1881, aplicando princípios de termodinâmica, previu o efeito piezoelétrico inverso: deformações mecânicas geradas com a aplicação de um campo elétrico.

Alguns materiais que são piezoelétricos também podem apresentar uma outra propriedade: a piroeletricidade, eletricidade produzida em certos materiais pela variação de temperatura. Este efeito já havia sido observado muito antes da piezoeletricidade em certos materiais como a turmalina. Também se verifica o efeito inverso. Essa propriedade é essencial na análise de materiais cerâmicos piezoelétricos, como será visto no decorrer deste trabalho. A denominação "piroeletricidade" foi dada por Brewster em 1824.

Em 1893, Lord Kelvin propôs um modelo para explicar a

piezoeletricidade do quartzo.

O quartzo tornou-se um importante material piezoelétrico (Mason [1943]), sendo bastante utilizado ainda hoje em dia.

Durante a Primeira Guerra Mundial, Langevin iniciou estudos para utilizar ondas acústicas excitadas eletricamente em quartzo na detecção de submarinos. Somente após a guerra é que ele aperfeiçoou seu aparelho, com o qual também foi possível medir profundidades no mar.

Cady foi quem primeiro estudou as peculiaridades de um material piezoelétrico (sal de Rochelle) em frequências próximas à de ressonância mecânica. Em 1921 ele mostrou que cristais de quartzo eram bem adequados para utilização em controle de osciladores. Desde então, os materiais piezoelétricos têm sido usados como estabilizadores, osciladores e filtros de onda para aplicação em eletrônica.

Posteriormente foram desenvolvidos diversos aparelhos que utilizam propriedades não ressonantes dos piezoelétricos, tais como: dispositivos para medir pressões de explosões, velocidades, acelerações, forças, vibrações, etc.; microfones; pickups para toca-discos; receptores de telefone; etc.

Com a introdução dos materiais cerâmicos piezoelétricos foi possível, em alguns casos, melhorar o desempenho em relação aos materiais monocristalinos, reduzir o custo, e até mesmo criar novas aplicações. Destacam-se aplicações recentes tais como sensores, centelhadores de gás, alarmes, auto-falantes, tweeters, limpadores ultrassônicos, equipamentos médicos de ultrassom, sonar, ressonadores para clocks de microprocessadores, atuadores de flash em máquinas fotográficas, cartões de Natal sonoros, sensores de batida de motores, sensores de suspensão de automóveis, atuadores mecânicos, motores piezoelétricos, etc.

Outros materiais também utilizados são os semicondutores piezoelétricos, polímeros piezoelétricos, e compósitos cerâmico-polímero.

Maiores detalhes são dados em Cady [1964], Mason [1943], Jaffe et al [1971] e Ikeda [1990].

1.2. MATERIAIS CERÂMICOS PIEZOELÉTRICOS

Neste trabalho será estudado um material cerâmico funcional com propriedades piezoelétricas. Como atualmente o Japão é de longe o país mais adiantado na área de materiais cerâmicos para aplicação em alta tecnologia, e principalmente com relação aos cerâmicos piezoelétricos, será dada ênfase neste trabalho à terminologia japonesa.

Enquanto nos Estados Unidos é mais popular o termo "Cerâmicas Avançadas" (Advanced Ceramics), no Japão emprega-se o termo "Cerâmicas Finas" (Fine Ceramics) para classificar (Suyama [1990]) "as cerâmicas feitas usando-se matérias-primas artificiais finas (alta pureza, partículas ultra pequenas), sob técnicas finas (desenvolvidas cientificamente) usando métodos finos de conformação e sinterização (condições controladas) para produzir um material fino (de alta performance)".

As Cerâmicas Finas são divididas em duas categorias:

- Cerâmicas de Engenharia ou Estruturais: para aplicações estruturais, com alta resistência mecânica e térmica. Pouco comercializadas atualmente, mas com futuro promissor.
- Cerâmicas Funcionais: com propriedades altamente especializadas (eletroeletrônica, magnéticas, óticas, biológicas, etc.), geralmente para aplicações em eletrônica. Correspondem a aproximadamente 80% das cerâmicas finas comercializadas. Incluem as cerâmicas piezoelétricas.

Neste trabalho, a denominação materiais cerâmicos será usada para se referir apenas a materiais de estrutura policristalina.

Os materiais cerâmicos policristalinos consistem de inúmeros cristalitos. Porém, os cristalitos estão orientados aleatoriamente, o que faz com que o material como um todo seja inativo com relação à piezoeletricidade. É necessário, portanto,

que se proceda a um alinhamento dos cristalitos. Em tese, isto é possível com técnicas tais como extrusão, forjamento a quente, ou recristalização direcional (Haertling [1986]). Porém, o melhor processo para isso é o "poling", passagem de um campo elétrico CC de alta intensidade pelo material para haver um certo alinhamento de dipolos. Mas, este método só é possível para materiais cerâmicos ferroelétricos.

As cerâmicas piezoelétricas mais importantes, atualmente, têm estrutura "perovskita".

O primeiro material cerâmico policristalino usado como piezoelétrico foi o titanato de bário (BaTiO_3), a partir de 1947 (Roberts [1947]). Deve-se considerar, porém, que para se obter uma cerâmica de BaTiO_3 que fosse piezoelétrica foram, inicialmente, feitos estudos sobre suas propriedades dielétricas nos Estados Unidos, Rússia e Japão, entre 1941 e 1947. Também foi fundamental a descoberta do processo de "poling" por Gray e por Roberts, independentemente, em 1946. O titanato de bário pertence ao grupo de materiais de estrutura perovskita.

Foram feitas várias modificações de composição para melhorar as propriedades do titanato de bário.

Em 1952 foi descoberto por Goodman o niobato de chumbo (PbNb_2O_6), o qual não possui estrutura perovskita.

Um grande avanço foi obtido em 1954 (Jaffe et al [1954]) com o aparecimento do titanato-zirconato de chumbo, $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$, conhecido como PZT, de estrutura perovskita. Este material é o mais empregado atualmente, devido à possibilidade de operação em altas temperaturas, propriedades piezoelétricas intensas, e várias outras características ótimas.

1.3. ESTRUTURA PEROVSKITA

Há um grande número de compostos que apresentam estrutura do tipo perovskita. Entre eles estão alguns dos materiais ferroelétricos de maior importância tecnológica, como o titanato de bário e o PZT.

A denominação perovskita é derivada do mineral de mesmo nome (CaTiO_3) que tem este arranjo atômico particular.

A estrutura perovskita ideal (ou cúbica) tem a fórmula geral ABX_3 (Hazen [1988]). Os átomos A e B são cátions metálicos, e os átomos X são ânions não-metálicos (geralmente oxigênio, mas também fluor, cloro ou bromo). Neste trabalho, o átomo X será considerado oxigênio. A estrutura perovskita ideal tem célula unitária de sistema cúbico simples. A figura 1.1 representa esta estrutura. É importante notar que os cátions B se localizam no centro de octaedros com O em cada um de seus seis vértices. Cada oxigênio está ligado a outro do octaedro vizinho.

Apesar das ligações não serem necessariamente completamente iônicas, esta aproximação fornece bons resultados no caso das cerâmicas piezoelétricas (Jaffe et al [1971]).

Diversas formas de alteração em relação à estrutura perovskita ideal são importantes para o estudo de materiais cerâmicos piezoelétricos. No caso do sistema PZT e suas modificações é muito importante considerar que as posições A, B ou O podem ser preenchidas com dois ou mais elementos diferentes (formando uma solução sólida substitucional), ocorrendo então desvios em relação à composição ideal. Dependendo do preenchimento das posições, pode ocorrer inclinação dos octaedros (isto ocorre para a fase romboédrica de baixa temperatura, Haun et al [1989d]).

É de grande importância, no estado ferroelétrico (abaixo da temperatura de transição), a variação da estrutura perovskita ideal com o deslocamento de B em relação ao centro do octaedro e também o deslocamento de A e O em relação às suas posições originais na fase cúbica paraelétrica, podendo resultar em

ESTRUTURA PEROVSKITA

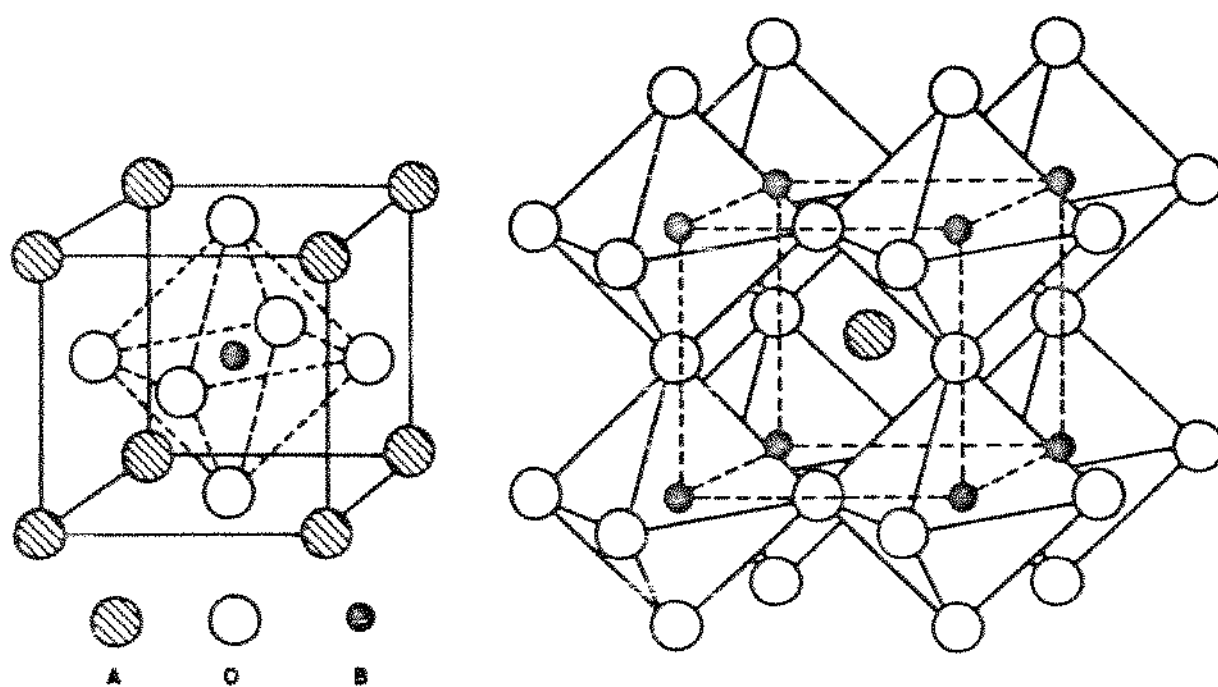


Figura 1.1 - estrutura perovskita ideal

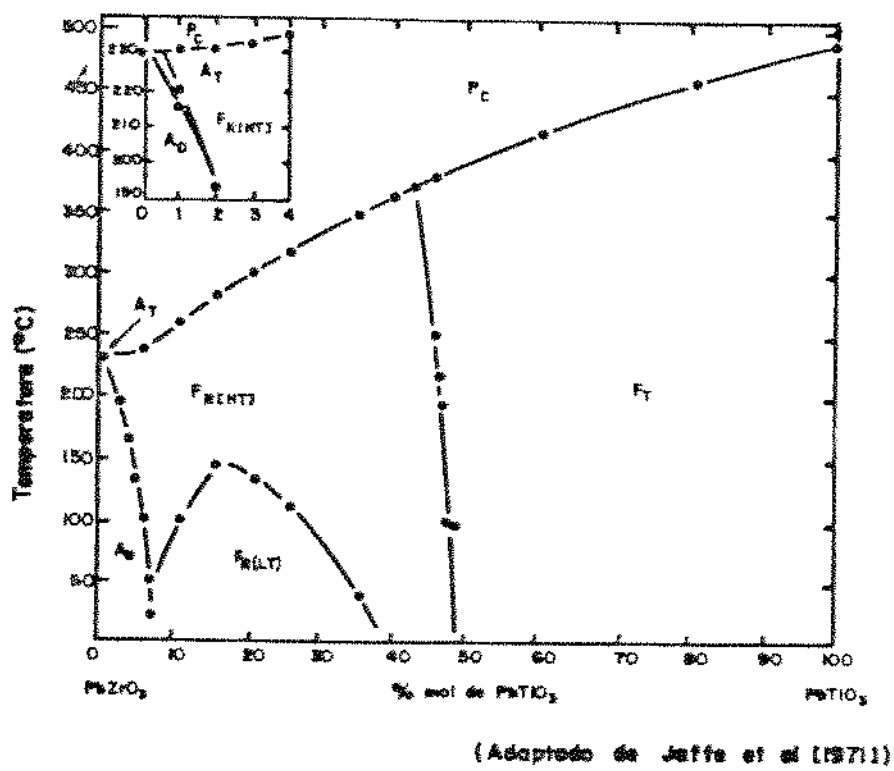


Figura 1.2 - Diagrama de fase PbTiO_3 - PbZrO_3

estruturas do tipo tetragonal, romboédrica, ortorrômbica, etc. é devido a esses deslocamentos que se cria a polarização espontânea no estado ferroelétrico.

1.4. CERÂMICA PIEZDELÉTRICA DO SISTEMA PZT

O diagrama de fase $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$ é apresentado na Figura 1.2.

As propriedades das cerâmicas $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ dependem da composição (Heywang et al [1984]). De um modo geral, tem-se que para as composições da região de fase ferroelétrica tetragonal do diagrama as seguintes propriedades são verificadas:

- altas tensões internas criadas na transição da fase cúbica para tetragonal devido à alta distorção da rede, que podem provocar destruição do material durante o resfriamento.
- alto campo coercitivo, o que dificulta o "poling".
- temperatura de Curie mais alta.
- alta permissividade.

Para as composições de fase romboédrica próxima à transição de fase romboédrica-tetragonal observa-se as seguintes características:

- baixa permissividade.
- baixo campo coercitivo, facilitando o "poling".
- temperatura de Curie mais baixa.

A região de transição de fase tetragonal-romboédrica é de grande importância, pois apresenta grande número de aplicações técnicas devido a certas propriedades particulares que apresenta:

- a transição se dá para uma faixa de composições na qual ambas as fases, tetragonal e romboédrica, coexistem.

- a permissividade e o efeito piezoelétrico apresentam um máximo nesta faixa.

- o "poling" é relativamente fácil.

Para melhorar significativamente as condições das cerâmicas PZT, adiciona-se alguns modificadores (Jaffe et al [1971], Heywang et al [1984], Berlincourt [1981]). Uma relação com os principais modificadores do PZT e seus raios iônicos e suas valências é dada na fig. 1.3.

Em seguida são apresentados os efeitos principais dos modificadores mais comumente utilizados.

a) Aditivos Isovalentes.

Exemplos: Sr^{2+} por Pb^{2+}

Sn^{4+} por Zr^{4+} , Ti^{4+}

Em geral, causam poucas alterações.

b) Doadores ou Amolecedores

Exemplos: Nb^{5+} por Zr , Ti

La^{3+} por Pb

Algumas alterações importantes são:

- aumento da constante dielétrica
- aumento do módulo piezoelétrico
- diminuição do campo coercitivo
- diminuição do efeito de "aging"
- altas perdas dielétricas e mecânicas
- deformação mecânica não elástica
- o sistema $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PLZT) tem propriedades

ópticas de grande interesse.

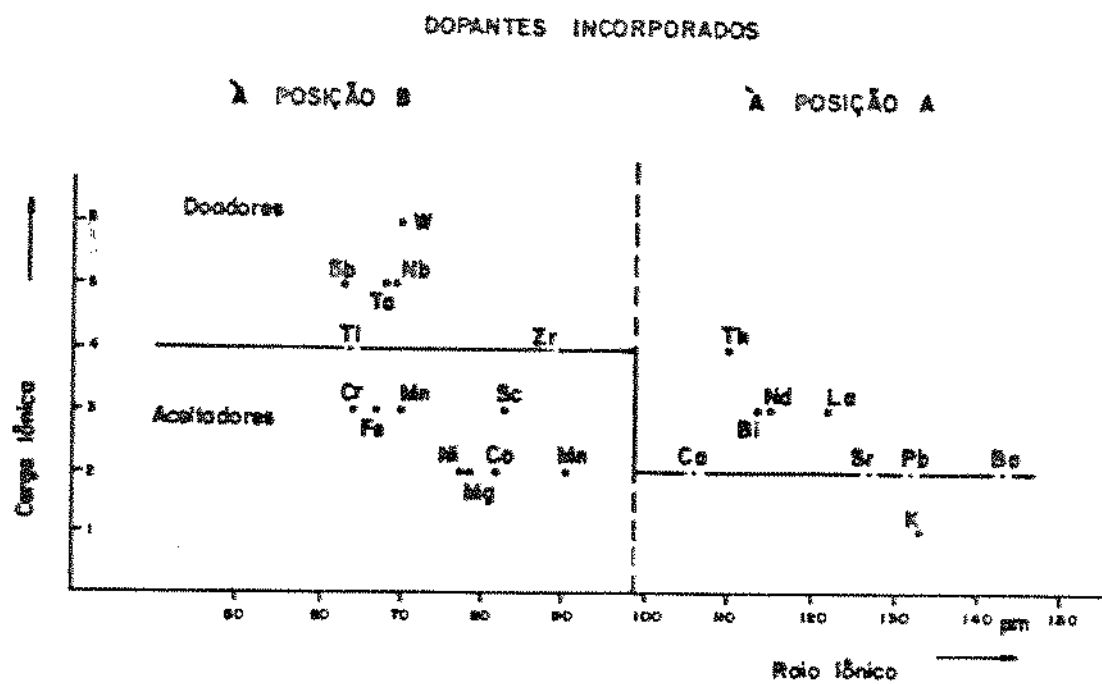
c) Aceitadores ou Endurecedores

Exemplos: Fe^{3+} por Zr , Ti

K^+ por Pb

Algumas alterações provocadas são:

- baixa constante dielétrica



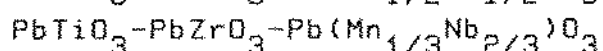
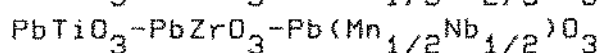
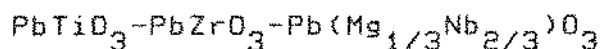
(Adaptado de Haywang & Thomann [1984])

Figura 1.3 - principais modificadores do PZT

- baixa perda dielétrica
- campo coercitivo alto
- dificuldade para o "poling"
- boa linearidade

d) Cerâmicas Complexas

São materiais que contêm elementos dos dois grupos, doadores e aceitadores, e cujos efeitos se compensam. Podem ser descritos por sistemas ternários. Exemplos:



Estes dois últimos sistemas ternários são estabilizados devido à presença de manganês, e apresentam campos internos altos (Heywang et al [1984], pág. 40-42).

Apresentam Q (fator de qualidade) alto, alta permissividade e alto fator de acoplamento.

e) Aditivos de valência variável

Acredita-se que ao se adicionar Cr ou U, estes aditivos possam existir em mais de um estado de valência e em mais de um tipo de localização.

Algumas características apresentadas são:

- baixo "aging"
- alto Q

1.5. SITUAÇÃO ATUAL DOS MATERIAIS PIEZOELETRICOS

Shiozaki [1989a] classifica os piezoelétricos, quanto a

suas aplicações, em cinco categorias:

1) Equipamentos de controle de frequência: ressonadores, filtros, etc.

- conversão eletro-acústica de energia de baixa potência.
- conversão acusto-elétrica de energia de baixa potência.

2) Sensores ativos: sonares ativos, localizadores de cardumes, etc.

- conversão eletro-acústica de energia de alta potência.
- conversão acusto-elétrica de energia de baixa potência.

3) Sensores passivos: sonares passivos, sensores de batida do motor, etc.

- conversão acusto-elétrica de energia de baixa potência.

4) Atuadores e afins: impressoras de impacto, sonorizador de telefone, transdutores de recepção.

- conversão eletro-acústica de energia de alta potência.

5) Geradores de alta voltagem: centelhadores, transformadores, etc.

- conversão acusto-elétrica de energia de alta potência.

Com relação aos materiais mais usados ou mais estudados atualmente, Shiozaki [1989a,b] faz a seguinte classificação:

A) Monocristais não ferroelétricos: quartzo

B) Monocristais ferroelétricos: LiNbO_3 e LiTaO_3

C) Materiais policristalinos ferroelétricos: cerâmicas do sistema $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$

D) Filme policristalino não ferroelétrico: ZnO

Os materiais seguintes estão na fase de pesquisa ou utilização em pequenas quantidades:

E) Monocristais não ferroelétricos: $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ e AlPO_4

F) Filmes de orientação ferroelétrica ou monocristalinos:

PbTiO₃ e filmes do sistema PbZr_xTi_{1-x}O₃

G) Monocristais não ferroelétricos: filme epitaxial de ZnO

H) Filmes de polímeros: PVDF e P(VDF-TrFE)

I) Compósitos cerâmico-polímero

J) Cerâmicas de PbTiO₃ modificado

Com relação aos materiais cerâmicos piezoelétricos, estão sendo pesquisados materiais para aplicação como motores ultrassônicos e atuadores piezoelétricos de multicamadas.

O artigo de Ichinose[1989] revisa os materiais cerâmicos funcionais para eletrônica mais utilizados atualmente. Com relação a aplicações de materiais cerâmicos piezoelétricos como transdutores, é interessante o artigo de Gallego-Juárez [1989].

Wada [1987] revisa os materiais poliméricos piezoelétricos.

1.6. SITUAÇÃO ATUAL DAS CERÂMICAS FINAS NO BRASIL

Estima-se que existam cerca de 25 empresas no Brasil fabricando cerâmicas finas, sendo que a maior parte do mercado é ocupada por empresas multinacionais. As empresas nacionais são de pequeno e médio porte. Destaca-se a Thornton, empresa nacional, como fabricante de cerâmicas piezoelétricas.

Encontra-se no Brasil boa parte das matérias-primas para fabricação de cerâmicas finas, mas não se dispõe ainda de tecnologia para se atingir o grau de refinamento necessário à produção de cerâmicas finas. Portanto, as empresas normalmente têm que importar os insumos. (Anuário Brasileiro de Cerâmica [1989], pág. 76).

Alguns dos principais problemas que dificultam o desenvolvimento desta área no Brasil são: falta de entrosamento das Instituições de Ensino e Pesquisa com o setor industrial;

carência na formação de recursos humanos; carência de equipamentos para pesquisa; pouca divulgação; etc.

O mercado brasileiro para os produtos cerâmicos avançados foi estimado em US\$ 250 milhões em 1988 (Comissão de Cerâmica Avançada da ABC [1990]).

No Brasil existem apenas dois grupos de pesquisa mais conhecidos trabalhando com materiais cerâmicos piezoelétricos: um grupo no Departamento de Física da UFSCar e um grupo no Instituto de Química da UNESP de Araraquara.

1.7. MATERIAL ESTUDADO

Foi estudado um material cerâmico piezoelétrico do sistema PZT, produzido comercialmente no Brasil. O material foi adquirido junto à empresa THORNTON - INPEC Eletrônica S/A, de Vinhedo, S.P.

Durante o estudo não foi mantido nenhum vínculo com o fabricante.

Foram adquiridas 10 amostras em formato de discos de 50mm de diâmetro e 10mm de espessura. As amostras haviam passado pelo processo de "poling" e estavam com eletrodos de prata depositados nas faces.

O fabricante não pôde fornecer a composição química nem o processo de fabricação do material, pois se trata de um material comercial.

1.8. OBJETIVOS DESTE TRABALHO

Dadas as condições disponíveis na UNICAMP, principalmente na Faculdade de Engenharia Mecânica, foi elaborado um programa de estudos em que se pudesse assimilar conceitos fundamentais relacionados aos materiais piezoelétricos.

O programa tem como objetivos: a) compreensão das técnicas de matemática tensorial e cristalografia para o estudo de propriedades físicas de materiais; b) compreensão dos conceitos básicos das propriedades piezoeletricidade, piroeletricidade e ferroeletricidade; c) assimilação de várias técnicas para a caracterização de materiais cerâmicos ferroelétricos; d) verificação de diversas propriedades pertinentes aos materiais cerâmicos ferroelétricos, empregando para isso um material produzido comercialmente no Brasil.

Existem relativamente poucos dados na literatura sobre a maioria das propriedades físicas caracterizadas neste trabalho para materiais cerâmicos ferroelétricos, conforme observado em Arlt [1989]. No Brasil este tipo de informação é mais escasso ainda, principalmente com relação à análise da microestrutura e das estruturas de domínios ferroelétricos. Este trabalho, estudando um material produzido no Brasil, visa contribuir para aprimorar os conhecimentos disponíveis e, desta forma, a qualidade das cerâmicas piezoelétricas no país.

É fundamental se observar também que durante a elaboração do programa de estudos teve-se a intenção de que o conhecimento adquirido pudesse ser aplicado futuramente, com as devidas adaptações, ao estudo de outros materiais em geral, principalmente cerâmicas finas. Grande parte da teoria e técnicas utilizadas são de uso comum em Ciência dos Materiais.

CAPÍTULO 2

REPRESENTAÇÃO DE PROPRIEDADES FÍSICAS DE MATERIAIS CRISTALINOS POR TENSORES E MATRIZES

2.1. SIMETRIA EM MATERIAIS CERÂMICOS FERROELÉTRICOS

A simetria de um cristal é a propriedade da estrutura cristalina coincidir consigo mesmo mediante certas transformações, chamadas operações de simetria.

As possíveis combinações das operações de simetria de poliedros cristalinos formam 32 grupos pontuais (coleção de operações de simetria aplicadas a um ponto da rede) ou 32 classes de simetria (cada classe é constituída por todos os cristais com mesma simetria de grupo pontual).

As 32 classes de cristais são ainda agrupadas em sete sistemas cristalinos: triclinico, monoclinico, ortorrômbico, tetragonal, cúbico, romboédrico (ou trigonal), e hexagonal.

Neste trabalho, devido ao diagrama de fase do PZT (figura 1.2), são de interesse as seguintes classes (em notação Internacional):

- cúbico, de simetria $m\bar{3}m$,
- tetragonal, de simetria $4mm$,
- romboédrica, de simetria $3m$,
- ortorrômbica, de simetria $mm2$.

Por outro lado, é de fundamental importância neste trabalho a simetria de propriedades físicas. Entre os grupos de simetria que descrevem as propriedades físicas macroscópicas que dependem da direção para um material estão os chamados "Grupos de Curie", que são grupos limites de simetria, contendo eixos de simetria de ordem infinita. Por exemplo, um material isotrópico é

representado pelo grupo $\infty\infty m$, ou seja, contém infinitos eixos de rotação de ordem infinita e infinitos planos de simetria.

Um material cerâmico ferroelétrico após o "poling" tem os seguintes elementos de simetria: um eixo de rotação de ordem infinita na direção de "poling" e infinitos planos de simetria paralelos a essa direção (IRE Standards on Piezoelectric Crystals: Measurement of Piezoelectric Ceramics [1961]). Note que este grupo de simetria permite a diferenciação entre uma face de polaridade positiva e uma face de polaridade negativa. O símbolo deste grupo é ∞mm (em alguns livros é representado por ∞m). Este grupo apresenta os mesmos parâmetros que a classe de cristais $6mm$.

É relevante notar que o material cerâmico ferroelétrico após o "poling" pertence sempre ao grupo ∞mm , com relação as suas propriedades físicas macroscópicas que dependem da direção, independentemente da classe a que sua célula unitária pertença.

A representação dos Grupos de Curie por figuras é dada na figura 2.1.

2.2. PROPRIEDADES FÍSICAS DE CRISTAIS

(I) **ESCALARES:** São grandezas físicas não direcionais, especificadas completamente por apenas um número. Exemplos: densidade, temperatura, massa, etc. Um escalar também é chamado de "tensor de ordem zero".

(II) **VETORES:** Diferentemente dos escalares, os vetores são grandezas que necessitam também ser definidas com referência a uma direção. Para especificar completamente uma força agindo num ponto, é necessário dar sua magnitude e sua direção. São exemplos de vetores: o campo elétrico num ponto, a polarização elétrica, os coeficientes piroelétricos, a velocidade, etc.

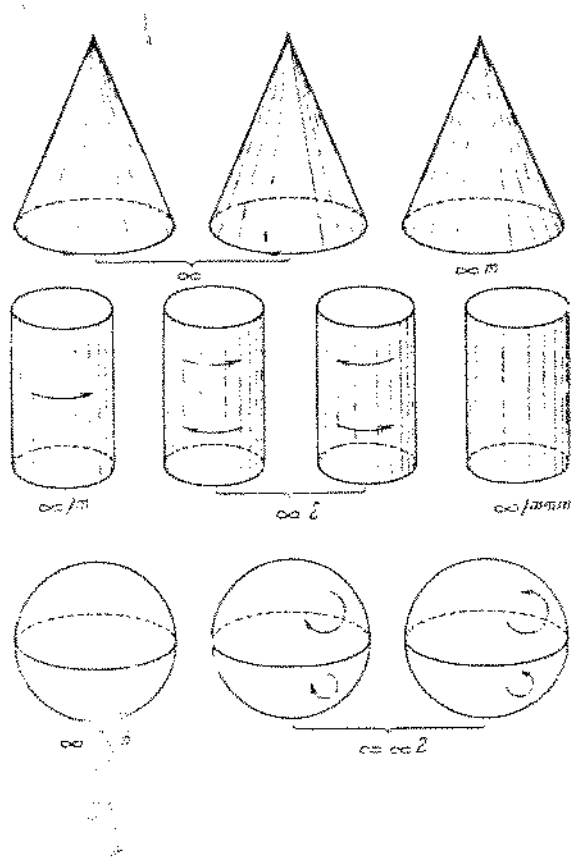


Figura 2.1 - representação dos sete grupos de Curie

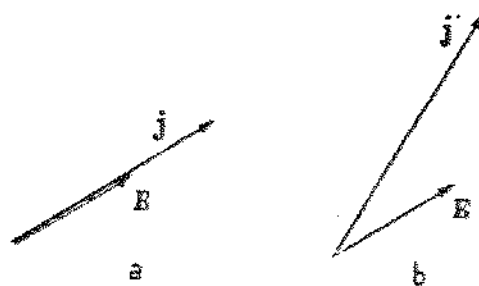


Figura 2.2 - relação entre a densidade de corrente elétrica j e o campo elétrico E . (a) para condutor isotrópico, (b) para condutor anisotrópico.

Outro modo de se especificar um vetor é escolher três eixos mutuamente perpendiculares (Ox_1 , Ox_2 , Ox_3) e dar os componentes do vetor em relação aos eixos:

$$\vec{E} = [E_1, E_2, E_3]$$

Um vetor também pode ser chamado de tensor de primeira ordem.

(III) *TENSORES DE SEGUNDO RANK*: Surge como uma extensão da idéia de um vetor. Se, por exemplo, um campo elétrico dado pelo vetor $\vec{E}$ atua num condutor, passará uma corrente elétrica. A densidade de corrente (corrente por unidade de área transversal) é denotada pelo vetor $\vec{j}$. Se o condutor for isotrópico e obedecer a Lei de Ohm, $\vec{j}$ será paralelo a $\vec{E}$ (Fig. 2.2a), e

$$\vec{j} = \sigma \vec{E}$$

onde σ é a condutividade. De outra forma, se com os eixos Ox_1 , Ox_2 , Ox_3 , $\vec{j} = [j_1, j_2, j_3]$ e $\vec{E} = [E_1, E_2, E_3]$, então tem-se:

$$j_1 = \sigma E_1, \quad j_2 = \sigma E_2, \quad j_3 = \sigma E_3.$$

Por outro lado, se o condutor for um cristal, a relação entre os componentes de $\vec{j}$ e $\vec{E}$ não é tão simples assim, pois os cristais são, em geral, anisotrópicos em suas propriedades condutoras. Para cristais, as relações são as seguintes:

$$\begin{aligned} j_1 &= \sigma_{11}E_1 + \sigma_{12}E_2 + \sigma_{13}E_3 \\ j_2 &= \sigma_{21}E_1 + \sigma_{22}E_2 + \sigma_{23}E_3 \\ j_3 &= \sigma_{31}E_1 + \sigma_{32}E_2 + \sigma_{33}E_3 \end{aligned} \tag{2.1}$$

onde σ_{11} , σ_{12} , ... são constantes. Cada componente de $\vec{j}$ é linearmente relacionado com todos os três componentes de $\vec{E}$. Portanto, $\vec{j}$ não está mais na mesma direção de $\vec{E}$ (Fig. 2.2b). É necessário agora especificar os nove coeficientes σ_{11} , σ_{12} , ...

σ_{11} , σ_{12} , ... são os componentes de um tensor de segunda ordem.

Um escalar é representado sem subscrito (por exemplo, densidade ρ); os componentes de um vetor têm um subscrito (por exemplo, E_2); e os componentes de um tensor de segunda ordem têm dois subscritos (por exemplo, T_{12}). O número de subscritos é igual à ordem do tensor.

A definição mais precisa de um tensor será dada mais adiante.

2.2.1 NOTAÇÃO SIMPLIFICADA POR SUFIXO FICTÍCIO

Mais genericamente, se uma propriedade T relaciona dois vetores $\vec{p} = [p_1, p_2, p_3]$ e $\vec{q} = [q_1, q_2, q_3]$ de tal forma que

$$\begin{aligned} p_1 &= T_{11}q_1 + T_{12}q_2 + T_{13}q_3 \\ p_2 &= T_{21}q_1 + T_{22}q_2 + T_{23}q_3 \\ p_3 &= T_{31}q_1 + T_{32}q_2 + T_{33}q_3 \end{aligned} \quad (2.2)$$

as constantes $T_{11}, T_{12}, \dots$ formam um tensor de segunda ordem.

É conveniente abreviar-se a notação. A equação (2.2) pode ser escrita concisamente

$$p_i = \sum_{j=1}^3 T_{ij}q_j \quad (i, j = 1, 2, 3) \quad (2.3)$$

Pode-se ainda retirar o sinal de somatória e adotar-se a convenção de soma de Einstein: "quando um sufixo é repetido no mesmo termo, é para ser subentendido que a soma com respeito àquele sufixo deve ser efetuada sob todos os valores que o sufixo assume". Portanto, (2.3) pode ser escrita como

$$p_i = T_{ij}q_j \quad (i, j = 1, 2, 3) \quad (2.4)$$

Segue-se que não importa qual letra seja usada para um sufixo repetido. Então, $p_i = T_{ij}q_j = T_{ik}q_k$. Nas equações acima, i é chamado de sufixo livre e j é chamado de sufixo fictício.

2.2.2. TRANSFORMAÇÕES

Se tivesse sido escolhido um sistema de eixos ortogonais diferente, teria sido encontrado um conjunto diferente de coeficientes nas equações (2.2). Entretanto, ambos os conjuntos de coeficientes representam igualmente bem a *mesma* grandeza física. Portanto, haverá uma relação entre eles. Conhecendo-se os coeficientes para um determinado sistema de eixos, a propriedade estará completamente definida.

Em seguida, será visto, por passos, como os nove componentes T_{ij} se transformam quando os eixos são transformados.

2.2.2.1. TRANSFORMAÇÕES DE EIXOS

Consideraremos uma transformação de eixos que mude de um conjunto de eixos mutuamente perpendiculares para um outro conjunto com a mesma origem. O primeiro conjunto será chamado x_1, x_2, x_3 e o segundo conjunto x'_1, x'_2, x'_3 (Fig. 2.3). As relações angulares entre os eixos podem ser especificadas por uma tabela de

cosenos diretores:

$$\begin{array}{c}
 \text{"Novo"} \\
 \begin{array}{c} x'_1 \\ x'_2 \\ x'_3 \end{array}
 \end{array}
 \begin{array}{c}
 \text{"Velho"} \\
 \begin{array}{c} x_1 \quad x_2 \quad x_3 \end{array} \\
 \left[\begin{array}{ccc} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{array} \right]
 \end{array}
 \quad (2.5)$$

Desta tabela, os cosenos diretores de x'_2 com relação a x_1, x_2, x_3 são a_{21}, a_{22}, a_{23} , e os cosenos diretores de x_3 com relação a x'_1, x'_2, x'_3 são a_{13}, a_{23}, a_{33} . Em geral, $a_{ij} \neq a_{ji}$.

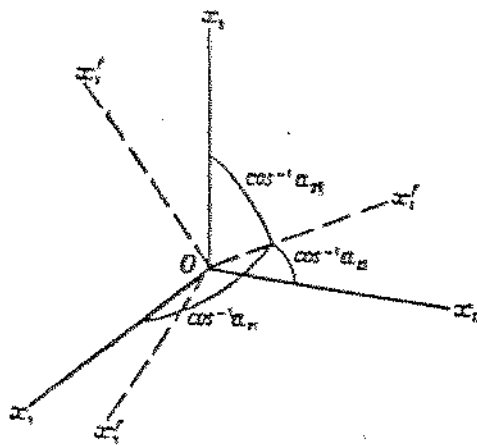


Figura 2.3 - transformação de eixos

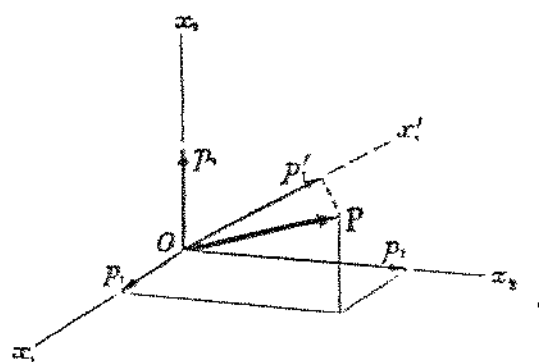


Figura 2.4 - transformação dos componentes de um vetor

2.2.2.2. TRANSFORMAÇÃO DOS COMPONENTES DE UM VETOR

Dado um vetor p cujos componentes com relação a x_1, x_2, x_3 são p_1, p_2, p_3 (Fig. 2.4), os seus componentes p'_1, p'_2, p'_3 com relação a x'_1, x'_2, x'_3 serão dados pelas relações:

$$\begin{aligned} p'_1 &= a_{11}p_1 + a_{12}p_2 + a_{13}p_3 \\ p'_2 &= a_{21}p_1 + a_{22}p_2 + a_{23}p_3 \\ p'_3 &= a_{31}p_1 + a_{32}p_2 + a_{33}p_3 \end{aligned} \quad (2.6)$$

que podem ser escritas na notação de sufixo fictício como:

$$p'_i = a_{ij}p_j \quad (2.7)$$

Com raciocínio análogo, pode-se escrever a transformação inversa como:

$$p_i = a_{ji}p'_j \quad (2.8)$$

2.2.2.3. TRANSFORMAÇÃO DOS COMPONENTES DE UM TENSOR DE SEGUNDA ORDEM

Os valores particulares dos componentes T_{ij} nas equações (2.2) dependem do conjunto de eixos escolhido x_1, x_2, x_3 . Para um novo conjunto de eixos x'_1, x'_2, x'_3 relacionados aos anteriores pelos cosenos diretores da tabela (2.5), deve-se encontrar as relações entre estes novos componentes, ou seja,

$$p' \xrightarrow{(2.7)} p \xrightarrow{(2.4)} q \xrightarrow{(2.8)} q'$$

onde $\longrightarrow$ significa "em termos de". Relembrando que qualquer letra pode ser usada para sufixo fictício, pode-se reescrever a equação

(2.7) como:

$$p'_i = a_{ik} p_k$$

Usando-se agora k como sufixo livre e l como sufixo fictício, a equação (2.4) toma a forma:

$$p_k = T_{kl} q_l$$

e, analogamente, trocando-se o sufixo livre de i para l , a equação (2.8) se torna:

$$q_l = a_{jl} q'_j$$

Combinando-se as equações,

$$p'_i = a_{ik} p_k = a_{ik} T_{kl} q_l = a_{ik} T_{kl} a_{jl} q'_j$$

ou

$$p'_i = T'_{ij} q'_j$$

onde T'_{ij} é escrito para o coeficiente de q'_j na i -ésima equação. Portanto, finalmente

$$T'_{ij} = a_{ik} a_{jl} T_{kl} \quad (2.9)$$

Demonstrou-se, assim, que a lei de transformação para tensores de segunda ordem é dada pela equação (2.9).

Analogamente, pode-se demonstrar que

$$T_{ij} = a_{ki} a_{lj} T'_{kl} \quad (2.10)$$

2.2.3. DEFINIÇÃO DE TENSORES

A tabela 2.1 inclui as leis de transformação para tensores até o quarta ordem, obtidas por analogia às transformações obtidas anteriormente. É importante considerar que são estas leis de transformação que formam a base para a definição

exata de um tensor. Ou seja, os componentes de uma propriedade física formam um tensor de ordem n se eles obedecerem a lei de transformação para os tensores de ordem n . Um tensor é um objeto geométrico representando uma propriedade física inerente a um material, e, portanto, é independente do sistema de coordenadas utilizado; os componentes do tensor é que devem seguir as leis de transformação da tabela 2.1 para uma determinada mudança no sistema de coordenadas.

Os tensores, normalmente, são utilizados para relacionar propriedades físicas. Um diagrama clássico que relaciona diversas propriedades, exceto propriedades magnéticas é dado na figura 2.5.

Ordem do Tensor	Lei de Transformação
0	$\alpha' = \alpha$
1	$P_i' = a_{ij} P_j$
2	$T_{ij}' = a_{ik} a_{jl} T_{kl}$
3	$T_{ijk}' = a_{il} a_{jm} a_{kn} T_{lmn}$
4	$T_{ijkl}' = a_{im} a_{jn} a_{ko} a_{lp} T_{mnop}$

Tabela 2.1 - Leis de transformação de tensores até quarta ordem.

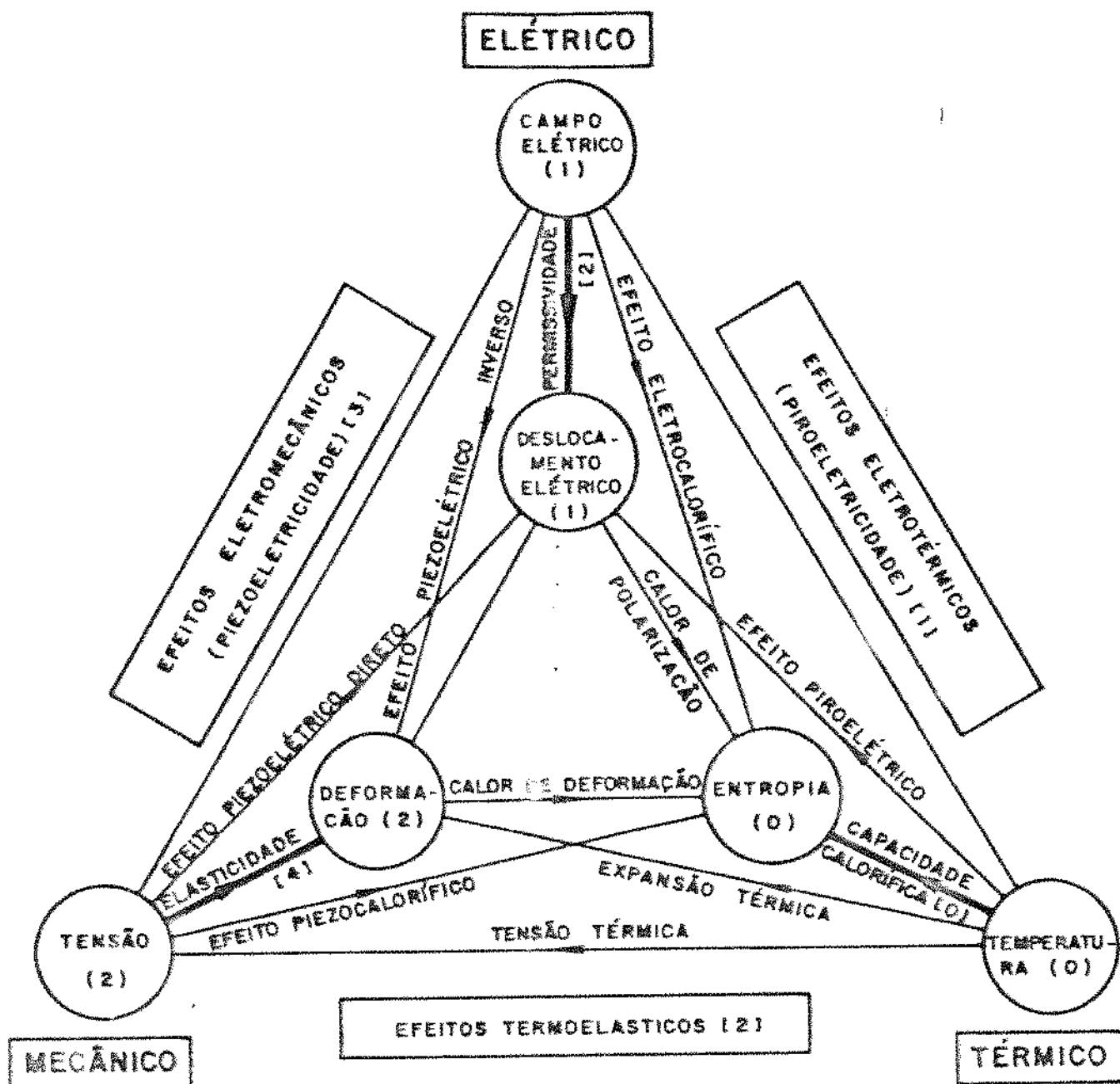


Figura 2.5 - esquema das relações entre propriedades físicas térmicas, elétricas e mecânicas.

2.3 TENSOR DE TENSÃO

Um corpo no qual uma parte sua exerce uma força nas partes vizinhas é dito estar sob um estado de tensão.

Considerando-se um elemento de volume situado no interior de um corpo sob tensão, pode-se reconhecer dois tipos de força agindo nele. Primeiro, as forças de volume, tal como a gravidade, que atua por todo o corpo e cuja magnitude é proporcional ao volume do elemento. Em segundo, as forças de superfície, devido às interações com o material ao redor e agindo na superfície do elemento. Estas forças são proporcionais à área da superfície do elemento, e a força por unidade de área é chamada "tensão". Considerando-se apenas as forças de superfície, para um elemento de volume cúbico tem-se a um estado de tensões representado pela figura 2.5.

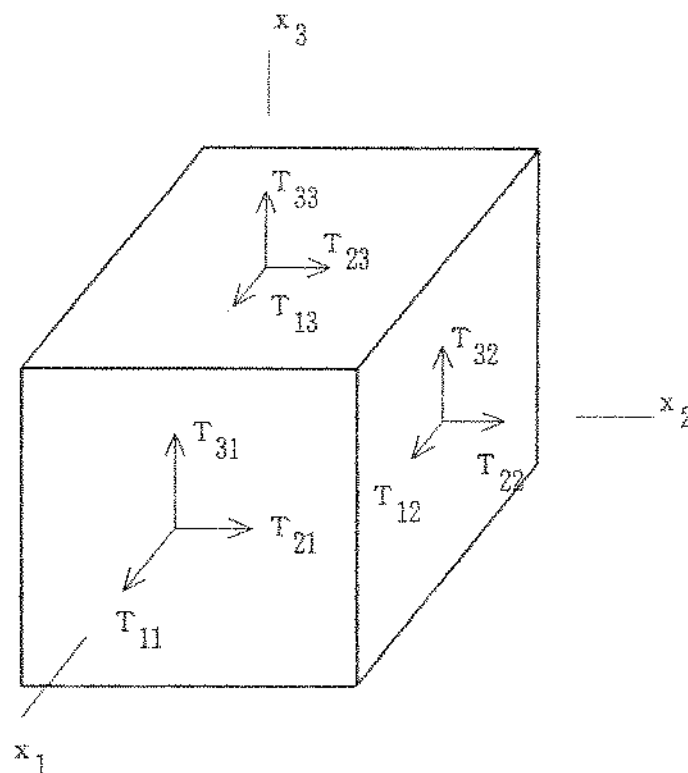


Figura 2.5 - estado de tensão de um elemento de volume cúbico.

T_{11}, T_{22}, T_{33} são os "componentes normais" de tensão, e T_{12}, T_{21}, T_{23} etc. são os "componentes de cisalhamento".

Pode-se demonstrar (Nye [1986]) que quando não há torques de volume os componentes de tensão são simétricos, ou seja, vale a relação:

$$T_{ij} = T_{ji} \quad (2.11)$$

Esta simetria simplifica muito as equações.

Os componentes de tensão formam um tensor de segunda ordem, pois obedecem a lei de transformação de eixos para um tensor de segunda ordem.

$$\begin{bmatrix} T_{11} & T_{12} & T_{13} \\ T_{21} & T_{22} & T_{23} \\ T_{31} & T_{32} & T_{33} \end{bmatrix}$$

2.4 TENSOR DE DEFORMAÇÃO

Em três dimensões, a variação de deslocamento u_i com a posição x_i no corpo é usada para definir nove componentes do tensor de extensão (que é usado preliminarmente para se chegar à definição do tensor de deformação):

$$e_{ij} = \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \quad (i, j = 1, 2, 3) \quad (2.12)$$

onde

e_{11}, e_{22}, e_{33} são as extensões por unidade de comprimento paralelas a Ox_1, Ox_2, Ox_3 respectivamente,

- e_{12} é a rotação em torno de Ox_3 em direção a Ox_1 de um elemento de comprimento paralelo a Ox_2 ,
 - e_{21} é a rotação em torno de Ox_3 em direção a Ox_2 de um elemento de comprimento paralelo a Ox_1 ,
- e assim por diante para os outros e_{ij} .

Porém, $[e_{ij}]$ definido desta forma não é um tensor simétrico.

Define-se o "tensor de deformação" $[S_{ij}]$ como a parte simétrica de $[e_{ij}]$:

$$S_{ij} = 1/2(e_{ij} + e_{ji}). \quad (2.13)$$

Escrevendo em forma geral:

$$\begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{31} \\ S_{12} & S_{22} & S_{23} \\ S_{31} & S_{23} & S_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} e_{11} & 1/2(e_{12}+e_{21}) & 1/2(e_{13}+e_{31}) \\ 1/2(e_{12}+e_{21}) & e_{22} & 1/2(e_{23}+e_{32}) \\ 1/2(e_{13}+e_{31}) & 1/2(e_{23}+e_{32}) & e_{33} \end{bmatrix}$$

Os componentes da diagonal de S_{ij} são as deformações por extensão, tração (+) ou compressão (-). Os outros componentes medem as deformações de cisalhamento.

Na Engenharia se usa as chamadas "deformações de engenharia", escritas como:

$$\begin{bmatrix} S_x & 1/2\gamma_{xy} & 1/2\gamma_{zx} \\ 1/2\gamma_{xy} & S_y & 1/2\gamma_{yz} \\ 1/2\gamma_{zx} & 1/2\gamma_{yz} & S_z \end{bmatrix}$$

2.5 PIEZOELETRICIDADE - TENSORES DE TERCEIRA ORDEM

2.5.1. EFEITO PIEZOELÉTRICO DIRETO

Se for aplicada uma tensão mecânica em certos cristais ou materiais cerâmicos ferroelétricos após o "poling" eles desenvolvem um momento de dipolo elétrico cuja magnitude é proporcional à tensão aplicada. Isto é conhecido como o "efeito piezoelétrico direto". Por exemplo, se for aplicada uma tensão uniaxial T ao longo do eixo de "poling" de uma cerâmica piezoelétrica, a magnitude do momento elétrico por unidade de volume, ou a carga de polarização por unidade de área, é dada por:

$$\vec{P} = d T$$

onde d é uma constante chamada módulo piezoelétrico, inerente a um material piezoelétrico. Está implícito na equação que uma mudança de uma tensão de tração para uma tensão de compressão de mesmo módulo reverte o sentido de polarização.

Como visto anteriormente, um estado de tensão é especificado por um tensor de segunda ordem com nove componentes, enquanto que a polarização de um cristal é um vetor, sendo portanto especificado por três componentes. Quando uma tensão T_{ij} atua num cristal piezoelétrico cada componente da polarização P_i é linearmente relacionado com todos os componentes de T_{ij} ,

$$P_1 = d_{111}T_{11} + d_{112}T_{12} + d_{113}T_{13} + d_{121}T_{21} + d_{122}T_{22} + d_{123}T_{23} + \\ + d_{131}T_{31} + d_{132}T_{32} + d_{133}T_{33}$$

onde os d 's são as constantes piezoelétricas, e há mais duas equações para P_2 e P_3 . Usando a convenção de soma pode-se abreviar a equação para:

$$P_1 = d_{11k}T_{1k} + d_{12k}T_{2k} + d_{13k}T_{3k}$$

que pode ainda ser simplificado para

$$P_1 = d_{1jk}T_{jk}$$

Analogamente, $P_2 = d_{2jk} T_{jk}$, e $P_3 = d_{3jk} T_{jk}$. A expressão geral é então:

$$P_i = d_{ijk} T_{jk}$$

Vamos considerar o significado físico dos vários módulos. Se for aplicada uma tensão uniaxial de tração dada por T_{11} , a polarização resultante tem os componentes

$$P_1 = d_{111} T_{11}, \quad P_2 = d_{211} T_{11}, \quad P_3 = d_{311} T_{11}.$$

Portanto, em princípio, medindo-se P_1 , P_2 e P_3 , os valores de d_{111} , d_{211} e d_{311} podem ser encontrados. Do mesmo modo, imaginando-se tensões uniaxiais de tração aplicadas ao longo de Ox_2 e Ox_3 , é possível vincular significados físicos aos outros coeficientes d_{ijk} para os quais $j=k$.

Por outro lado, supondo-se que seja aplicada uma tensão de cisalhamento por Ox_3 , teremos:

$$P_1 = d_{112} T_{12} + d_{121} T_{21} = (d_{112} + d_{121}) T_{12} \quad \text{já que } T_{ij} = T_{ji}$$

e equações análogas para P_2 e P_3 . Portanto, $(d_{112} + d_{121})$ tem um significado físico definido. Considera-se:

$$d_{ijk} = d_{ikj}$$

Os 27 coeficientes d_{ijk} formam um tensor de terceira ordem, pois obedecem a lei de transformação para tensores de terceira ordem.

2.5.2. EFEITO PIEZOELÉTRICO INVERSO

Quando um campo elétrico é aplicado a um cristal piezoelétrico, o formato do cristal sofre uma pequena alteração. Isto é conhecido como o "efeito piezoelétrico inverso"; sua

existência é uma consequência termodinâmica do efeito direto. Há uma relação linear entre os componentes do vetor E_i que dão a intensidade do campo elétrico dentro do cristal e os componentes do tensor de deformação S_{ij} que descrevem a mudança de formato. Além disso, os coeficientes que conectam o campo e a deformação no efeito inverso são os mesmos que aqueles que conectam a tensão e a polarização no efeito direto.

O efeito direto era escrito como

$$P_i = d_{ijk} T_{jk}$$

enquanto que o efeito inverso é escrito como:

$$S_{jk} = d_{ijk} E_i$$

Como $S_{jk} = S_{kj}$, segue-se que d_{ijk} é simétrico em j e em k , como mencionado no item anterior.

2.5.3 OUTRAS EQUAÇÕES DO EFEITO PIEZOELÉTRICO

Existem oito equações para expressar o efeito piezoelétrico, quatro para o efeito direto e quatro para o efeito inverso. Dependendo do tipo de aplicação que se estuda, deve-se escolher a equação que for mais conveniente.

- Equações para o efeito direto:

$$P_i = d_{ijk} T_{jk}$$

$$P_i = e_{ijk} S_{jk}$$

$$E_i = -g_{ijk} T_{jk}$$

$$E_i = -h_{ijk} S_{jk}$$

- Equações para o efeito inverso:

$$S_{jk} = d_{ijk} E_i$$

$$S_{jk} = g_{ijk} P_i$$

$$T_{jk} = -e_{ijk} E_i$$

$$T_{jk} = -h_{ijk} P_i$$

2.5.4. NOTAÇÃO DE MATRIZ / REDUÇÃO NO NÚMERO DE MÓDULOS INDEPENDENTES

Um tensor geral de terceira ordem tem $3^3=27$ componentes independentes. Para se escrever todos os componentes não se pode usar uma configuração bidimensional como uma matriz. É necessário um formato de um cubo. O primeiro sufixo em d_{ijk} se refere à camada em que este componente particular está, o segundo sufixo se refere à linha e o terceiro à coluna:

O fato de que d_{ijk} é simétrico em j e k diminui o número de coeficientes independentes, deixando 18 d_{ijk} independentes.

Mas, para fazer alguns cálculos, é vantajoso reduzir o número de sufixos tanto quanto possível. Isto é feito definindo-se novos símbolos d_{11} , d_{12} etc. com dois sufixos apenas.

A transformação de notação para o segundo e o terceiro sufixo é a seguinte:

notação de tensor	11	22	33	23,32	31,13	12,21
notação de matriz	1	2	3	4	5	6

$$d_{ijk} = d_{im} \quad \text{quando } m \text{ for } 1, 2, \text{ ou } 3, \quad (i = 1, 2, 3).$$

$$2d_{ijk} = d_{im} \quad \text{quando } m \text{ for } 4, 5, \text{ ou } 6, \quad (i = 1, 2, 3).$$

Os últimos dois sufixos na notação de tensor correspondem àqueles dos componentes de tensão; portanto, por consistência, faz-se a seguinte mudança na notação para os componentes de tensão:

$$\begin{bmatrix} T_{11} & T_{12} & T_{31} \\ T_{12} & T_{22} & T_{23} \\ T_{31} & T_{23} & T_{33} \end{bmatrix} \longrightarrow \begin{bmatrix} T_1 & T_6 & T_5 \\ T_6 & T_2 & T_4 \\ T_5 & T_4 & T_3 \end{bmatrix}$$

Na nova notação, pode-se escrever:

$$P_1 = d_{11}T_1 + 1/2d_{16}T_6 + 1/2d_{15}T_5 +$$

$$+ 1/2d_{16}T_6 + d_{12}T_2 + 1/2d_{14}T_4 +$$

$$+ 1/2d_{15}T_5 + 1/2d_{14}T_4 + d_{13}T_3$$

ou

$$P_1 = d_{11}T_1 + d_{12}T_2 + d_{13}T_3 + d_{14}T_4 + d_{15}T_5 + d_{16}T_6$$

e há duas equações análogas para P_2 e P_3 . Com a convenção de sufixo fictício pode-se escrever:

$$P_i = d_{ij}T_j \quad (i = 1, 2, 3; j = 1, 2, \dots, 6).$$

$$\begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{bmatrix}$$

Por considerações de simetria, o número de coeficientes independentes para um material com uma determinada classe de

simetria é sempre menor que 18 (exceto para a classe triclinica). No caso dos materiais cerâmicos piezoelétricos (após o "poling"), a simetria é ∞mm . Considerando o eixo x_3 paralelo à direção de "poling", os módulos piezoelétricos se reduzem a:

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

2.6 ELASTICIDADE

A Lei de Hooke em sua forma geral pode ser expressa por uma das duas equações seguintes:

$$T_{ij} = c_{ijkl} S_{kl}$$

$$S_{ij} = s_{ijkl} T_{kl}$$

onde c_{ijkl} (constante de rigidez elástica do material) e s_{ijkl} (constante de compressibilidade elástica do material) são tensores de quarta ordem.

Devido aos tensores de tensão e de deformação serem simétricos, valem as seguintes relações:

$$s_{ijkl} = s_{ijlk}$$

$$s_{ijkl} = s_{jikl}$$

$$c_{ijkl} = c_{ijlk}$$

$$c_{ijkl} = c_{jikl}$$

Com isso, o número de constantes independentes de s_{ijkl} e de c_{ijkl} se reduzem de 81 para 36.

Além disso, essas constantes estão relacionadas da seguinte forma:

$$s_{ijkl}c_{klmn} = c_{ijkl}s_{klmn} = \delta_{im}\delta_{jn}$$

onde $\delta_{ij} = 1$ quando $i = j$
 $\delta_{ij} = 0$ quando $i \neq j$.

2.6.1. NOTAÇÃO MATRICIAL

Para se trabalhar com a notação de matriz, que é bem mais simples, faz-se a seguinte substituição para os pares de índice ij e kl :

notação tensorial	11	22	33	23,32	31,13	12,21
	↓	↓	↓	↓	↓	↓
notação matricial	1	2	3	4	5	6

Notação tensorial: $c_{ijkl} \longrightarrow$ notação matricial: c_{mn}

Também usa-se os seguintes fatores para que a equação da Lei de Hook não contenha fatores do tipo $1/2$ e $1/4$ em sua forma desenvolvida:

$c_{ijkl} = c_{mn}$ quando m e n são 1, ou 2, ou 3

$c_{ijkl} = 2c_{mn}$ quando ou m ou n (apenas um deles) for 4, ou 5, ou 6

$c_{ijkl} = 4c_{mn}$ quando m e n (ambos) forem 4, ou 5, ou 6

O tensor de constantes elásticas pode então ser escrito

na forma matricial:

$$\begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & c_{15} & c_{16} \\ & c_{22} & c_{23} & c_{24} & c_{25} & c_{26} \\ & & c_{33} & c_{34} & c_{35} & c_{36} \\ & & & c_{44} & c_{45} & c_{46} \\ & & & & c_{55} & c_{56} \\ & & & & & c_{66} \end{bmatrix}$$

Por considerações de energia, demonstra-se que esta matriz é simétrica em relação à diagonal principal (Nye [1986]), ou seja,

$$c_{ij} = c_{ji}.$$

Para a constante s_{ijkl} obtém-se uma matriz análoga.

CAPÍTULO 3

FUNDAMENTOS DE FERROELETRICIDADE

3.1. INTRODUÇÃO

Um material ferroelétrico caracteriza-se por apresentar polarização elétrica espontânea dentro de um certo intervalo de temperatura. Além disso, é possível reverter a direção do dipolo pela ação de um campo elétrico.

Do ponto de vista da cristalografia física, certas propriedades tais como piroeletricidade, piezoeletricidade, e outras podem ser descritas considerando-se o cristal como um meio contínuo, uniforme e anisotrópico. Das 32 classes cristalográficas em que todos os materiais cristalinos podem ser divididos (na cristalografia convencional, Zheludev [1971a]), 21 classes são de cristais que não apresentam centro de simetria (Cady [1964], Jaffe et al [1971]). Destas, 20 classes apresentam piezoeletricidade. Dentre estas 20 classes, 10 são de cristais que no estado não deformado possuem um eixo polar (um momento de dipolo elétrico). Nestes cristais que possuem um único eixo polar, quando aquecidos uniformemente (ou não uniformemente) ocorre variação na intensidade de dipolo com a temperatura, sendo denominados piroelétricos. Repare que nas outras 10 classes de cristais piezoeletrônicos restantes o momento de dipolo resultante do cristal não deformado é nulo, e o dipolo só deixará de ser nulo se o cristal for deformado não isostaticamente ou se for aquecido não uniformemente.

Dielétricos são substâncias cuja propriedade elétrica básica é a capacidade de serem polarizadas e nas quais um campo eletrostático pode existir (Tareev [1979]).

Os materiais piroelétricos, com relação a suas

propriedades dielétricas, podem ser subdivididos em dielétricos lineares e dielétricos não lineares, segundo a relação $P \times E$ entre a intensidade de dipolo (polarização P) e o campo elétrico aplicado E . Os materiais ferroelétricos estão enquadrados entre os piroelétricos que apresentam características dielétricas não lineares (Zheludev [1971b]), e podem apresentar-se divididos em domínios, ou seja, regiões do material em que os dipolos de todas as células unitárias têm a mesma direção (Subbarao et al [1957]).

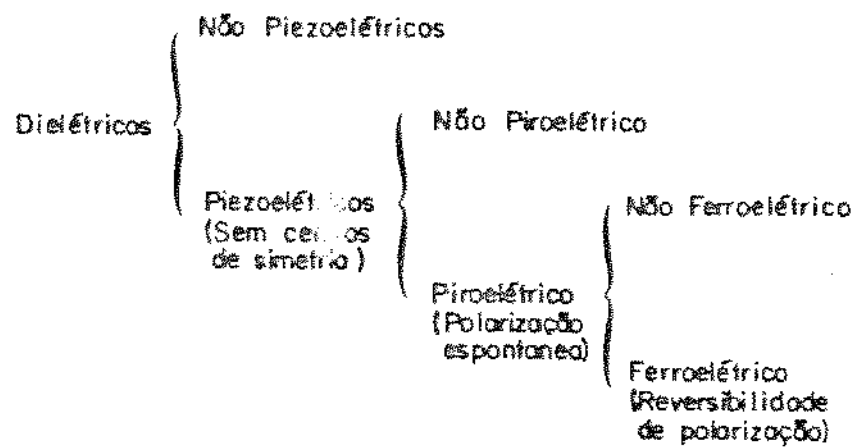
O fenômeno conhecido como ferroeletricidade foi pela primeira vez constatado por Valasek em 1921, ao investigar o material monocristalino conhecido como "sal de Rochelle". Ele observou que para um campo elétrico aplicado segundo uma direção do cristal paralela ao eixo x obtinha-se um ciclo de histerese do deslocamento elétrico D vs. campo elétrico aplicado E . Valasek notou uma certa analogia com o ciclo de histerese de materiais ferromagnéticos.

O nome ferroeletricidade, em analogia ao ferromagnetismo, foi usado pela primeira vez provavelmente por Mueller em 1935.

Kurchatov (1933) utilizou a denominação "eletricidade de Seignette" para o fenômeno observado no sal de Rochelle, também conhecido como sal de Seignette. Porém, essa denominação caiu em desuso.

Em 1930, Sawyer e Tober formularam um circuito para se observar experimentalmente o ciclo de histerese dielétrica, aplicando-o no caso do sal de Rochelle (Sawyer et al [1930]).

Na figura 3.1 pode ser encontrado um sumário dos temas tratados neste item.



Segundo Woda [1987]

Figura 3.1 - Classificação dos materiais dielétricos

3.2. CARACTERÍSTICAS

3.2.1. DOMÍNIOS

Os materiais ferroelétricos monocristalinos ou policristalinos são, geralmente, constituídos de domínios, ou seja, regiões com uma única orientação de dipolo. A formação de domínios em materiais ferroelétricos geralmente ocorre para que haja alívio de tensões. A denominação "domínios ferroelétricos" é utilizada em analogia aos domínios ferromagnéticos em materiais ferromagnéticos.

Em cada domínio a polarização espontânea é dirigida ao longo de direções cristalográficas específicas. Por outro lado, domínios sucessivos são separados por uma interface denominada parede de domínios. As paredes se formam segundo direções cristalográficas preferenciais, e recebem uma denominação segundo o ângulo formado entre os dipolos dos domínios sucessivos separados por elas (por exemplo: parede de domínios de 90° , que separa dois domínios cujos dipolos formam um ângulo de 90° entre si).

As paredes de domínios, a fim de contribuírem para uma condição de mínima energia no cristal, devem estar eletricamente neutras (despolarização nula). Para tanto, os dipolos de domínios vizinhos devem estar orientados de tal forma que, com relação à parede, a projeção do vetor polarização P de um domínio deve ser de igual intensidade e de sinal oposto à projeção do vetor de polarização do domínio vizinho.

Para este trabalho é importante analisar as estruturas de domínios que podem ocorrer em estruturas cristalinas ferroelétricas tetragonais e trigonais (romboédricas) advindas de uma fase paraelétrica de estrutura cúbica, já que o material analisado pode apresentar estes dois tipos de estruturas.

Em estruturas tetragonais podem ser encontrados dois tipos de domínios: de 90° e de 180° . Em ambos os casos, o vetor polarização P em cada domínio está orientado segundo uma das

arestas da estrutura cristalina cúbica da fase paraelétrica (direção $\langle 100 \rangle$). As paredes entre domínios de 90° são planos do tipo $[110]$, enquanto que as paredes entre domínios de 180° são planos do tipo $[100]$. Na figura 3.2 observa-se ambos os tipos de domínios.

Uma configuração espacial possível de domínios num cristalito é mostrada na figura 3.3. Para este tipo de configuração a carga de polarização é nula (despolarização nula). A figura 3.4 apresenta outro tipo de configuração espacial de domínios possível. Mas neste caso a carga de polarização não é nula, há campos fortes de despolarização (Arlt et al [1980]).

No caso de estruturas cristalinas romboédricas (trigonais) existe pouca informação publicada acerca de configuração de domínios. As direções entre os vetores de Polarização de domínios vizinhos podem formar ângulos de $70^\circ 35'$, $109^\circ 28'$, e 180° . Nestes casos, o vetor de polarização em cada domínio está orientado segundo a diagonal principal $\langle 111 \rangle$ da estrutura cristalina cúbica da fase paraelétrica. As paredes dos domínios de $70^\circ 35'$ e $109^\circ 28'$ são planos do tipo $[100]$; enquanto que as paredes dos domínios de 180° são planos do tipo $[110]$ (Zhelezov [1971b], Jaffe et al [1971]).

É importante observar-se, entretanto, que é perfeitamente possível a existência de monocristais com um único domínio, os quais são de grande valor de estudo para a ampliação dos conhecimentos dos fenômenos inerentes aos materiais ferroelétricos.

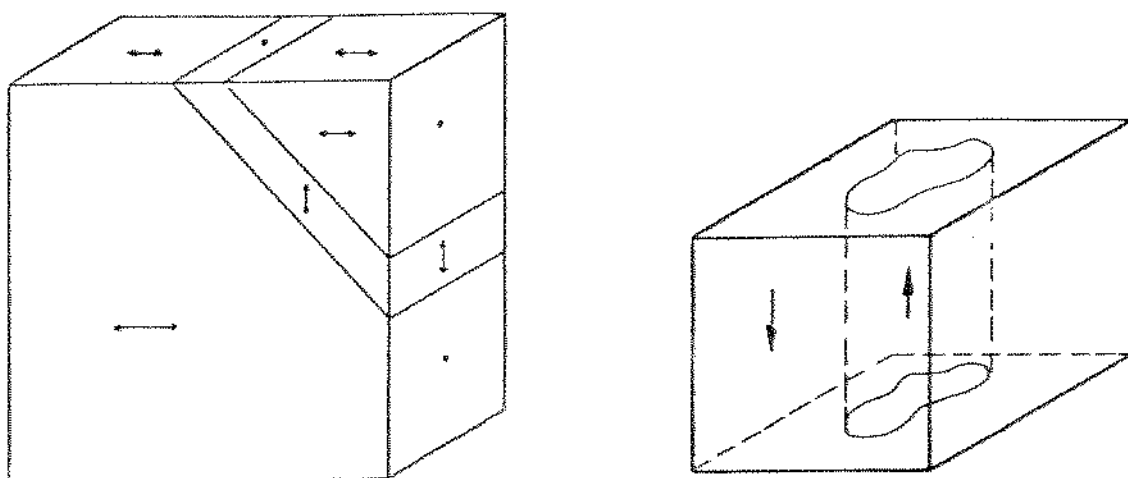


Figura 3.2 - configuração de domínios de 90° e 180° em materiais de estrutura perovskita na fase tetragonal.

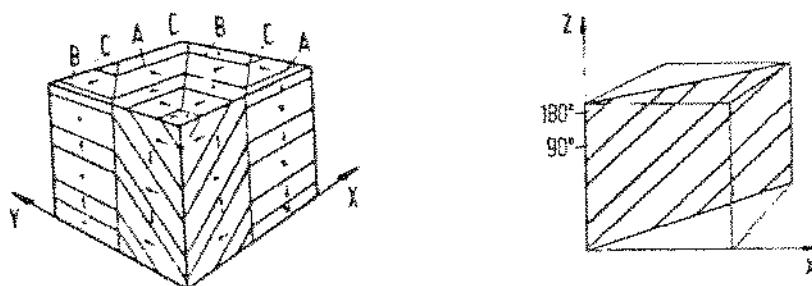


Figura 3.3 - configuração possível de domínios, com despolarização nula. Adaptado de Arlt & Sasko [1980].

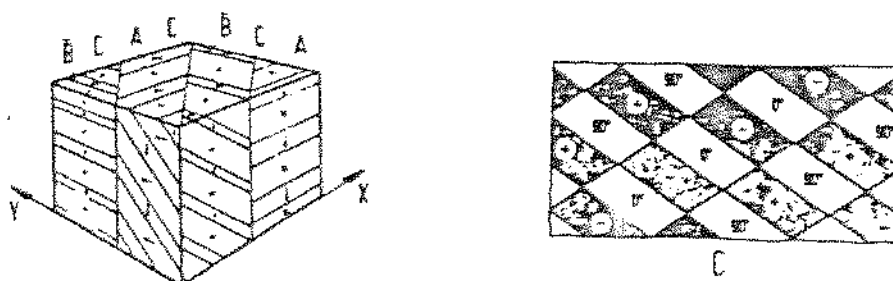


Figura 3.4 - configuração possível de domínios, mas com despolarização não nula. Adaptado de Arlt & Sasko [1980].

3.2.2. HISTERESE FERROELÉTRICA

Analogamente aos materiais ferromagnéticos, que apresentam um ciclo de histerese ao se plotar a curva magnetização vs. campo magnético alternado, os materiais ferroelétricos apresentam um ciclo de histerese quando se plota a curva de polarização P (ou deslocamento elétrico D) vs. campo elétrico E alternado aplicado, conforme a figura 3.5. Esta curva pode ser obtida num osciloscópio (Sawyer et al [1930], Jaffe et al [1971]).

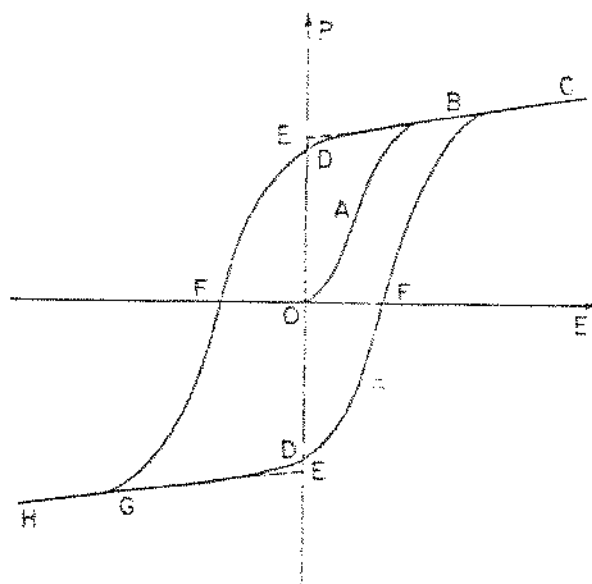


Figura 3.5 - Curva de histerese típica.

Considere-se, inicialmente, um monocristal constituído apenas de domínios de 180° e de tal forma que o volume de domínios com uma orientação (que será denominada positiva) seja igual ao volume de domínios restantes com orientação inversa (que será denominada negativa). Ao ser aplicado um campo elétrico segundo uma direção paralela e de mesmo sentido que os domínios positivos, ao se aumentar a intensidade do campo o que se observará é que haverá um aumento do volume de domínios positivos na mesma razão em que haverá uma diminuição do volume de domínios negativos. A polarização aumenta rapidamente (fig. 3.5, DA), e atinge um valor de saturação (BC) para o qual todos os domínios estão alinhados segundo a direção do campo (ou seja, o cristal tem estrutura de "domínio único").

Ao se diminuir o campo elétrico ocorre o processo inverso. Porém, quando o campo elétrico for zero alguns domínios ainda terão a orientação anterior. Portanto, para um campo elétrico nulo haverá uma polarização não nula no cristal, chamada "polarização remanescente" P_r (OD). Denomina-se "polarização espontânea" P_s (OE) ao valor de polarização obtido extrapolando-se a porção linear BC da curva até atingir o eixo da polarização P.

Para anular-se a polarização remanescente P_r , deve-se aplicar um campo elétrico na direção contrária (negativa). O valor do campo elétrico que anula a polarização remanescente é denominado "campo coercitivo" E_c (OF). Ao se aumentar o campo elétrico na direção negativa, ocorrerá um novo alinhamento total de domínios, só que de orientação negativa (GH).

Em materiais cerâmicos ferroelétricos, policristalinos, antes do "poling" os momentos de dipolo se cancelam, devido à distribuição aleatória dos cristalitos. Porém, após o "poling" haverá uma polarização remanescente não nula. Deve-se considerar, entretanto, que em cerâmicos não ocorre orientação completa de dipolos após o "poling" (Baerwald [1957], Berlincourt [1959]). Portanto, a polarização de um material cerâmico resulta menor que para o correspondente material monocristalino de mesma composição.

3 2 3. TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO OU DE CURIE

Variando-se a temperatura, a forma do ciclo de histerese de um material ferroelétrico varia. Observa-se, geralmente, que ao se aumentar a temperatura a largura da curva de histerese diminui até que se atinge uma região em que a relação $P \times E$ é uma linha. Este ponto (temperatura) é chamado "ponto de Curie", T_c , e representa uma transição de uma fase ferroelétrica (polar) para uma fase paraelétrica (não polar).

A estrutura cristalina da fase paraelétrica apresenta a maior simetria do que a fase ferroelétrica, ou seja, a transição de fase está associada a uma mudança de simetria da estrutura cristalina. As direções de polarização dos domínios na fase ferroelétrica coincidem com os eixos de simetria da estrutura cristalina da fase paraelétrica, geralmente $\langle 001 \rangle$, $\langle h11 \rangle$, $\langle hk0 \rangle$, etc., e os ângulos entre os dipolos dos domínios adjacentes serão aqueles entre os eixos de simetria 90° , 180° , 71° , 109° , etc. (Zheludev [1971a], Jaffe et al [1971]).

É frequente observar-se também transições de uma fase ferroelétrica para outra fase ferroelétrica. Nestes casos, a simetria de todas as modificações ferroelétricas é unicamente determinada pela simetria da modificação paraelétrica, segundo análise de Zheludev [1971a].

Em temperaturas próximas ao ponto de Curie, mas ainda na região ferroelétrica, certas propriedades relacionadas com a polarização espontânea (ou com a deformação que acompanha a polarização) tais como constante dielétrica, módulo piezoelétrico, constantes elásticas, etc., apresentam anomalias (Shirane et al [1955]). Por exemplo, a constante dielétrica apresenta um pico próximo ao ponto de Curie.

Geralmente, acima da temperatura de Curie T_c a constante dielétrica diminui com o aumento da temperatura segundo uma relação conhecida como "lei de Curie-Weiss" (assim chamada em analogia com os materiais ferromagnéticos):

$$\epsilon = \frac{C}{T - T_0}, \quad T > T_c$$

onde C é uma constante chamada de constante de Curie e T_0 é a temperatura em que a curva extrapolada do inverso da constante dielétrica cortaria o eixo de temperatura. T_0 normalmente é menor que T_c , temperatura de Curie em que a polarização espontânea se anula (Fatuzzo et al [1967]). A Lei de Curie-Weiss geralmente só é observada para campo elétrico aplicado de baixa intensidade e para um intervalo de temperatura relativamente estreito (von Hippel [1950], Merz [1953]).

PARTE II

MÉTODOS UTILIZADOS NA CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE CERÂMICA DO SISTEMA PZT

CAPÍTULO 4

OBSERVAÇÃO DA MICROESTRUTURA DAS AMOSTRAS DE PZT

4.1. INTRODUÇÃO

As propriedades dos materiais são em última análise determinadas por suas microestruturas. O tamanho de grão, a existência de diversas fases, a porosidade, defeitos, etc. são características que influenciam sobremaneira as propriedades elétricas e mecânicas de materiais policristalinos.

No caso de materiais cerâmicos piezoelétricos, além das características microestruturais já mencionadas, é de grande importância a observação das estruturas de domínios presentes, pois afetam as propriedades dielétricas, piezoelétricas, constantes elásticas e efeito de "aging" entre outros (Arlt [1989]).

Há inúmeros trabalhos tratando das estruturas de domínios em materiais monocristalinos, porém poucos sobre materiais cerâmicos. Além disso, a maioria dos trabalhos com materiais cerâmicos são sobre titanato de bário.

4.2. TÉCNICAS DE OBSERVAÇÃO POR ATAQUE QUÍMICO ("ETCHING")

Através da técnica de ataque químico seletivo é possível revelar importantes dados acerca da microestrutura do material.

A técnica de ataque químico para revelar estruturas de

domínios foi pela primeira vez utilizada por Hooton & Merz [1955] em monocristais de BaTiO_3 . Em seguida utilizada por Kulcsar [1956] em cerâmicas de BaTiO_3 . A técnica se baseia num ataque químico seletivo, utilizando para isso um reagente adequado.

Na figura 4.1 são apresentados modelos de ataque químico seletivo na revelação de domínios de 90° e 180° . O reagente adequado deve atacar regiões de diferentes polaridades a diferentes velocidades.

4.3. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

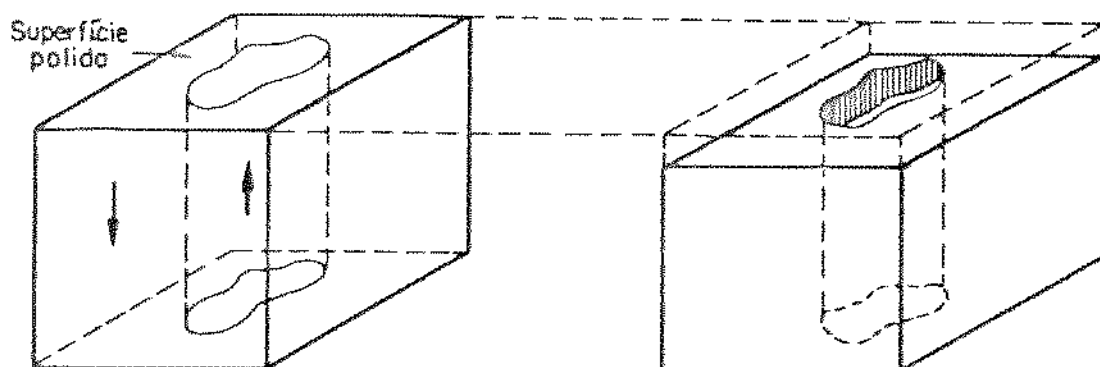
Foram cortadas amostras de forma a se observar a microestrutura em superfícies paralelas à direção de "poling" e em superfícies perpendiculares à direção de "poling" (maior quantidade de amostras).

Em algumas amostras foi feito um tratamento térmico acima da temperatura de Curie (aquecimento a 500°C durante duas horas) para retirar o efeito de "poling".

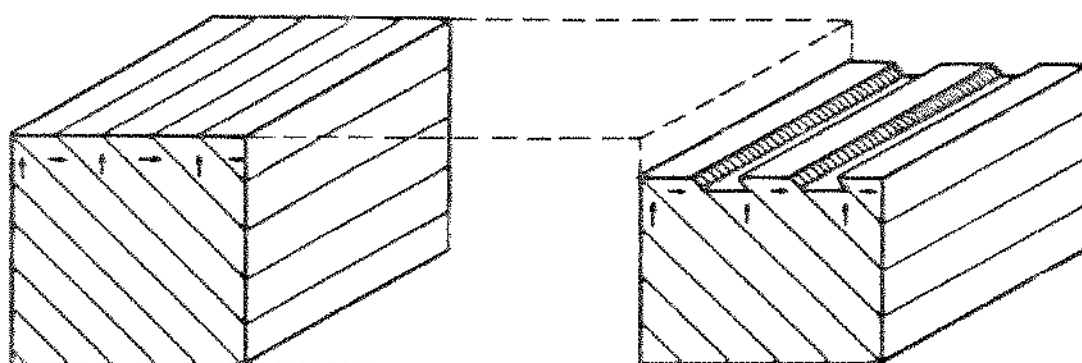
As amostras foram lixadas e polidas.

4.4. CONDIÇÕES DE ATAQUE QUÍMICO

Foram testados diversos reagentes citados na literatura para materiais cerâmicos de estrutura perovskita (Chung & Kim [1987], Arlt & Sasko [1980], Tennery & Anderson [1958]). Todos os reagentes são soluções aquosas que contêm ácidos fluorídrico. O



Modelo de
Ataque químico
seletivo em
domínios de 180°



Modelo de
Ataque químico
seletivo em
domínios de 90°

Figura 4.1 - modelo de ataque químico seletivo

reagente mais adequado foi:

solução aquosa: HF-0.75% vol. + HNO₃-0.50% vol.

Os ataques foram sempre feitos a temperatura ambiente, ou seja, entre 20°C e 30°C.

O tempo de ataque foi ao redor de 45 segundos, com exceção das amostras para análises quantitativas, que foram atacadas por apenas 10 segundos.

4.5. OBSERVAÇÃO DAS AMOSTRAS EM MICROSCÓPIO ÓTICO E EM MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA

Foram obtidas diversas fotos da microestrutura do material em microscópio ótico e em microscópio eletrônico de varredura.

As amostras para microscopia eletrônica foram previamente metalizadas, pois o PZT não é bom condutor elétrico.

Em geral, observou-se que as imagens por microscopia eletrônica de varredura apresentaram excelente profundidade de foco, possibilitando a visualização de estruturas de domínios em profundidades abaixo da superfície polida em regiões com poros.

Para a análise da microestrutura do material estudado é de grande importância a comparação com diversos trabalhos já publicados sobre o assunto. Entre eles pode-se citar os trabalhos de Hooton & Merz [1955], Little [1955], Känzig [1957], Shirane et al [1955], Fatuzzo [1967], Zheludev [1971b], etc., que mesmo

tratando de monocristais são muito importantes para a compreensão das estruturas de domínios ferroelétricos.

Os trabalhos sobre observação de microestrutura por ataque químico em materiais cerâmicos ferroelétricos, devido às dificuldades encontradas, são bem menos comuns do que para monocristais. Os trabalhos de Kulcsar [1956], Arlt & Sasko [1980] (que apresenta uma ótima explicação das estruturas de domínios, relacionando-as a planos cristalográficos), Cook [1956], DeVries & Burke [1957], Tennery & Anderson [1958], etc., tratam de domínios em cerâmicas de titanato de bário. As estruturas de domínios são mais facilmente reveladas neste tipo de material do que em outras cerâmicas ferroelétricas (a largura dos domínios em BaTiO_3 é aproximadamente 10 vezes maior do que em PZT, segundo Arlt [1989]), o que o torna de grande valia para o estudo de materiais cerâmicos ferroelétricos de estrutura perovskita.

Com relação ao estudo da microestrutura de cerâmicas do sistema PZT, podem ser citados os trabalhos de Gerson [1960], Chung & Kim [1987], Berlincourt [1981].

As estruturas observadas no presente trabalho são bem semelhantes às tratadas nos trabalhos citados acima.

Em seguida são apresentadas fotos obtidas por microscopia ótica e por microscopia eletrônica de varredura.

Para obtenção destas fotos foi sempre utilizado o reagente: solução aquosa de $\text{HF}-0.75\% \text{ vol} + \text{HNO}_3-0.50\% \text{ vol}$.

10 μ m



FOTO 1

10 μ m



FOTO 2

CONDIÇÕES:

Microscópio ótico

Reagente: solução aquosa de HF-0.75%vol + HNO₃-0.50%

Tempo de ataque: 45s

Na foto 1 pode-se observar diversos domínios de 90° (listas retilíneas) em vários grãos. Há o detalhe de um grão, localizado próximo ao centro da foto, apresentando domínios de 90° se cruzando, que representa uma estrutura conhecida tradicionalmente com o nome de "herringbone".

A foto 2 apresenta uma visão geral da estrutura que é caracteristicamente revelada no material estudado.

4 μ m

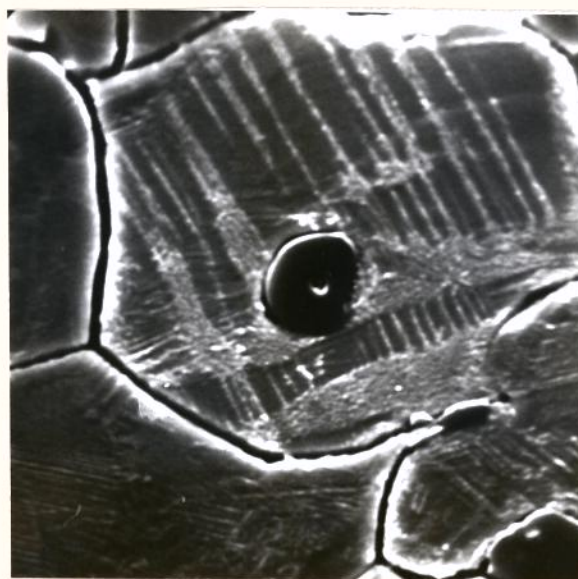


FOTO 3

CONDIÇÕES:

Microscópio eletrônico de varredura

Reagente: solução aquosa de HF-0.75%vol + HNO₃-0.50%vol

Tempo de ataque: 50s

A foto 3 apresenta um grão de fase segregada no interior de um grão da fase matriz. Porém, deve-se notar que é bem mais frequente a observação de fases segregadas entre contornos de grão das matrizes, conforme fotos 1, 2 e 10.

2 μ m

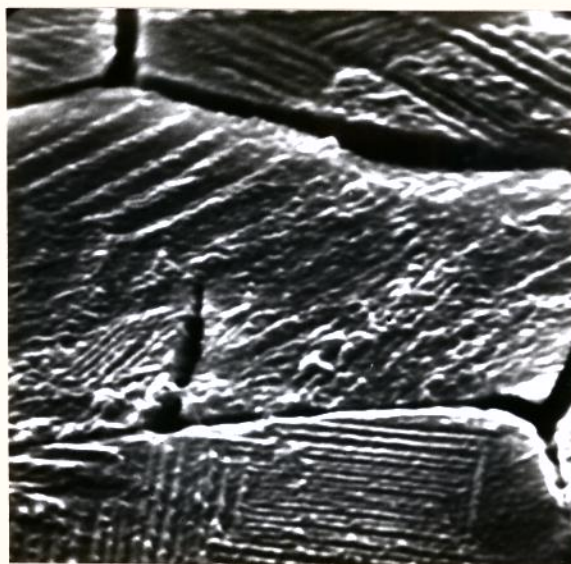


FOTO 4

CONDIÇÕES:

Microscópio eletrônico de varredura

Reagente: solução aquosa de HF-0.75%vol + HNO₃-0.50%vol

Tempo de ataque: 50s

Foto mostrando a formação de retângulos concêntricos que provavelmente representam uma região de crescimento de grão (pode-se comparar com o trabalho de Tennery & Anderson [1958]). Note que a largura das listas é bem menor que para o caso de domínios de 90°, representado no topo esquerdo da foto.

3 μ m

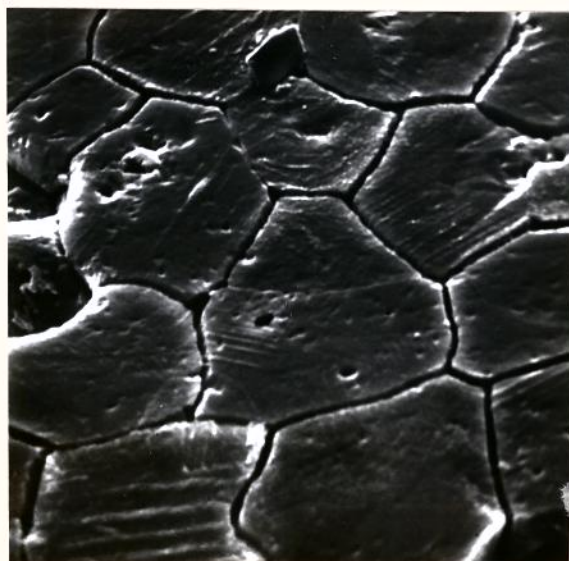


FOTO 5

CONDIÇÕES:

Microscópio eletrônico de varredura

Reagente: solução aquosa de HF-0.75%vol + HNO₃-0.50%vol

Tempo de ataque: 45s

Foto de uma região característica (representativa) da microestrutura de uma amostra com "poling". Repare que os domínios de 90° ainda persistem em quantidade significativa, demonstrando a dificuldade de alinhamento para este tipo de domínio.

6 μm

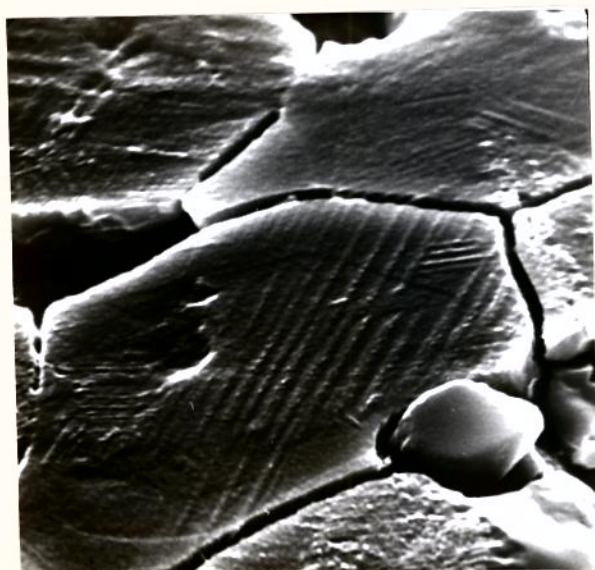


FOTO 6

6 μm

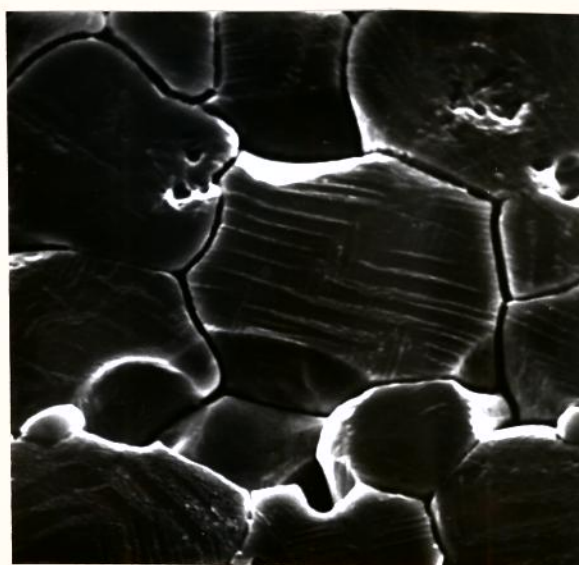


FOTO 7

CONDIÇÕES:

Microscópio eletrônico de varredura

Reagente: solução aquosa de $HF-0.75\%vol + HNO_3-0.50\%vol$

Tempo de ataque: 45s

As fotos 6 e 7 apresentam casos de domínios de 90° cruzando paredes de domínios de 180° . É difícil de se obter boas fotos desta situação, pois dependem muito das condições de polimento e de ataque químico.

3 μm

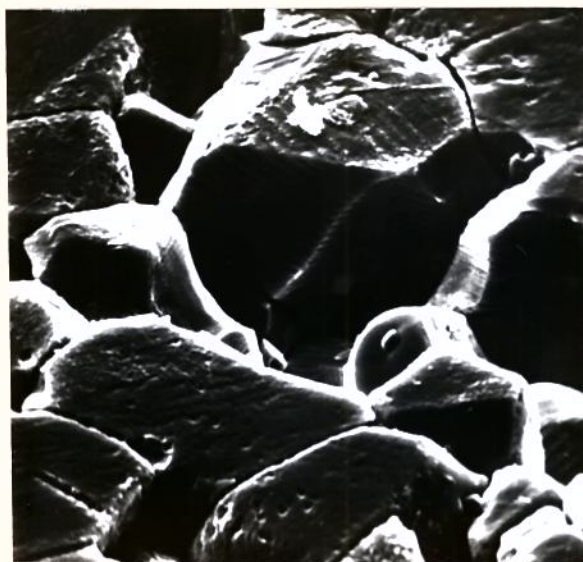


FOTO 8

1 μm

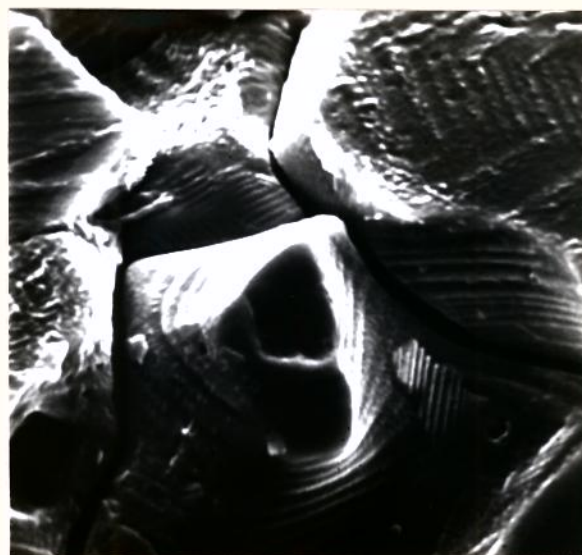


FOTO 9

CONDIÇÕES:

Microscópio eletrônico de varredura

Reagente: solução aquosa de $\text{HF}-0.75\%\text{vol}$ e $\text{HNO}_3-0.50\%\text{vol}$

Tempo de ataque: 45s

As fotos 8 e 9 apresentam domínios visualizados abaixo da superfície de polimento, em região de poro. A foto só pôde ser obtida devido à boa profundidade de foco do microscópio utilizado.

Na foto 8 observa-se tridimensionalmente o prolongamento de domínios da superfície polida a uma superfície em profundidade.

Na foto 9 observam-se domínios contornando um grão.

2 μ m



FOTO 10

CONDIÇÕES:

Microscópio eletrônico de varredura

Reagente: solução aquosa de HF-0.75%vol + HNO₃-0.50%vol

Tempo de ataque: 37s

A foto 10 apresenta uma região de poro em que foram revelados domínios abaixo da superfície de polimento. É possível observar domínios de 90^o formando ângulos entre si. Esta ocorrência depende do plano cristalográfico que está sendo visualizado.

É possível notar também um grão de uma fase segregada, localizado numa região entre contornos de grão de fases matriz. Foi bem mais comum observar-se estas fases segregadas entre contornos de grão do que no interior de um grão da matriz (foto 3).

4.6. MEDIÇÕES DE ALGUNS PARÂMETROS BÁSICOS DA MICROESTRUTURA

Com um ataque químico suave de amostras polidas, foi possível determinar quantitativamente diversos parâmetros da microestrutura do material: tamanho de grão, porcentagem de poros na superfície após polimento e ataque químico (suave), porcentagem das fases segregadas.

As medições quantitativas foram sempre realizadas no microscópio ótico Neophot 32, da Carl Zeiss de Jena, utilizando acessórios próprios para estas medições e que seguem as normas ASTM E 112.

A determinação do tamanho de grão foi feita, inicialmente, por comparação com as figuras das cartas-padrão ASTM já impressas num acessório próprio acoplado à ocular do microscópio. Foi constatado que os grãos do material estudado têm diâmetro variando de $8\mu\text{m}$ a $13\mu\text{m}$.

De outro modo, contando-se as interseções de contornos de grão com uma linha reta de dimensão conhecida, foi possível determinar o tamanho médio dos grãos. Foram realizadas uma série de 15 medições, e o valor médio final foi de $11.2\mu\text{m}$.

A determinação da porcentagem de poros na superfície polida e atacada foi realizada pelo método da contagem de pontos que interceptam os nós de um reticulado, que também é um acessório acoplado à ocular do microscópio. Foram realizadas uma série de 15 medições. O resultado médio final foi de 18.4% de poros.

A porcentagem das fases segregadas foi obtida pelo mesmo método anterior. O resultado médio final foi de 4.9 %.

4.7. ANÁLISE QUÍMICA

A análise química sempre é um dos fatores mais importantes para o estudo de um material. Entretanto, dado os poucos recursos disponíveis para a realização deste trabalho, não foi possível determinar a composição química completa de forma quantitativa.

Deve-se considerar, ainda, que as amostras foram adquiridas junto a uma empresa que não pôde fornecer a composição do material, provavelmente por razões comerciais.

No entanto, o grupo de Cerâmicas Ferroelétricas do Departamento de Física da UFSCar pôde realizar uma análise química para determinação de chumbo e zircônio no material. O resultado foi o seguinte (em porcentagem em massa):

PbO - $67,30 \pm 0,89$ (média em 3 amostras)

ZrO₂ - $8,19 \pm 0,34$ (média em 2 amostras)

Foi detectado qualitativamente a presença de titânio e de níquel.

Posteriormente, foram feitas microanálises por EDS (energy-dispersive spectrometer) operando junto ao microscópio eletrônico de varredura do Laboratório de Metalografia do DEMA - FEM - UNICAMP. A amostra, polida e fracamente atacada por 10 segundos, foi recoberta com uma fina camada de alumínio simultaneamente com padrões de chumbo, titânio, zircônio e nióbio. A microanálise foi feita tanto na fase matriz como nas fases segregadas.

Qualitativamente, foi determinada a presença dos seguintes elementos: chumbo, zircônio, titânio, nióbio, ferro, níquel, magnésio, manganês e alumínio (do recobrimento).

Não foi possível obter uma análise quantitativa que fornecesse valores de confiança. Porém, importantes resultados foram obtidos. Determinou-se que as frações molares de nióbio, titânio e zircônio são da mesma ordem de grandeza na fase matriz. Detectou-se também pequenas quantidades de magnésio e, em certos

grãos, de ferro na fase matriz.

Foram determinadas fases segregadas entre os contornos de grão e no interior de grãos (caso menos comum) de pelo menos dois tipos: num tipo de fase segregada predominavam os elementos níquel e magnésio; enquanto que no outro tipo de fase segregada predominava titânio. Em todas as fases segregadas foram encontradas quantidades razoáveis de ferro, manganês e níquel.

Infelizmente não foi possível dispor do equipamento pelo tempo necessário para se realizar um número grande de medições, o que parece ser necessário para se analisar quantitativamente o material.

4.8. COMENTÁRIOS E CONCLUSÕES

Foram observadas a maioria das configurações de domínios de 90° presentes nos materiais cerâmicos ferroelétricos de estrutura perovskita. Porém, os domínios de 180° não estão muito perceptíveis, em comparação com as figuras mostradas nos trabalhos de Gerson [1960] (sobre PZT) e nos diversos trabalhos sobre titanato de bário. Acredita-se que isto seja devido ao material estudado apresentar uma microestrutura muito mais sensível às condições de polimento e ataque químico do que os materiais estudados nos trabalhos citados. É necessário, provavelmente, dispor de equipamentos mais sofisticados. É importante considerar que as microanálises efetuadas revelaram ser o material um PZT altamente modificado, com alta fração molar de nióbio.

Em geral, após o polimento, foi sempre observada uma quantidade relativamente grande de poros e de fases segregadas.

CAPÍTULO 5

ESTUDO POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

5.1. INTRODUÇÃO

A utilização dos raios-x na caracterização dos materiais se deu inicialmente em 1912, com o físico alemão Max von Laue, o qual comprovou experimentalmente que raios-x podem se difratar em cristais, demonstrando ao mesmo tempo que os cristais são arranjos tridimensionais de átomos ordenados periodicamente e com espaçamento regular, e que os raios-x são ondas eletromagnéticas de comprimentos de onda da mesma ordem das distâncias interplanares nos cristais.

W. L. Bragg apresentou uma explicação simples para os feixes difratados por um cristal. Supondo-se que as ondas incidentes sejam refletidas especularmente (ângulo de incidência é igual ao ângulo de reflexão) por planos de átomos paralelos no interior do cristal, sendo que cada plano reflete somente uma pequena fração da radiação, como um espelho pouco prateado, os feixes difratados irão se formar quando as reflexões provenientes de planos paralelos de átomos produzirem interferência construtiva, conforme indicado na figura 5.1.

Considerando-se espalhamento elástico, sendo "d" a distância entre planos, a diferença de caminho para raios refletidos por planos adjacentes é: $2 d \sin\theta$, onde θ é medido a partir do plano. A interferência construtiva da radiação proveniente de planos sucessivos ocorre quando a diferença de caminho for um número inteiro "n" de comprimentos de onda λ , resultando portanto:

$$2 d \sin\theta = n \lambda \quad (\text{Lei de Bragg})$$

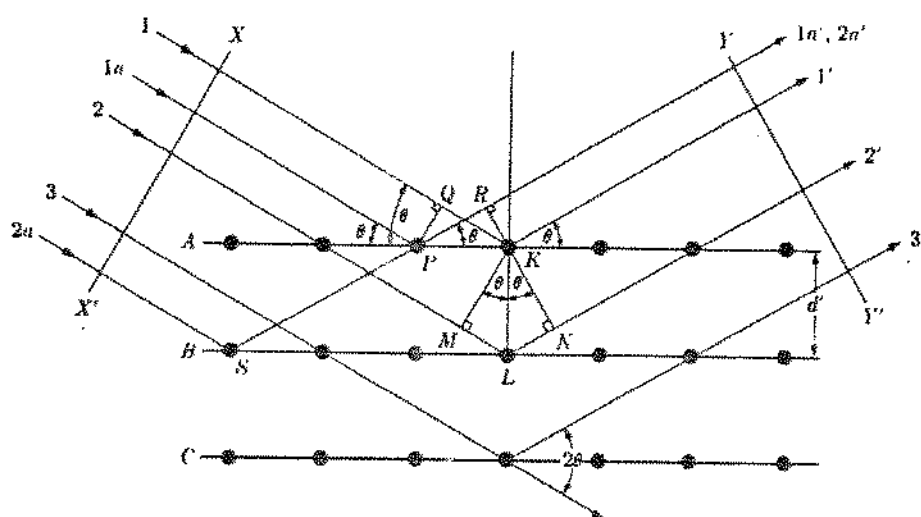


Figura 5.1 - esquema de difração de raio-x.

Uma determinada radiação com comprimento de onda λ incidente num determinado material satisfará as condições de difração somente para certos valores de θ . Além disso, é necessário que seja respeitada a condição

$$\frac{\lambda}{2d} < 1.$$

Por outro lado, é o arranjo de átomos na estrutura cristalina que determina as intensidades dos picos de difração correspondentes a um dado conjunto de planos paralelos. Isto pode ser obtido quantitativamente através da determinação do fator de estrutura (Cullity [1978]).

5.2. PRINCÍPIOS DE DIFRAÇÃO DE RAIO-X PARA AMOSTRAS EM PÓ

No método do pó o material a ser estudado deve ser reduzido a um pó bem fino, o qual é examinado com um feixe de raios-x monocromático. Cada partícula do pó é um pequeno cristal, ou agrupamento de cristais menores, orientados aleatoriamente em relação ao feixe incidente. Alguns cristais, ao acaso, estarão convenientemente orientados de forma que quaisquer planos que façam parte do arranjo cristalino do material possam refletir o feixe incidente.

5.2.1. Método de Debye-Scherrer

No método de Debye-Scherrer, um filme fotográfico adequado é colocado curvado dentro de um cilindro, com a amostra do material geralmente contida num tubo capilar com paredes finas, colocado no centro do cilindro.

A radiação é difratada formando um cone de radiação ao redor do eixo de incidência que interceptará o filme em linhas. Dada a posição de uma linha de difração no filme, e conhecendo λ , é possível calcular o espaçamento "d" dos planos que produziram a linha.

5.2.2. Método do Difratorômetro

Neste método, que usa fonte de raios-x monocromática, o feixe passa por fendas antes e depois de atingir a amostra para se tornar colimado e convergente ao atingir o contador, figura 5.2. Tanto o porta-amostra quanto o contador devem girar de tal forma que fiquem posicionados de forma adequada a satisfazer a condição de difração (equação de Bragg). A figura 5.3 mostra o esquema geral do equipamento de difração de raio-x utilizado neste trabalho.

No difratorômetro, a intensidade de um feixe difratado é medida diretamente pelo contador eletrônico. No contador o feixe de raio-x gera pulsos de corrente elétrica em quantidade diretamente proporcional à intensidade do feixe de raio-x.

Tanto o Método de Debye-Scherrer como o do Difratorômetro podem ser usados para amostras em pó, mono ou policristalino. Porém, o difratorômetro tem a grande vantagem de poder medir as posições e as intensidades das linhas de difração simultânea e rapidamente.

SISTEMA ÓTICO DO GONIÔMETRO

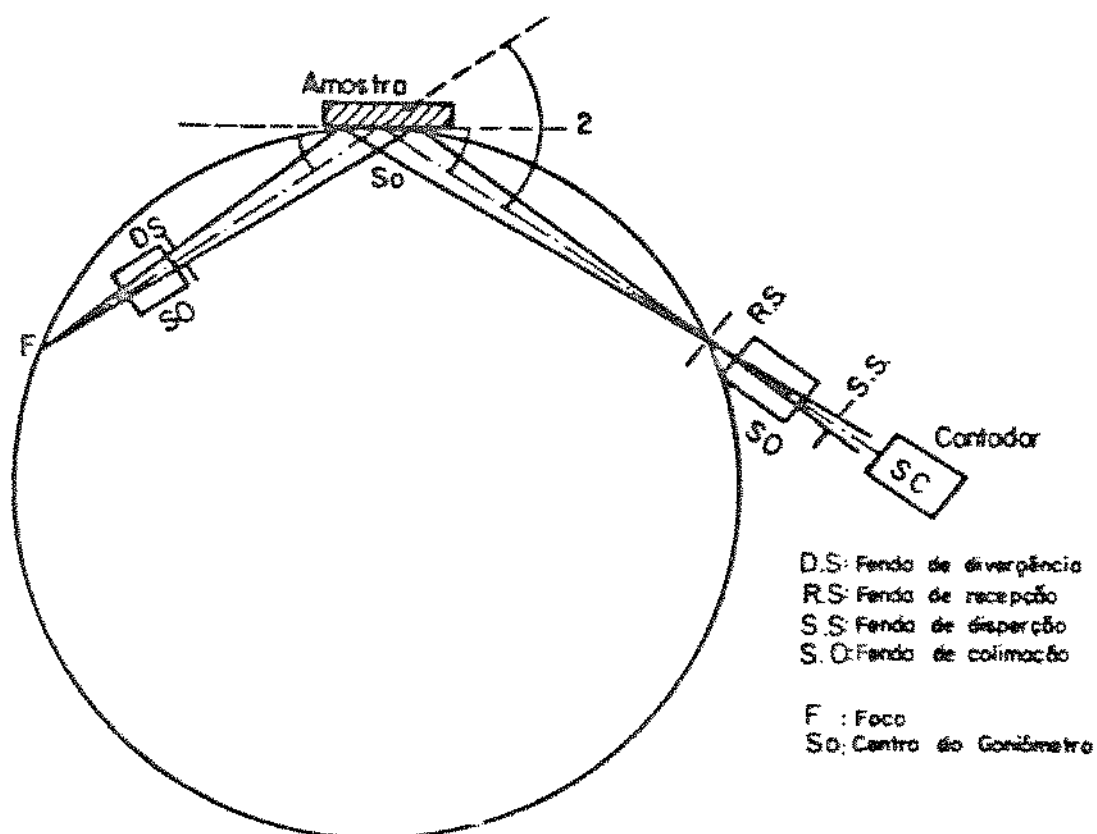


Figura S.2 - esquema geral de difração de raio-x em difratômetro

DIAGRAMA ESQUEMATICO DO DIAFRATOMETRO DE RAO-X RIGAKU Modelo CN 2013

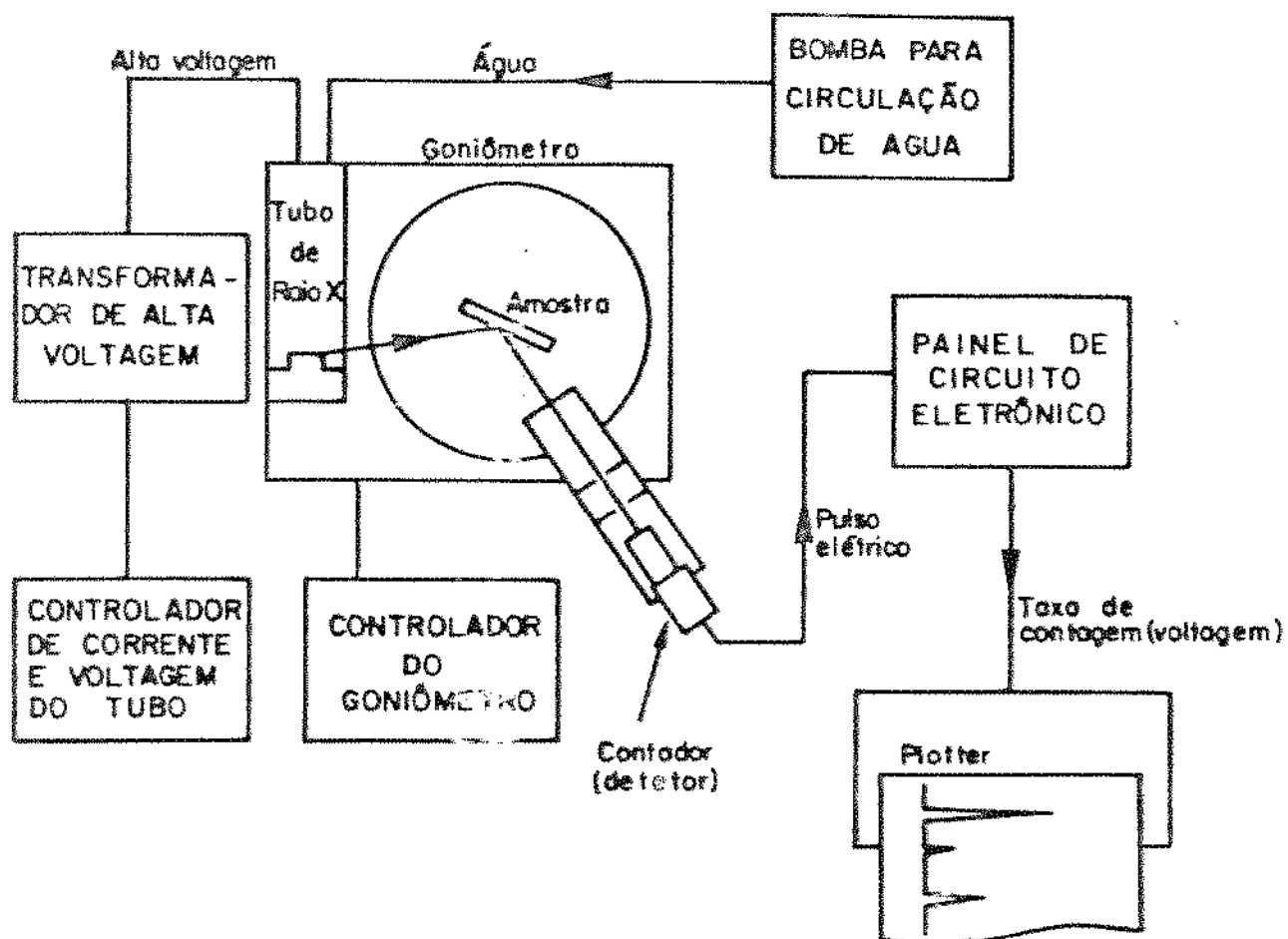


Figura 5.3 - esquema geral do equipamento de difração de raio-x utilizado.

Neste trabalho será utilizado o Método do Difratorômetro para se analisar a estrutura de amostras em pó policristalino de um material cerâmico do sistema PZT.

Através do espectro de difração de raios-x do PZT obtido com o difratorômetro fica bem simples e rápido utilizar o Método de Hanawalt, que é um método qualitativo, para se confirmar a estrutura do material.

O Método de Hanawalt consiste, basicamente, em se comparar os valores dos espaçamentos planares "d" da rede correspondentes aos três picos mais intensos obtidos no difratorômetro com valores tabelados pela ASTM através do JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). O JCPDS tem arquivos de difração de raio-x de milhares de substâncias conhecidas, podendo-se consultar estas tabelas na forma de microfichas, ou em livros, ou em cartões, etc. Os arquivos do JCPDS são regularmente atualizados.

Com este método pode-se confirmar dados da estrutura de um material. Pode também ser usado para identificar um material desconhecido, apesar de este ser um processo relativamente trabalhoso.

5.2.3. Difração de Raio-X de Amostras em Pó de PZT

As amostras de PZT foram polvilhadas em almofariz de ágata. Foram obtidas amostras em pó de PZT após sofrer "poling" e após tratamento térmico a aproximadamente 500°C por duas horas para anular o efeito do "poling".

Nas figura 5.4 pode-se ver uma cópia da ficha JCPDS 33-784, para o espectro de difração do PZT de composição $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ e os espectros de difração de pó obtido para o material estudado antes e após o tratamento térmico.

34

Pb(Zr _{0.53} Ti _{0.47})O ₃				d Å	Int	hkl	d Å	Int	hkl
Lead Zirconium Titanium Oxide				4.146	9	001	1.100		123
				4.036	12	100	1.099	15	312
				2.896	100	101	1.080		321
				2.850		110	1.0366		<1
Ref. CuKα λ 1.5418 Filter Ni d-sp Diff				2.351	15	111	1.0091	<1	400
Cut off Ist. Diffractometer IT _{low}				2.073	9	002	1.0040	<1	104
Ref. Katozawa, K. et al., Solid State Commun., 24 769 (1977)				2.018	16	200	0.9928	<1	323
				1.844	5	102	0.9851	1	322
Syn. Tetragonal S.G.				1.610	6	201, 210	0.9743	2	114
a 4.036	b	c 4.146	A	1.716	5		0.9541	2	303
α	β	γ	Z 1 mp	1.657	12	112	0.9530	4	411
Ref. Ibid.				1.615	24	211	0.9510		330
D ₁ 8.006 D ₂ SSFOM F ₃₂ = 15(0.00034)				1.448	9	022	0.9377	1	133
				1.427	5	220	0.9273	<1	331
Color Pale yellow				1.382	2	003	0.9221	2	204
No composition fluctuation. Silicon used as internal standard.				1.361	6	212	0.9070	6	402
				1.350		221, 300	0.9035		420
				1.305		103	0.8990		124
				1.280	9	301, 310	0.8850	1	412
				1.244	2	113	0.8520	1	421
				1.222	2	311	0.8499	3	233
				1.140	203	0.8447	2	232	
				1.130	302	0.8357	1	224	
				1.120	320	0.8299	5	005	
						0.8280		472	
						0.8212	2	204	

Figura 5.4 - cópia da Ficha JCPDS 43-784 para o PZT. Nas duas páginas seguintes estão os difratogramas obtidos para amostra em pó antes e depois do tratamento térmico a 500°C por duas horas para retirar o efeito do "poling".

Deve-se notar que o fabricante não forneceu a composição química do material. Através de microanálise quantitativa por EDX realizada no equipamento de microscopia eletrônica de varredura do Laboratório de Metalografia do DEMA - FEM - UNICAMP, foi possível constatar que a composição química do material estudado não é tão simples quanto o material da ficha JCPDS encontrada. Constatou-se que há quantidade considerável de nióbio, sendo que a fração de moles de nióbio deve ter valor bem próximo da fração de moles de Zr e de Ti.

Entretanto, comparando-se os difratogramas obtidos para o material estudado com os dados da ficha JCPDS para o $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$, pôde-se notar que os valores dos ângulos de difração praticamente coincidem.

Portanto, é possível concluir-se que o material apresenta estrutura cristalina muito semelhante a do $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$. Pode-se, desta forma, identificar os planos da estrutura cristalina associados aos picos dos difratogramas por comparação com a ficha JCPDS.

Outra informação importante pode ser obtida ao se comparar os difratogramas do material estudado com os difratogramas apresentados no trabalho de Kakegawa et al [1977]. Na Figura 3 do referido trabalho são apresentados três difratogramas obtidos para as seguintes composições de PZT: a) $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$, b) $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$, c) $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.46})\text{O}_3$. Estas composições estão na região de transição de fase tetragonal-romboédrica do diagrama de fases do sistema binário PbTiO_3 - PbZrO_3 . Por comparação, pode-se notar que o material estudado tem estrutura cristalina predominantemente do tipo tetragonal, mas pode haver também uma pequena quantidade de material com estrutura romboédrica. Esta conclusão se deve a que nos difratogramas apresentados no trabalho de Kakegawa et al, a medida que o material apresenta composição química de forma a poder enquadrá-lo na região de fase romboédrica do diagrama de fase, fica cada vez mais difícil de distinguir os picos

característicos de estrutura tetragonal (por exemplo, os picos do tipo 001).

No caso do material estudado neste trabalho, é possível distinguir-se diversos picos típicos de fase tetragonal, como por exemplo: 001 e 100; 002 e 200; 102 e 201, 210; 112 e 211, etc.

É de se notar, entretanto, que não foi possível distinguir em nenhum difratograma do material estudado o pico 003, que deve ser de intensidade muito baixa, o qual é mencionado na ficha JCPDS do $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$.

A relação de distorção tetragonal c/a para o material foi determinada de duas maneiras.

Uma maneira é diretamente através dos difratogramas, com base nos picos 002 e 200. A razão c/a , dada por d_{002}/d_{200} , foi de 1.015 em média.

Foram utilizados os picos 002 e 200 para a leitura dos ângulos de difração, ao invés dos picos 001 e 100, porque nos difratogramas obtidos os picos 002 e 200 estão mais separados um do outro fornecendo, portanto, maior precisão na leitura dos ângulos de difração correspondentes. Levando-se em conta a Lei de Bragg, $\lambda = 2d \sin\theta$:

- para os picos 001 e 100, $\lambda = 1.5418$ (radiação α do Cu)

$$d_{001} = c \quad \text{e} \quad d_{100} = a$$

$$\sin\theta_{001} = \frac{\lambda}{2d_{001}} = \frac{\lambda}{2c}$$

$$\sin\theta_{100} = \frac{\lambda}{2d_{100}} = \frac{\lambda}{2a}$$

Portanto,

$$\sin\theta_{100} - \sin\theta_{001} = \frac{\lambda}{2} \left(\frac{1}{a} - \frac{1}{c} \right) = \Delta$$

- para os picos 002 e 200, $\lambda = 1.5418$ (radiação α do Cu)

$$d_{002} = c/2 \quad \text{e} \quad d_{200} = a/2$$

$$\sin\theta_{002} = \frac{\lambda}{2d_{002}} = \frac{\lambda}{c}$$

$$\sin\theta_{200} = \frac{\lambda}{2d_{200}} = \frac{\lambda}{a}$$

Portanto,

$$\sin\theta_{200} - \sin\theta_{002} = \lambda \left(\frac{1}{a} - \frac{1}{c} \right) = 2\Delta$$

Além disso, o que se mede nos difratogramas é o ângulo θ (2θ) e não $\sin\theta$. Obtém-se valores mais precisos de $\sin\theta$ para valores de θ maiores, principalmente se forem próximos de 90° (Cullity [1978], Capítulo 11), devido às características da curva $\sin\theta$ em função de θ .

Para o caso dos picos 001 e 100, e 002 e 200, a figura 5.5 ilustra o que foi comentado.

O outro método utilizado para determinação da relação c/a foi através da obtenção de valores refinados dos ângulos de difração, lidos nos difratogramas, para uma estrutura tetragonal. Para o cálculo dos ângulos foi utilizado o programa "Refinamento dos Parâmetros da Cella Unitária pelo Método de Mínimos Quadrados", elaborado por José M. Villack Pinheiro, Sílvia Ranho Teixeira e Yvonne P. Mascarenhas, do IFQSC/USP - São Carlos, e transcrito para PC por Carlos O. Paiva Santos, UNESP - Presidente Prudente.

Neste programa, entra-se com o tipo de sistema cristalino que suspeita-se que o material pertença, os valores dos ângulos 2θ e dos planos (hkl) correspondentes determinados nos difratogramas obtidos, o comprimento de onda λ da radiação aplicada, e um chute dos parâmetros iniciais. O programa determina os parâmetros de rede refinados e valores de 2θ refinados, bem como os desvios padrões.

Na figura 5.6 são mostrados os resultados obtidos com o programa, supondo-se que o material tenha estrutura cristalina tetragonal.

Nota-se que a suposição de que a estrutura cristalina predominante seria tetragonal é confirmada pelos resultados do programa. A relação de distorção tetragonal c/a determinada com os parâmetros refinados obtidos do programa é:

$$c/a = 4.07560/4.03131 = 1.01099$$

5.3. PRINCÍPIOS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X PARA MATERIAIS POLICRISTALINOS

Para espécimes de materiais policristalinos em forma de lâminas pode-se utilizar o Método do Difratorômetro, descrito no item 5.2.2. A amostra pode ser fixa no porta-amostra do difratorômetro usando-se um material que não interferirá no espectro de difração a ser obtido. Pode-se utilizar, por exemplo, uma pequena quantidade de massa de modelar.

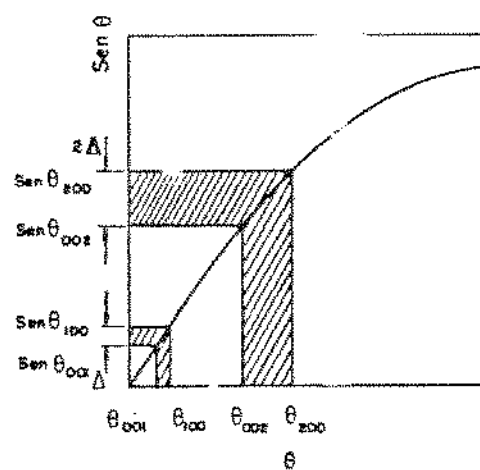


Figura 5.5 - diagrama $\sin \theta$ em função de θ mostrando as condições de difração para os planos 001, 100, 002, e 200.

Nome do Material: pzt
Formula Quimica: Pb (ZrTi) O (3)
Sistema Cristalino: tetragonal
Tipo de Radiação: k-alpha cobre
Parametros Refinados: a-zero e c-zero
Data: 10.10.91

4.0000 4.0000

[illegible]

4 00000 4 00000 4 03131 4 07540

.00281 .00398

79064E-03
25516E-06 15810E-04

H	K	L	2THETADBS	2THETACALC	LAMBDA
0	0	1	21.8000	21.8064	1.54180
1	0	0	22.1000	22.0489	1.54180
1	0	1	31.2500	31.2062	1.54180
1	1	0	31.2500	31.3886	1.54180
1	1	1	38.5000	38.5401	1.54180
0	0	2	44.3500	44.5459	1.54180
2	0	0	45.5000	44.9718	1.54180
1	0	2	50.1000	50.1603	1.54180
2	0	1	50.5000	50.5133	1.54180
2	1	0	50.5000	50.6305	1.54180
1	1	2	55.5000	55.4235	1.54180
2	1	1	55.3000	55.7229	1.54180

53)

5.3 1. Análise de Amostras Sólidas de PZT

As amostras sólidas foram de dois tipos:

TIPO 1: amostras cortadas segundo um plano perpendicular à direção de "poling".

TIPO 2: amostras cortadas segundo um plano paralelo à direção de "poling".

Para cada amostra, foi obtido inicialmente o espectro de difração para a amostra com o efeito de "poling". Em seguida, foi feito um tratamento térmico (aquecimento a 500°C durante 2 horas) para anular o "poling", e foi obtido o espectro de difração.

Nas páginas seguintes estão quatro espectros de difração, os dois primeiros para amostras do Tipo 1 (um com efeito de "poling" e outro após tratamento térmico) e os dois últimos para amostras do Tipo 2 (idem).

Pode-se notar que ocorre grande variação nas intensidades relativas dos picos correspondentes aos planos 100, 001 200, e 002 após o tratamento térmico em amostras do TIPO 1. Este efeito está associado ao alinhamento de domínios com o "poling" e à distribuição aleatória das possíveis orientações dos domínios após o tratamento térmico. É esperado (Subbarao et al [1957], Chung et al [1987], Ng et al [1985]) que num estado de distribuição aleatória de domínios a razão I_{200}/I_{002} seja 2, já que a quantidade de domínios com orientação conveniente de modo a produzir os picos difratados correspondentes a 200 deve ser o dobro da quantidade de domínios orientados de forma a produzir os picos 002 na superfície analisada.

5.4. CONCLUSÕES

As tabelas 5.1 e 5.2 sumarizam os resultados obtidos para o material estudado e apresentam alguns resultados do trabalho de Chung & Kim [1987] e alguns dados da ficha JCPDS-ASTM para o PZT.

Nota-se que o material estudado tem uma razão de tetragonalidade c/a bem menor que para os materiais dos trabalhos comparados.

As amostras sólidas do TIPO 1 com o efeito do "poling" apresentaram razão I_{200}/I_{002} bem menor que 2, enquanto que amostras sólidas após sofrerem tratamento térmico apresentaram razão I_{200}/I_{002} ao redor de 2.

Para amostras em pó analisadas, verificou-se a mesma tendência dos trabalhos de outros autores, ou seja, a razão I_{200}/I_{002} é maior que 2, para uma razão de tetragonalidade c/a baixa. Da tabela 5.1 verifica-se do trabalho de Chung & Kim [1987], para amostras sólidas sem sofrer "poling" (o que torna os dados compatíveis para comparação com amostras em pó), que a medida que diminui a razão de tetragonalidade c/a a razão de intensidade I_{200}/I_{002} aumenta.

Tabela 5.1

Comparação com resultados de outros trabalhos

	Composição do PZT	Condição da Amost. Chapa	Tetragonalidade c/a	Razão de Inten. I_{200}/I_{002}
ASTM	PZ _{0.52} TO _{0.48}	Pó ou Chapa	1. 027	1. 78
Chang & Kim	PZ _{0.3} TO _{0.7}	Chapa *	1. 041	1. 75
	PZ _{0.4} TO _{0.6}	Chapa *	1. 035	1. 79
	PZ _{0.5} TO _{0.5}	Chapa *	1. 027	2. 06
Este Tra- balho	Desconhe- cida	Pó (poling)	1. 01 i 1. 01 ii	2. 34 i 1. 94 ii
		Pó (aquecido)	1. 01 i, # 1. 01 ii, s	1. 58 i, # 1. 85 ii, s

* antes do "poling"

i obtido no Laboratório de Quartzo -- UNICAMP

ii obtido no GIRIN, Nagoya, Japão

s tratamento térmico a 450°C durante 1 hora, no GIRIN

tratamento térmico a 500°C durante 2 horas, no Laboratório de Quartzo

Tabela 5.2

Comparação antes e após tratamento térmico

Condição da Amostra		Tetrag. c/a	Razão de Inten.
Pó	antes de aquecer	1. 01	2. 34
	após aquecer	1. 01 *	1. 94 *
Chapa cortada perpendicular a direção de poling No. 1	antes de aquecer	1. 01 #	1. 58 #
	após aquecer	1. 01 *, s	1. 85 *, s
Chapa cortada perpendicular a direção de poling No. 2	antes de aquecer	1. 01	0. 75 (face+)
	após aquecer	1. 01	0. 78 (face-)
Chapa cortada perpendicular a direção de poling No. 1	antes de aquecer	1. 01	2. 23 (face+)
	após aquecer	1. 01	2. 00 (face-)
Chapa cortada perpendicular a direção de poling No. 2	antes de aquecer	1. 01	0. 71 (face+)
	após aquecer	1. 01	0. 69 (face-)
Chapa cortada paralela a direção de poling	antes de aquecer	1. 01	2. 00 (face+)
	após aquecer	1. 01	2. 01 (face-)
Chapa cortada paralela a direção de poling	antes de aquecer	1. 01 *	0. 65 *
	após aquecer	1. 01 *, s	0. 95 *, s
Chapa cortada paralela a direção de poling	antes de aquecer	1. 01 *, s	0. 95 *, s
	após aquecer	1. 01 s	0. 91 s

* difração de raio-x feita no GIRIN, Japão

s tratamento térmico a 450°C durante 1 hora, no GIRIN

tratamento térmico a 500°C durante 2 horas, no Laboratório de Quartzos, UNICAMP

CAPÍTULO 6

CARACTERIZAÇÃO DE PROPRIEDADES ELÁSTICAS PELA TÉCNICA

DO PULSO-ECO ULTRASSÔNICO

6.1. PRINCÍPIOS DE PROPAGAÇÃO DE ONDAS ELÁSTICAS EM MATERIAIS SÓLIDOS DESPREZANDO O EFEITO PIEZOELÉTRICO

Inicialmente será deduzida a equação de movimento para um elemento de volume com forma de paralelepípedo retangular, desprezando-se as forças de volume. Tendo a equação de movimento, basta resolvê-la para o caso de uma solicitação vibracional (ondas planas) para se obter uma relação entre as constantes elásticas do material e a velocidade de propagação das ondas pelo material. Será usada a notação tensorial desenvolvida no Capítulo 2.

As equações aqui deduzidas são baseadas nos textos de Iwasaki [1984-1986], Perelomova & Tagieva [1983], e Auld [1990].

Na figura 6.1 está representado um elemento de volume com forma de paralelepípedo retangular. Ao se considerar, por exemplo, a direção x_2 a equação de movimento para esta direção será:

$$\left[-T_{22} + T_{22} + \frac{dT_{22}}{dx_2} dx_2 \right] dx_1 dx_3 + \left[-T_{21} + T_{21} + \frac{dT_{21}}{dx_1} dx_1 \right] dx_2 dx_3 + \\ + \left[-T_{23} + T_{23} + \frac{dT_{23}}{dx_3} dx_3 \right] dx_1 dx_2 = \frac{\rho d^2 u_2}{dt^2} dx_1 dx_2 dx_3$$

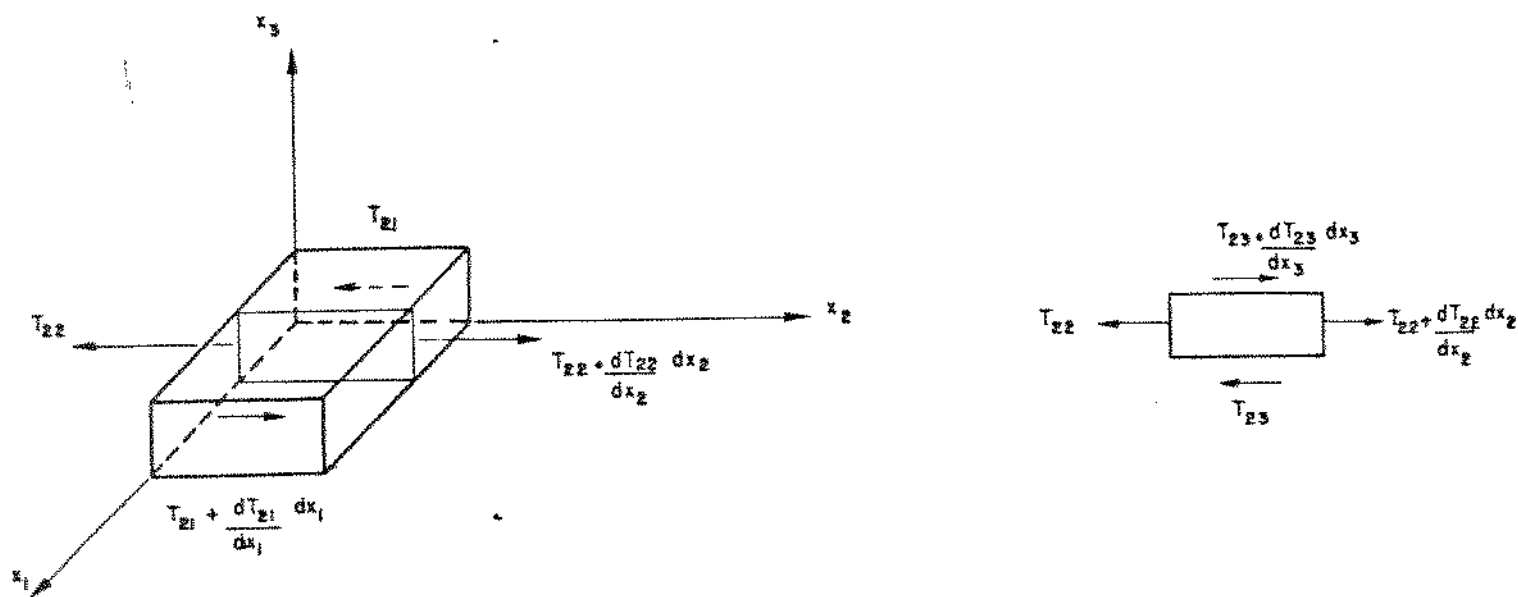


Figura 6.1 - elemento de volume para a dedução da equação de movimento.

ou

$$\rho \frac{d^2 u_2}{dt^2} = \frac{dT_{21}}{dx_1} + \frac{dT_{22}}{dx_2} + \frac{dT_{23}}{dx_3}$$

onde ρ é a densidade do material,

u_{ij} representa o deslocamento na direção i do plano j ,

T_{ij} representa a tensão na direção i no plano j ,

t : tempo,

x_i representa o eixo i .

Analogamente, para as direções x_1 e x_3 :

$$\rho \frac{d^2 u_1}{dt^2} = \frac{dT_{11}}{dx_1} + \frac{dT_{12}}{dx_2} + \frac{dT_{13}}{dx_3}$$

$$\rho \frac{d^2 u_3}{dt^2} = \frac{dT_{31}}{dx_1} + \frac{dT_{32}}{dx_2} + \frac{dT_{33}}{dx_3}$$

Em notação simplificada (Capítulo 2) estas três equações podem ser escritas como:

$$\rho \frac{d^2 u_i}{dt^2} = \frac{dT_{ij}}{dx_j} \quad (i, j = 1, 2, 3)$$

Por outro lado, a Lei de Hooke é dada por:

$$T_{ij} = c_{ijkl} S_{kl} \quad (i, j, k, l = 1, 2, 3)$$

onde c_{ijkl} representa o tensor de rank 4 da constante elástica,

S_{kl} representa a deformação na direção k do plano l .

Usando-se a notação de matriz, isto é bem mais simples, tem-se:

notação tensorial	11	22	33	23,32	31,13	12,21
	↓	↓	↓	↓	↓	↓
notação matricial	1	2	3	4	5	6

Notação tensorial: c_{ijkl} $\longrightarrow$ notação matricial: c_{mn}

O tensor de constantes elásticas pode então ser escrito na forma matricial:

$$\begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & c_{15} & c_{16} \\ & c_{22} & c_{23} & c_{24} & c_{25} & c_{26} \\ & & c_{33} & c_{34} & c_{35} & c_{36} \\ & & & c_{44} & c_{45} & c_{46} \\ & & & & c_{55} & c_{56} \\ & & & & & c_{66} \end{bmatrix}$$

Esta matriz é simétrica em relação à diagonal principal, ou seja, $c_{ij} = c_{ji}$.

A Lei de Hooke, usando a notação simplificada para as constantes elásticas, é escrita como:

$$\begin{aligned} T_{11} &= c_{11}S_{11} + c_{12}S_{22} + c_{13}S_{33} + 2c_{14}S_{23} + 2c_{15}S_{13} + 2c_{16}S_{12} \\ T_{22} &= c_{21}S_{11} + c_{22}S_{22} + c_{23}S_{33} + 2c_{24}S_{23} + 2c_{25}S_{13} + 2c_{26}S_{12} \\ &\vdots \\ T_{13} &= 2c_{51}S_{11} + 2c_{52}S_{22} + 2c_{53}S_{33} + 4c_{54}S_{23} + 4c_{55}S_{13} + 4c_{56}S_{12} \\ T_{12} &= 2c_{61}S_{11} + 2c_{62}S_{22} + 2c_{63}S_{33} + 4c_{64}S_{23} + 4c_{65}S_{13} + 4c_{66}S_{12} \end{aligned}$$

Por outro lado, a deformação S_{ij} é dada por:

$$S_{ij} = \frac{1}{2} \left[\frac{du_i}{dx_j} + \frac{du_j}{dx_i} \right]$$

Substituindo-se nas equações da Lei de Hook, tem-se, por exemplo, para T_{11} :

$$T_{11} = c_{11} \left(\frac{du_1}{dx_1} \right) + c_{12} \left(\frac{du_2}{dx_2} \right) + c_{13} \left(\frac{du_3}{dx_3} \right) + c_{14} \left(\frac{du_2}{dx_3} + \frac{du_3}{dx_2} \right) +$$

$$+ c_{15} \left(\frac{du_3}{dx_1} + \frac{du_1}{dx_3} \right) + c_{16} \left(\frac{du_1}{dx_2} + \frac{du_2}{dx_1} \right)$$

Os outros componentes T_{ij} são deduzidos analogamente.

Para a equação de movimento é necessário determinar dT_{ij}/dx_j , ou seja, basta derivar as equações anteriores. Por exemplo, para dT_{11}/dx_1 tem-se:

$$\frac{dT_{11}}{dx_1} = c_{11} \left(\frac{d^2 u_1}{dx_1^2} \right) + c_{12} \left(\frac{d^2 u_2}{dx_1 dx_2} \right) + c_{13} \left(\frac{d^2 u_3}{dx_1 dx_3} \right) + c_{14} \left(\frac{d^2 u_2}{dx_1 dx_3} + \frac{d^2 u_3}{dx_1 dx_2} \right) +$$

$$+ c_{15} \left(\frac{d^2 u_3}{dx_1^2} + \frac{d^2 u_1}{dx_1 dx_3} \right) + c_{16} \left(\frac{d^2 u_1}{dx_1 dx_2} + \frac{d^2 u_2}{dx_1^2} \right)$$

Os componentes do vetor de deslocamento podem ser considerados os componentes de deslocamento de ondas planas, dados pela equação:

$$u_j = A_j \exp(i(2\pi/\lambda)((a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_3 x_3) - Vt))$$

onde A_j é a amplitude,

a_i ($i = 1, 2, 3$) são os cosenos diretores para a frente de onda,

λ é o comprimento de onda,

V é a velocidade de fase.

Nas equações de movimento se utilizam as derivadas de segunda ordem de u_j . Portanto,

$$\frac{d^2 u_j}{dx_k dx_l} = - (2\pi/\lambda)^2 a_k a_l u_j$$

$$\frac{d^2 u_j}{dt^2} = - (2\pi V/\lambda)^2 u_j$$

Desta forma, as equações de movimento podem ser representadas por:

$$\rho V^2 A_1 = L_{11} A_1 + L_{12} A_2 + L_{13} A_3$$

$$\rho V^2 A_2 = L_{21} A_1 + L_{22} A_2 + L_{23} A_3$$

$$\rho V^2 A_3 = L_{31} A_1 + L_{32} A_2 + L_{33} A_3$$

onde

$$L_{im} = c_{ijmn} a_j a_n$$

$$L_{11} = c_{11} a_1^2 + c_{66} a_2^2 + c_{55} a_3^2 + 2c_{56} a_2 a_3 + 2c_{15} a_1 a_3 + 2c_{16} a_1 a_2$$

$$L_{22} = c_{66} a_1^2 + c_{22} a_2^2 + c_{44} a_3^2 + 2c_{24} a_2 a_3 + 2c_{46} a_1 a_3 + 2c_{26} a_1 a_2$$

$$L_{33} = c_{55} a_1^2 + c_{44} a_2^2 + c_{33} a_3^2 + 2c_{34} a_2 a_3 + 2c_{35} a_1 a_3 + 2c_{45} a_1 a_2$$

$$L_{12} = L_{21} = c_{16} a_1^2 + c_{26} a_2^2 + c_{45} a_3^2 + (c_{46} + c_{25}) a_2 a_3 + (c_{14} + c_{56}) a_1 a_3 + (c_{12} + c_{66}) a_1 a_2$$

$$L_{13} = L_{31} = c_{15} a_1^2 + c_{46} a_2^2 + c_{35} a_3^2 + (c_{45} + c_{36}) a_2 a_3 + (c_{13} + c_{55}) a_1 a_3 + (c_{14} + c_{56}) a_1 a_2$$

$$L_{23} = L_{32} = c_{56} a_1^2 + c_{24} a_2^2 + c_{43} a_3^2 + (c_{44} + c_{33}) a_2 a_3 + (c_{36} + c_{45}) a_1 a_3 + (c_{25} + c_{46}) a_1 a_2$$

$$\begin{bmatrix} L_{11} - \rho V^2 & L_{12} & L_{13} \\ L_{21} & L_{22} - \rho V^2 & L_{23} \\ L_{31} & L_{32} & L_{33} - \rho V^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_1 \\ A_2 \\ A_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

A equação matricial anterior é denominada "Equação de Christoffel" para propagação de ondas acústicas planas por um material cristalino.

Na equação anterior, a solução deve fornecer $A_j \neq 0$. Portanto, o determinante abaixo deve ser nulo:

$$\begin{vmatrix} L_{11}-\rho v^2 & L_{12} & L_{13} \\ L_{21} & L_{22}-\rho v^2 & L_{23} \\ L_{31} & L_{32} & L_{33}-\rho v^2 \end{vmatrix} = 0$$

O determinante acima engloba as equações fundamentais que relacionam as constantes elásticas de um material com as velocidades de propagação de ondas planas no material. Os valores L_{ij} são calculados pelas expressões dadas mais acima. É importante notar que é neste cálculo que se leva em consideração o tipo de estrutura do material analisado, já que a matriz dos coeficientes c_{mn} depende da classe cristalográfica em que o material é classificado.

Para se caracterizar com maiores detalhes a propagação da onda, deve-se analisar também os "Vetores de Poynting", P_i , os quais caracterizam o fluxo de energia acústica, e são definidos (Iwasaki [1984-1986]) como:

$$P_i = (1/2) \Omega c_{ijmn} A_j A_m K_n$$

onde K_n é o vetor de número de onda e Ω é a frequência angular.

6.2. PROPAGAÇÃO DE ONDAS ELÁSTICAS EM MEIOS SÓLIDOS CONSIDERANDO O EFEITO PIEZOELÉTRICO

Ao se considerar o efeito piezoelétrico nos materiais, as equações de propagação de ondas elásticas em materiais sólidos se tornam um pouco mais complexas.

De relações termodinâmicas (Nye [1986]), desprezando-se efeitos magnéticos, pode-se encontrar as seguintes expressões gerais para um material piezoelétrico:

$$T_{ij} = c_{ijmn}^E S_{mn} - e_{kij} E_k$$

$$D_j = e_{jmn} S_{mn} + \epsilon_{kj} E_k$$

onde D é o deslocamento elétrico,

ϵ é a constante dielétrica,

e é o módulo piezoelétrico,

o índice E em c_{ijmn}^E significa que a constante elástica se refere a uma situação em que o campo elétrico E é constante.

Ao se substituir a equação para T_{ij} na geral de movimento, obtém-se:

$$\rho \frac{d^2 u_i}{dt^2} = \frac{dT_{ij}}{dx_j} = c_{ijmn}^E \left(\frac{dS_{mn}}{dx_j} \right) - e_{kij} \left(\frac{dE_k}{dx_j} \right)$$

De uma das Equações de Maxwell para materiais dielétricos, $\text{div } D = 0$. Portanto,

$$\text{div } D = e_{jmn} \left(\frac{dS_{mn}}{dx_j} \right) + \epsilon_{kj} \left(\frac{dE_k}{dx_j} \right) = 0$$

Lembrando que

$$S_{mn} = \frac{1}{2} \left[\frac{du_m}{dx_n} + \frac{du_n}{dx_m} \right]$$

e que o campo elétrico em função do potencial elétrico φ é dado por:

$$E_k = - \left(\frac{d\varphi}{dx_k} \right)$$

as equações de movimento e a equação eletrodinâmica se reduzem a:

$$\rho \frac{d^2 u_i}{dt^2} = c_{ijmn}^E \left(\frac{d^2 u_m}{dx_j dx_n} \right) + e_{kij} \left(\frac{d^2 \varphi}{dx_j dx_k} \right)$$

e

$$\varnothing = e_{jmn} \left(\frac{d^2 u_m}{dx_j dx_n} \right) - \epsilon_{mj} \left(\frac{d^2 \varphi}{dx_j dx_k} \right)$$

As equações de ondas planas, u_k e φ são:

$$u_k = a_k \exp(i(2\pi/\lambda)((a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_3 x_3) - Vt))$$

$$\varphi = \varphi_0 \exp(i(2\pi/\lambda)((a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_3 x_3) - Vt))$$

Substituindo estas equações nas equações de movimento e eletrodinâmica, e relacionando as duas equações resultantes obtém-se a Equação de Christoffel para meios piezoelétricos:

$$(L_{ik} - \rho V^2 \delta_{ik}) a_k = 0$$

porém, neste caso,

$$L_{im} = c_{ijmn}^E a_j a_n + ((a_j e_{jmn} a_n)(a_k e_{kij}))/a_k \epsilon_{kj} a_j$$

Nos próximos dois itens serão vistas as expressões

relacionando as constantes elásticas com a velocidade de propagação de ondas em materiais de estrutura isotrópica e em materiais de classe αmm que correspondem respectivamente aos casos de cerâmicas ferroelétricas sem "poling" e com "poling".

6.3. Materiais Isotrópicos

A matriz das constantes elásticas c_{ij} para materiais isotrópicos é a seguinte (Nye [1986]):

$$\begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} \end{bmatrix}$$

onde $c_{44} = 1/2 (c_{11} - c_{12})$

Devido à alta simetria, o efeito piezoelétrico é nulo.

Calculando os L_{ij} correspondentes e substituindo no determinante, encontram-se as seguintes expressões:

$$\begin{vmatrix} c_{11} - \rho v^2 & 0 & 0 \\ 0 & c_{44} - \rho v^2 & 0 \\ 0 & 0 & c_{44} - \rho v^2 \end{vmatrix} = 0$$

$$c_{11} = \rho v_L^2 \quad (\text{modo longitudinal puro})$$

$$1/2 (c_{11} - c_{12}) = \rho v_T^2 \quad (\text{modo transversal puro})$$

6.4. Materiais Cerâmicos Ferroelétricos Após o "Poling"

Os materiais cerâmicos ferroelétricos após o poling segundo uma direção preferencial, se forem considerados macroscopicamente tem simetria 6mm (ou 6mm). Para este caso, a matriz das constantes elásticas c_{ij} , considerando-se um "poling" numa direção coincidente com o eixo x_3 , será dada por (Nye [1986]):

$$\begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{13} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{66} \end{bmatrix}$$

onde $c_{66} = 1/2(c_{11} - c_{12})$

A matriz dos módulos piezoelétricos é:

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

A matriz das constantes dielétricas é:

$$\begin{bmatrix} \epsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{33} \end{bmatrix}$$

Neste caso, como o material é anisotrópico, a velocidade de propagação de ondas planas dependerá da direção de propagação.

Serão apresentadas a seguir as relações entre as constantes elásticas e a velocidade de propagação de ondas segundo direções convenientes. Para o cálculo dos fatores L_{ij} deve-se considerar que os cossenos diretores a_{ij} dependem da direção de propagação analisada.

Propagação segundo a direção x_1 :

cossenos diretores: $a_1 = 1, a_2 = a_3 = 0$

$$L_{11} = c_{11}^E, \quad L_{22} = c_{66}^E, \quad L_{33} = c_{44}^E + e_{131}^2 / \epsilon_{11} = \underline{c_{44}}$$

$$L_{12} = L_{21} = L_{13} = L_{31} = L_{23} = L_{32} = 0$$

Obtém-se desta forma:

$$\begin{vmatrix} c_{11}^E - \rho V^2 & 0 & 0 \\ 0 & c_{66}^E - \rho V^2 & 0 \\ 0 & 0 & \underline{c_{44}} - \rho V^2 \end{vmatrix} = 0$$

$$c_{11}^E = \rho V_1^2 \quad (\text{modo longitudinal puro})$$

$$1/2 (c_{11}^E - c_{12}^E) = \rho V_2^2 \quad (\text{modo transversal puro com perturbação na direção } x_2)$$

$$\underline{c_{44}} = \rho V_3^2 \quad (\text{modo transversal puro com perturbação na direção } x_3).$$

Propagação segundo a direção x_2 :

cossenos diretores: $a_1 = 0$, $a_2 = 1$, $a_3 = 0$

$$L_{11} = c_{66}^E, \quad L_{22} = c_{11}^E, \quad L_{33} = c_{44}^E + e_{131}^2 / \epsilon_{11} = \underline{c_{44}}$$

$$L_{12} = L_{21} = L_{13} = L_{31} = L_{23} = L_{32} = 0$$

$$\begin{vmatrix} c_{66}^E - \rho V^2 & 0 & 0 \\ 0 & c_{11}^E - \rho V^2 & 0 \\ 0 & 0 & \underline{c_{44}} - \rho V^2 \end{vmatrix} = 0$$

$$1/2 (c_{11}^E - c_{12}^E) = \rho V_1^2 \quad (\text{modo transversal puro com perturbação na direção } x_1)$$

$$c_{11}^E = \rho V_2^2 \quad (\text{modo longitudinal puro})$$

$$\underline{c_{44}} = \rho V_3^2 \quad (\text{modo transversal puro com perturbação na direção } x_3).$$

Propagação segundo a direção x_3 :

cosenos diretores: $a_1 = 0$, $a_2 = 0$, $a_3 = 1$

$$L_{11} = c_{44}^E, \quad L_{22} = c_{44}^E, \quad L_{33} = c_{33}^E + e_{333}^2/\epsilon_{33} = \underline{c_{33}}$$

$$L_{12} = L_{21} = L_{13} = L_{31} = L_{23} = L_{32} = 0$$

$$\begin{vmatrix} c_{44}^E - \rho V^2 & 0 & 0 \\ 0 & c_{44}^E - \rho V^2 & 0 \\ 0 & 0 & \underline{c_{33}} - \rho V^2 \end{vmatrix} = 0$$

Neste caso, $V_1 = V_2$.

$$c_{44} = \rho V_1^2 \quad (\text{modo transversal puro})$$

$$\underline{c_{33}} = \rho V_3^2 \quad (\text{modo longitudinal puro})$$

6.5. DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE ELÁSTICA c_{13} EM MATERIAIS PIEZOELÉTRICOS

Infelizmente, não é possível determinar a constante c_{13} através da propagação de ondas por uma das direções cristalográficas (x_1 , x_2 , ou x_3) como foi feito para as outras constantes.

A constante c_{13} pode ser determinada, por exemplo, com a propagação de ondas segundo uma direção formando um ângulo com a direção de "poling".

Se for considerada uma direção de propagação formando um ângulo de 45° entre os eixos x_1 e x_3 , os cossenos diretores serão os seguintes:

$$a_1 = \sqrt{2}/2$$

$$a_2 = 0$$

$$a_3 = \sqrt{2}/2$$

Da mesma forma anterior, a matriz de constantes elásticas será (simetria 6mm):

$$\begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{13} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{66} \end{bmatrix}$$

onde $c_{66} = 1/2(c_{11} - c_{12})$

Então, obtém-se:

$$\begin{aligned}
L_{11} = & c_{1111} a_1 a_1 + \frac{(a_1 e_{111} a_1)(a_1 e_{111} a_1 + a_3 e_{311} a_1)}{(a_1 e_{11} a_1 + a_3 e_{31} a_1)} + \\
& + c_{1113} a_1 a_3 + \frac{(a_1 e_{113} a_3)(a_1 e_{111} a_1 + a_3 e_{311} a_1)}{(a_1 e_{11} a_1 + a_3 e_{31} a_1)} + \\
& + c_{1311} a_3 a_1 + \frac{(a_3 e_{311} a_1)(a_1 e_{113} a_3 + a_3 e_{313} a_3)}{(a_1 e_{13} a_3 + a_3 e_{33} a_3)} + \\
& + c_{1313} a_3 a_3 + \frac{(a_3 e_{313} a_3)(a_1 e_{113} a_3 + a_3 e_{313} a_3)}{(a_1 e_{13} a_3 + a_3 e_{33} a_3)}
\end{aligned}$$

Substituindo:

$$\begin{aligned}
L_{11} = & c_{1111} a_1 a_1 + c_{1313} a_3 a_3 + \frac{(a_1 e_{113} a_3)(a_3 e_{311} a_1)}{(a_1 e_{11} a_1)} + \\
& + \frac{(a_3 e_{311} a_1)(a_1 e_{113} a_3)}{(a_3 e_{33} a_3)}
\end{aligned}$$

ou

$$L_{11} = \frac{1}{2} \left[(c_{11} + c_{44}) + \frac{e_{113} e_{311}}{e_{11}} + \frac{e_{311} e_{113}}{e_{33}} \right]$$

$$\begin{aligned}
L_{12} = & c_{1121} a_1 a_1 + \frac{(a_1 e_{121} a_1)(a_1 e_{111} a_1 + a_3 e_{311} a_1)}{(a_1 e_{11} a_1 + a_3 e_{31} a_1)} + \\
& + c_{1123} a_1 a_3 + \frac{(a_1 e_{123} a_3)(a_1 e_{111} a_1 + a_3 e_{311} a_1)}{(a_1 e_{11} a_1 + a_3 e_{31} a_1)} + \\
& + c_{1321} a_3 a_1 + \frac{(a_3 e_{321} a_1)(a_1 e_{113} a_3 + a_3 e_{313} a_3)}{(a_1 e_{13} a_3 + a_3 e_{33} a_3)} + \\
& + c_{1323} a_3 a_3 + \frac{(a_3 e_{323} a_3)(a_1 e_{113} a_3 + a_3 e_{313} a_3)}{(a_1 e_{13} a_3 + a_3 e_{33} a_3)}
\end{aligned}$$

Substituindo:

$$L_{12} = L_{21} = 0$$

Analogamente, pode-se deduzir:

$$\begin{aligned}
L_{13} = L_{31} = & c_{1133} a_1 a_3 + c_{1331} a_3 a_1 + \frac{(a_1 e_{131} a_1)(a_3 e_{311} a_1)}{(a_1 e_{11} a_1)} + \\
& + \frac{(a_3 e_{333} a_3)(a_1 e_{113} a_3)}{(a_3 e_{33} a_3)}
\end{aligned}$$

ou

$$L_{13} = L_{31} = \frac{1}{2} \left[(c_{13} + c_{44}) + \frac{e_{131} e_{311}}{e_{11}} + \frac{e_{333} e_{113}}{e_{33}} \right]$$

$$L_{22} = c_{2121} a_1 a_1 + c_{2323} a_3 a_3$$

$$L_{22} = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{2} (c_{11} - c_{12}) + c_{44} \right]$$

$$L_{23} = L_{32} = 0$$

$$L_{33} = c_{3131} a_1 a_1 + c_{3333} a_3 a_3 + \frac{(a_1 e_{131} a_1)(a_1 e_{131} a_1)}{(a_1 \epsilon_{11} a_1)} + \frac{(a_3 e_{333} a_3)(a_3 e_{333} a_3)}{(a_3 \epsilon_{33} a_3)}$$

ou

$$L_{33} = \frac{1}{2} \left[(c_{44} + c_{33}) + \frac{(e_{131})^2}{\epsilon_{11}} + \frac{(e_{333})^2}{\epsilon_{33}} \right]$$

$$\begin{vmatrix} L_{11} - \rho v^2 & & L_{13} \\ & L_{22} - \rho v^2 & 0 \\ L_{13} & 0 & L_{33} - \rho v^2 \end{vmatrix} = 0$$

Solução 1 (mais simples)

$$(L_{22} - \rho v^2) = 0$$

Vetor de Poynting :

$$P_1 = (1/2 \Omega) \left[c_{1221} A_2^2 k_1 + c_{1223} A_2^2 k_3 \right] \neq 0$$

$$P_2 = (1/2 \Omega) \left[c_{2221} A_2^2 k_1 + c_{2223} A_2^2 k_3 \right] = 0$$

$$P_3 = (1/2 \Omega) \left[c_{3221} A_2^2 k_1 + c_{3223} A_2^2 k_3 \right] \neq 0$$

Ou seja, :

$$a_1 \neq 0, \quad a_2 = 0, \quad a_3 \neq 0$$

$$k_1 \neq 0, \quad k_2 = 0, \quad k_3 \neq 0$$

$$A_1 = 0, \quad A_2 \neq 0, \quad A_3 = 0$$

$$P_1 \neq 0, \quad P_2 = 0, \quad P_3 \neq 0$$

$$\rho v^2 = L_{22} = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{2} (c_{11} - c_{12}) + c_{44} \right]$$

Neste caso, o modo da onda é transversal puro. Porém, note que o Vetor de Poynting não tem direção paralela à de propagação da onda. Portanto, este caso não tem interesse prático, já que c_{66} e c_{44} são mais facilmente determináveis pelos métodos da seção 6.4.

Segundo Caso

$$\left[(L_{11} - \rho v^2)(L_{33} - \rho v^2) - L_{13}^2 \right] = 0$$

Então,

$$\rho v_1^2 = \frac{1}{2} \left\{ (L_{11} + L_{33}) + \left[(L_{11} - L_{33})^2 + 4L_{13}^2 \right]^{1/2} \right\}$$

$$\rho v_3^2 = \frac{1}{2} \left\{ (L_{11} + L_{33}) - \left[(L_{11} - L_{33})^2 + 4L_{13}^2 \right]^{1/2} \right\}$$

Encontra-se para c_{13} :

$$c_{13} = \left[\rho^2 (v_1^2 - v_3^2)^2 - \frac{1}{4} (c_{11} - c_{33})^2 \right]^{1/2} - c_{44}$$

Vetor de Poynting:

$$P_1 = (1/2 \Omega) \left[c_{1111} A_1^2 k_1 + c_{1131} A_1 A_3 k_1 + c_{1311} A_3 A_1 k_1 + c_{1331} A_3^2 k_1 + \right. \\ \left. + c_{1113} A_1^2 k_3 + c_{1133} A_1 A_3 k_3 + c_{1313} A_3 A_1 k_3 + c_{1333} A_3^2 k_3 \right] \neq 0$$

$$P_2 = (1/2 \Omega) \left[c_{2111} A_1^2 k_1 + c_{2131} A_1 A_3 k_1 + c_{2311} A_3 A_1 k_1 + c_{2331} A_3^2 k_1 + \right. \\ \left. + c_{2113} A_1^2 k_3 + c_{2133} A_1 A_3 k_3 + c_{2313} A_3 A_1 k_3 + c_{2333} A_3^2 k_3 \right] = 0$$

$$P_3 = (1/2 \Omega) \left[c_{3111} A_1^2 k_1 + c_{3131} A_1 A_3 k_1 + c_{3311} A_3 A_1 k_1 + c_{3331} A_3^2 k_1 + \right. \\ \left. + c_{3113} A_1^2 k_3 + c_{3133} A_1 A_3 k_3 + c_{3313} A_3 A_1 k_3 + c_{3333} A_3^2 k_3 \right] \neq 0$$

Portanto:

$$a_1 \neq 0, \quad a_2 = 0, \quad a_3 \neq 0$$

$$k_1 \neq 0, \quad k_2 = 0, \quad k_3 \neq 0$$

$$A_1 \neq 0, \quad A_2 = 0, \quad A_3 \neq 0$$

$$P_1 \neq 0, \quad P_2 = 0, \quad P_3 \neq 0$$

Para velocidade V_1 :

$$L_{11} A_1 + L_{13} A_3 = \rho V_1^2 A_1$$

$$\text{Então,} \quad A_3/A_1 = (\rho V_1^2 - L_{11})/L_{13}$$

Substituindo ρV_1^2 :

$$A_3/A_1 = \frac{1}{2} \left\{ (L_{33} - L_{11}) + \left[(L_{11} - L_{33})^2 + 4L_{13}^2 \right]^{1/2} \right\} / L_{13}$$

Como $k_1 = k_3$, os vetores de Poynting serão:

$$P_1 = (1/2 \Omega) k_1 A_1^2 \left[c_{11} + (2c_{44} + c_{13}) (A_3/A_1) \right]$$

$$P_2 = 0$$

$$P_3 = (1/2 \Omega) k_1 A_1^2 \left[(2c_{44} + c_{13})(A_3/A_1) + c_{33}(A_3/A_1)^2 \right]$$

$$P_3/P_1 = \left[(2c_{44} + c_{13})(A_3/A_1) + c_{33}(A_3/A_1)^2 \right] / \left[c_{11} + (2c_{44} + c_{13})(A_3/A_1) \right]$$

Para velocidade V_2 :

$$L_{11}A_1 + L_{13}A_3 = \rho V_2^2 A_1$$

$$\text{Então, } A_3/A_1 = (\rho V_2^2 - L_{11})/L_{13}$$

Substituindo ρV_2^2 :

$$A_3/A_1 = \frac{1}{2} \left\{ (L_{33} - L_{11}) - \left[(L_{11} - L_{33})^2 + 4L_{13}^2 \right]^{1/2} \right\} / L_{13}$$

A relação (P_3/P_1) é similar ao caso da velocidade V_1 , mas neste caso é importante notar que A_3/A_1 tem valor diferente.

$$P_3/P_1 = \left[(2c_{44} + c_{13})(A_3/A_1) + c_{33}(A_3/A_1)^2 \right] / \left[c_{11} + (2c_{44} + c_{13})(A_3/A_1) \right]$$

6.6. PRINCÍPIOS DA TÉCNICA DO PULSO-ECO ULTRASSÔNICO

O método do pulso-eco ultrassônico para obtenção de velocidades de propagação de ondas elásticas em materiais consiste em se medir o tempo entre ecos originados de pulsos enviados à amostra por um transdutor piezoelétrico. A amostra deve ter as faces por entre as quais as ondas se propagam bem paralelas, planas e lisas. Também deve ser medida a distância por onde os pulsos se propagam, com boa precisão (pode-se usar um micrômetro).

Neste trabalho foram utilizados transdutores de quartzo com frequência de ressonância de 10 MHz,

- para gerar ondas longitudinais: transdutor de quartzo de corte-X
- para gerar ondas transversais: transdutor de quartzo de corte-Y.

Os transdutores foram acoplados às amostras utilizando-se Salol (fenil salicilato), que possui a propriedade de super-resfriamento.

A montagem utilizada está esquematizada na figura 6.2. Os pulsos podem ser observados num osciloscópio. O tempo entre a propagação (ida e volta) de dois pulsos consecutivos é medido na tela do osciloscópio. Existem montagens mais sofisticadas que podem fornecer dados com maior precisão (Gama [1975], Papadakis [1967]).

Sendo d a distância média entre as duas faces paralelas da amostra por onde os pulsos se propagam, e t o tempo medido na tela do osciloscópio para o pulso gerado no transdutor ir e voltar, então, a velocidade de propagação V é dada por:

$$V = \frac{2d}{t}$$

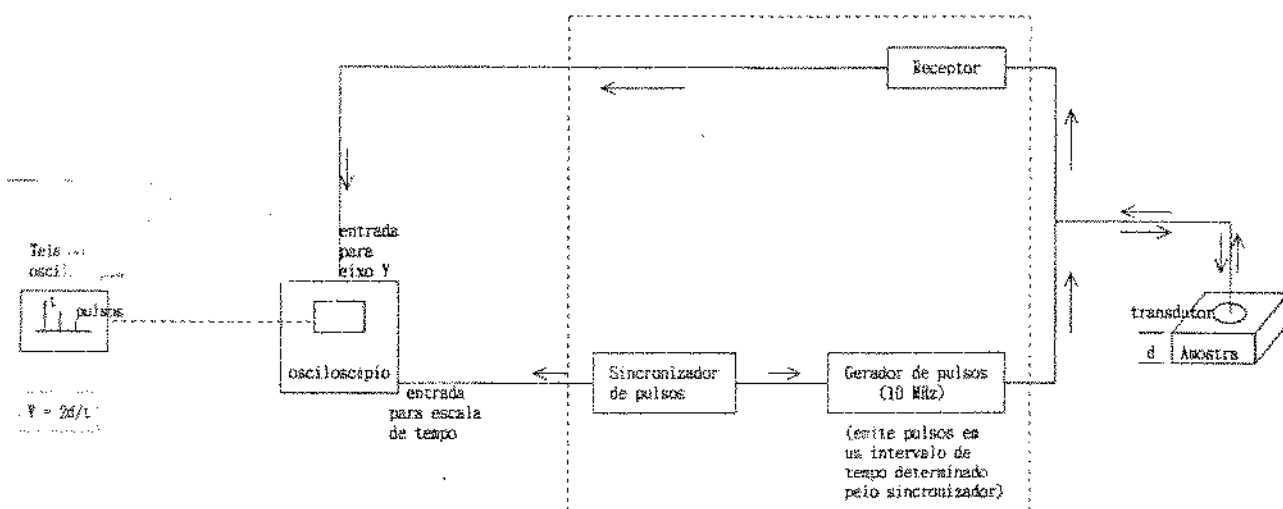


Figura 6.2 - esquema da montagem do equipamento para o método do pulso-eco ultrassônico.

6.6.1. Medição de Densidade

É necessário medir-se a densidade das amostras para se obter as constantes elásticas dos materiais, uma vez conhecidas as velocidades de propagação de ondas.

Neste trabalho foi empregado o Método de Arquimedes, que consiste na pesagem da amostra a seco e na pesagem da amostra mergulhada em um líquido (água destilada). Aplicando o Princípio do Empuxo de Arquimedes determina-se a densidade da amostra. Este método pode fornecer a densidade com grande precisão e resolução utilizando-se uma balança analítica e se forem tomados os devidos cuidados experimentais.

Antes de se proceder às medidas de densidade das amostras de PZT, foram medidas as densidades de amostras padrão de quartzo ("lascas de primeira", fornecidas pelo Laboratório de Quartzo do DEMA - FEM - UNICAMP). As amostras foram medidas sempre em temperaturas entre 19.0°C e 24.0°C .

6.6.2. Medição das Velocidades de Propagação de Ondas Ultrassônicas nas Amostras de PZT Após o "Poling" e Determinação das Constantes Elásticas

Foram cortadas amostras em forma de paralelepípedo de tal forma que, considerando-se um sistema de eixos ortogonais x_1 , x_2 , x_3 (x_3 paralelo à direção de "poling"), as faces tivessem suas normais paralelas aos eixos.

As velocidades de propagação de ondas longitudinais e transversais, determinadas pelo método do pulso-eco ultrassônico, foram medidas para as direções de propagação x_1 , x_2 e x_3 .

Os resultados obtidos estão listados nas tabelas 6.1 e 6.2. No cálculo das constantes elásticas, foram desprezados os termos de efeito piezoelétrico, já que seu valor geralmente é muito pequeno, bem inferior à sensibilidade do equipamento utilizado.

Tabela 6.1

Medida da velocidade de propagação de ondas no PZT pela
Técnica do pulso-eco ultrassônico

AMOS- TRA	VELOCIDADES NA FACE ① (km/s)		VELOCIDADES NA FACE ② (km/s)		VELOCIDADES NA FACE ③ (km/s)	
	V _L	V _{T,P}	V _{T,P}	V _L	V _L	V _T
01	3.97	2.06	2.32	3.95	4.33	1.95
02	4.19	2.03	2.40	4.00	4.39	1.91
03	4.07	1.99	2.27	3.98	4.30	1.85
04	4.25	1.99	2.40	4.18	4.51	1.98

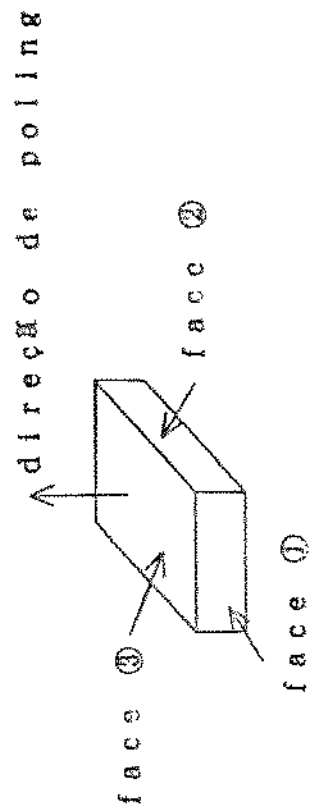
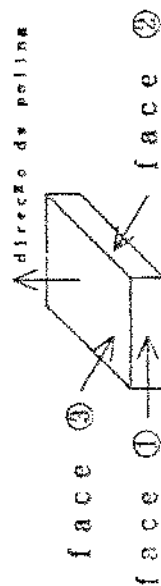


Tabela 6.2

Determinação de Constantes Elásticas pelo Método Pulso-eco Ultrassônico

AMOS- TRA	DENSI- DADE d (g/cm ³)	CONSTANTES ELÁSTICAS OBTIDAS DOS DADOS PARA:							
		FACE ① x 10 ¹⁰ N/m ²		FACE ② x 10 ¹⁰ N/m ²		FACE ③ x 10 ¹⁰ N/m ²			
		C ₁₁	C ₁₂	C ₄₄	C ₁₁	C ₁₂	C ₄₄	C ₃₃	C ₄₄
01	7.45	11.7	3.68	3.16	11.6	3.44	2.92	14.0	2.83
02	7.50	13.2	4.56	3.09	12.0	3.00	3.03	14.5	2.74
03	7.416	12.3	4.66	2.94	11.7	3.44	2.68	13.7	2.54
04	7.534	13.6	4.92	2.81	13.2	4.45	3.01	15.3	2.95



Constantes obtidas de dados para FACE ① ou FACE ②:

$$C_{11} = dV_L^2 \quad C_{12} = C_{11} - 2dV_{TLP}^2 \quad C_{44} \sim \frac{E}{dV_{TLP}^2} = dV_{TLP}^2$$

Constantes obtidas de dados para FACE ③:

$$C_{33} \sim \frac{E}{dV_L^2} = dV_L^2 \quad C_{44} = dV_T^2$$

6.7. COMENTÁRIOS E CONCLUSÕES

Dos resultados obtidos, pode-se observar que as velocidades de propagação e as constantes elásticas para uma determinada direção variaram de amostra para amostra. Isto pode ser devido a um mau controle de qualidade durante a fabricação (as densidades medidas variaram de amostra para amostra), ou variação no processo de "poling".

Para uma mesma amostra, houve uma certa diferença, apesar de pequena, nos resultados das constantes elásticas c_{11} , c_{12} e c_{44} obtidos para a face 1 e para a face 2. Teoricamente, os resultados deveriam ser coincidentes para quaisquer superfícies paralelas à direção de "poling". O problema deve estar ligado, provavelmente, a erros de paralelismo de superfícies opostas ocorridos durante o corte das amostras.

O método e a montagem utilizada neste trabalho oferecem precisão da ordem de 1%. Os resultados foram suficientemente precisos para se constatar a anisotropia do agregado policristalino (com relação a propriedades macroscópicas) devido ao efeito de "poling" (alinhamento de domínios). Foi verificado, com base nos valores das constantes obtidas que a simetria do agregado policristalino após o processo de "poling" corresponde à classe ∞mm (ou $6mm$), típico de materiais cerâmicos piezoelétricos.

É importante observar que cada cristalito tem estrutura do tipo tetragonal, com simetria da classe $4mm$. Porém, neste trabalho são medidas as constantes elásticas do agregado policristalino como um todo, com efeito de "poling", correspondendo, portanto, à simetria ∞mm .

A constante c_{13} apresenta grande dificuldade de determinação. Neste trabalho não foi possível medi-la, pois seria necessário dispor de amostras de maior tamanho.

CAPÍTULO 7

CARACTERIZAÇÃO DE PROPRIEDADES DIELÉTRICAS EM ALTAS FREQUÊNCIAS

7.1. INTRODUÇÃO

A constante dielétrica apresenta uma forte dependência em relação à frequência. O termo "constante" dielétrica é largamente empregado, porém, seria mais conveniente empregar-se o termo parâmetro dielétrico, como observado por Turrel [1972].

Com base em modelos de oscilador para representar a vibração das moléculas num material, pode-se verificar que a frequência mecânica associada com vibrações moleculares correspondem às da região do infravermelho do espectro eletromagnético. Portanto, ocorre absorção do infravermelho quando o campo elétrico oscilante da luz está em ressonância com um dipolo elétrico flutuante causado pela vibração, quando a energia da radiação é igual à da vibração.

Ao se incidir um feixe de radiação na faixa do infravermelho sobre a superfície de um material, partes da radiação podem ser refletida, transmitida ou absorvida pelo material.

Baseando-se nas Equações de Maxwell, em modelos de vibração molecular e em teorias de materiais dielétricos, é possível relacionar a constante dielétrica com propriedades óticas tais como o índice de refração do material. O índice de refração, por sua vez, pode ser determinado através da aplicação da Relação de Kramers-Kronig ao espectro de reflexão de infravermelho sobre o material, obtido experimentalmente.

Além disso, esta teoria está relacionada com a transição de fase ferroelétrica.

7.2. TÉCNICA DE REFLEXÃO DE INFRAVERMELHO PARA DETERMINAÇÃO DE PROPRIEDADES DIELÉTRICAS EM ALTAS FREQUÊNCIAS

Aplicando-se as Equações de Maxwell ao caso de uma onda eletromagnética se propagando por um meio homogêneo, eletricamente neutro, de constante dielétrica ϵ , e de permeabilidade magnética igual a 1, obtém-se a equação (Turrel [1972]):

$$\nabla^2 \vec{E} - \nabla(\nabla \cdot \vec{E}) = \frac{1}{c^2} (\epsilon \ddot{\vec{E}} + 4\pi\sigma \dot{\vec{E}}) \quad (01)$$

onde $\vec{E}$ é o campo elétrico,
 c é a velocidade da luz,
 σ é a condutividade elétrica.
 ϵ é a constante dielétrica

Para soluções de ondas planas

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{-2\pi i (\vec{K} \cdot \vec{r} - \omega t)} \quad (02)$$

onde $\vec{K}$ é o vetor de propagação de onda. O índice de refração N , complexo, é definido pelo seguinte produto escalar:

$$N^2 = \left[\frac{c}{\omega} \vec{K} \right] \cdot \left[\frac{c}{\omega} \vec{K} \right] \quad (03)$$

Obtém-se das equações (01), (02) e (03):

$$N = \left[\epsilon - \frac{2\sigma i}{\omega} \right]^{1/2} = n - ik \quad (04)$$

onde n é a parte real do índice de refração,
 k é a parte imaginária, denominado coeficiente de extinção.

Da equação (04), tem-se:

$$\epsilon - \frac{2\sigma i}{\omega} = n^2 - 2nki - k^2 \quad (05)$$

Considerando um meio não condutor mas com perdas, a constante dielétrica será complexa. Separando as partes real e imaginária da equação (05):

$$\epsilon' = n^2 - k^2 \quad (06)$$

$$\epsilon'' = 2nk = 2\sigma/\omega \quad (07)$$

onde a equação (07) representa a perda dielétrica do meio.

É importante lembrar que se o material for anisotrópico as equações acima serão na forma tensorial. Porém, as notações serão mantidas por razões de simplicidade. Deve-se, entretanto, considerar que as propriedades físicas em questão dependem da direção de incidência da onda eletromagnética em materiais anisotrópicos.

Para uma onda eletromagnética monocromática de incidência normal sobre uma superfície plana de um meio não condutor com perdas, uma parte da radiação será absorvida e uma parte refletida, conforme a figura 7.1.

Neste caso, considerando-se a continuidade do campo elétrico E e do campo magnético H (lembrar que foi assumido que a permeabilidade tem valor 1, $H = B$):

$$E_o^{abs} = E_o^{inc} + E_o^{ref} \quad (08)$$

$$H_o^{abs} = H_o^{inc} + H_o^{ref} \quad (09)$$

No interior do material, supondo-se uma propagação segundo uma direção z , E^{abs} será dado por:

$$E^{abs} = E_o^{abs} e^{2\pi i \omega [t - (Nz/c)]} \quad (10)$$

onde considerou-se que $K = \omega/c N$ (da equação (03)).

$$E^{inc} = E_o^{inc} e^{2\pi i \omega [t - (z/c)]} \quad (11)$$

$$E^{ref} = E_o^{ref} e^{2\pi i \omega [t + (z/c)]} \quad (12)$$

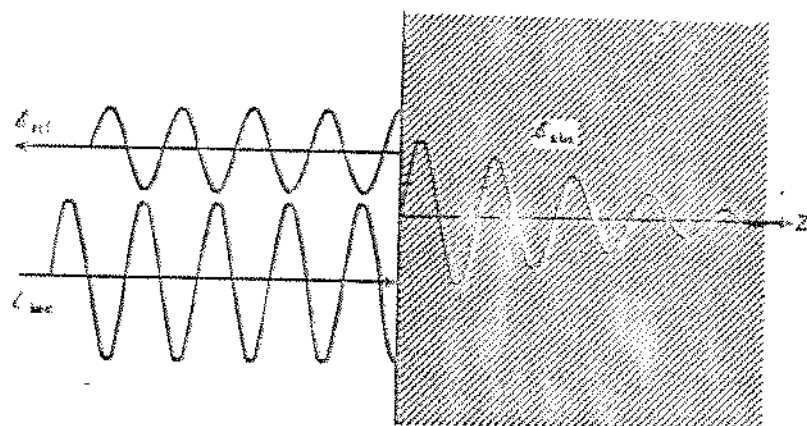


Figura 7.1 - representação da absorção e reflexão da radiação num material dielétrico.

Aplicando-se a equação $[\nabla \times \mathbf{E} = -(1/c) \dot{\mathbf{H}}]$, que é uma das Equações de Maxwell, às equações (10), (11) e (12), e substituindo na equação (09), obtém-se:

$$NE_0^{abs} = E_0^{inc} - E_0^{ref} \quad (13)$$

Das equações (11) e (12) pode-se definir o coeficiente de refletância $\hat{r}(\omega)$, (Kittel [1978], Cap. 11):

$$\hat{r}(\omega) = E^{ref}/E^{inc} = r(\omega)e^{i\theta(\omega)} \quad (14)$$

onde $r(\omega)$ e $\theta(\omega)$ são a amplitude e a fase do coeficiente de refletância. Combinando-se as equações (08) e (13), e levando-se em conta a (04), obtém-se finalmente:

$$\hat{r}(\omega) = r(\omega)e^{i\theta(\omega)} = \frac{n - ik - 1}{n - ik + 1} \quad (15)$$

Da equação (15) obtém-se a parte real e a parte imaginária do índice de refração:

$$n(\omega) = \frac{1 - r^2(\omega)}{1 + r^2(\omega) - 2r(\omega)\cos\theta(\omega)} \quad (16)$$

$$k(\omega) = \frac{2r(\omega)\sin\theta(\omega)}{1 + r^2(\omega) - 2r(\omega)\cos\theta(\omega)} \quad (17)$$

Porém, uma quantidade que se mede experimentalmente é a refletância R (denominada em alguns livros por refletividade), que é a porcentagem de reflexão, dada pela razão entre a intensidade refletida e a intensidade incidente:

$$R(\omega) = \frac{E^{ref} E^{ref*}}{E^{inc} E^{inc*}} = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2} \quad (18)$$

ou seja, $R(\omega) = r(\omega)^2$.

Portanto, dado o espectro de refletividade obtido experimentalmente, é necessário determinar o ângulo de fase $\theta(\omega)$ para se poder determinar n e k . Uma vez determinado n e k , basta utilizar as equações (06) e (07) para se determinar a parte real e a parte imaginária da constante dielétrica do material. Para o cálculo do ângulo de fase pode ser empregada a Relação de Kramers-Kronig.

7.3 RELAÇÕES DE KRAMERS-KRONIG

As relações de Kramers-Kronig são normalmente utilizadas como uma ferramenta matemática para encontrar, por exemplo, a parte real da resposta de um sistema passivo linear conhecendo-se a parte imaginária da resposta para todas as frequências, ou vice-versa. A descrição matemática está sucintamente exposta em Kittel [1978], ou pode ser encontrada em detalhes em livros de Análise de Números Complexos ou livros de Teoria de Controle.

A relação de interesse para este estudo assume a forma:

$$\theta(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\ln r(\omega') - \ln r(\omega)}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (19)$$

onde a integração é feita no intervalo de 0 a ∞ , exceto em $\omega = \omega'$.

Há o inconveniente da integração ser de zero a infinito. É necessário, portanto, empregar-se algumas aproximações. O ângulo de fase pode ser decomposto em:

$$\theta(\omega) = \theta_1(\omega) + \theta_2(\omega) + \theta_3(\omega) \quad (20)$$

$$\theta_1(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\omega_1} \frac{\ln r(\omega') - \ln r(\omega)}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega' \quad (21)$$

$$\theta_2(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} \int_{\omega_1}^{\omega_2} \frac{\ln r(\omega') - \ln r(\omega)}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega' \quad (22)$$

$$\theta_3(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} \int_{\omega_2}^{\infty} \frac{\ln r(\omega') - \ln r(\omega)}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega' \quad (23)$$

Considerando-se que tenha sido obtido experimentalmente o espectro de refletividade desde a frequência ω_1 até a frequência ω_2 , é necessário fazer algum tipo de aproximação para se calcular θ_1 e θ_3 (Andermann et al [1965]). Adotou-se uma aproximação bem simplificada. Para o cálculo de θ_1 considerou-se $r(\omega) = r(\omega_1)$ constante no intervalo de integração de 0 a ω_1 . Para o cálculo de θ_3 considerou-se $r(\omega) = r(\omega_2)$ constante no intervalo de integração de ω_2 a ∞ .

Desta forma, obtém-se substituindo $r(\omega)$ por R , as relações:

$$\theta_1(\omega) = \frac{1}{2\pi} \ln \left[\frac{R_1}{R(\omega)} \right] \ln \left[\frac{\omega_1 + \omega}{|\omega_1 - \omega|} \right] \quad (24)$$

$$\theta_2(\omega) = \frac{\omega}{\pi} \int_{\omega_1}^{\omega_2} \frac{\ln R(\omega') - \ln R(\omega)}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega' \quad (25)$$

$$\theta_3(\omega) = \frac{1}{2\pi} \ln \left[\frac{R_2}{R(\omega)} \right] \ln \left[\frac{|\omega_2 - \omega|}{\omega_2 + \omega} \right] \quad (26)$$

Esta aproximação é bem simples, e pode causar resultados bastante distorcidos (tais como valores negativos para n e k) em certas frequências.

As relações podem ser calculadas através de um programa para computador. Foi elaborado um programa em linguagem Pascal 5.0 para este trabalho, cuja listagem está no Apêndice 1.

7.4. ANÁLISE DOS DADOS

O espectro de difração para o PZT foi obtido no GIRIN (Government Industrial Research Institute - Nagoya - Japão) segundo uma incidência normal à face da amostra que é normal à direção de "poling", figura 7.2.

Deste espectro foram colhidos vários pontos para entrar no programa que usa a análise de Kramers-Kronig (Apêndice 1). Com os pontos resultantes do programa foram traçados os gráficos da parte real e da parte imaginária da constante dielétrica em função do número de onda, figura 7.3.

Segundo Cochran [1960], a transição de uma fase paraelétrica para uma fase ferroelétrica está associada com uma instabilidade no modo ótico de vibração de frequência mais baixa. Adaptando a conhecida relação LST (Lyddane-Sachs-Teller) para o caso de um arranjo com célula unitária cúbica com n átomos, para número de onda zero, Cochran encontrou:

$$\frac{\epsilon_s}{\epsilon_e} = \prod_{j=2}^n \frac{(\omega_j^2)_L}{(\omega_j^2)_T}$$

onde: ϵ_s é a constante dielétrica estática (frequência baixa, $\omega \rightarrow 0$)

ϵ_e é a constante dielétrica para alta frequência ($\omega \rightarrow \infty$)

$(\omega_j)_L$ (para $j \geq 2$) são os modos óticos longitudinais

$(\omega_j)_T$ (para $j \geq 2$) são os modos óticos transversais.

Desta equação pode-se inferir que a constante dielétrica estática assume um valor muito alto, tendendo a infinito, numa transição ferroelétrica ($(\omega_2)_T$ tendendo a zero), como observado no Capítulo 3, item 3.2.3.

Do gráfico de ϵ' em função de ω (número de onda) pode-se determinar ω_{10} (ponto onde a curva corta o eixo ω em $\epsilon' = 0$).

Através do gráfico de ϵ'' em função de ω pode-se determinar ω_{to} (ponto correspondente ao pico).

Os dados obtidos neste trabalho correspondem ao primeiro modo de vibração (frequência mais alta).

Para que os resultados fossem comparados com outros da literatura, foram colhidos dados do trabalho de Weller [1967] para o espectro de refletividade do SrTiO_3 e do KTaO_3 (que têm estrutura perovskita, apesar de não chegar a ocorrer transição ferroelétrica) para também implementar no programa de análise K-K. Os gráficos obtidos estão nas figuras 7.4 e 7.5.

Os gráficos são mostrados em seguida. Os gráficos têm configuração bem semelhante para os três materiais. Pode-se notar que os modos ω_{to} e ω_{10} para os três materiais analisados tiveram valores bem próximos, confirmando a semelhança das estruturas cristalinas.

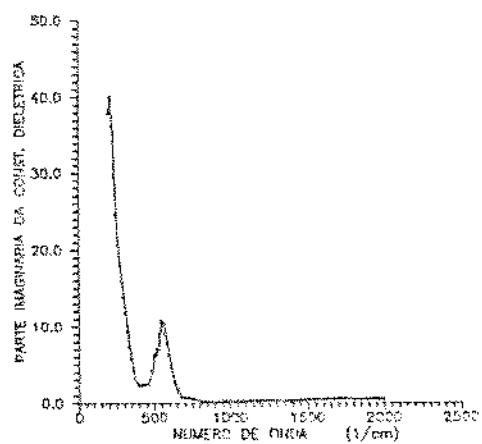
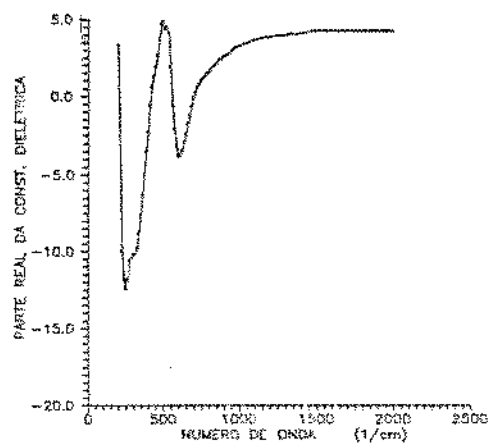
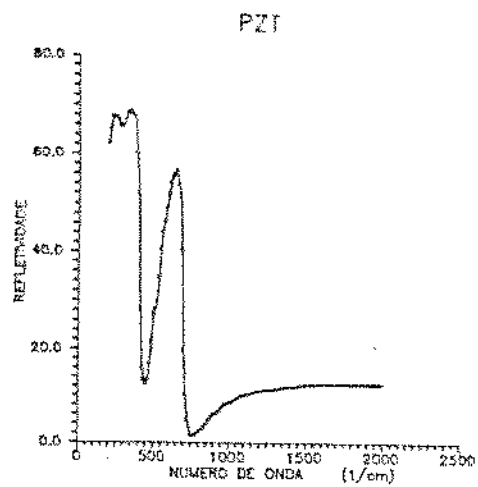


Figura 7.3 - curvas obtidas para o PZT

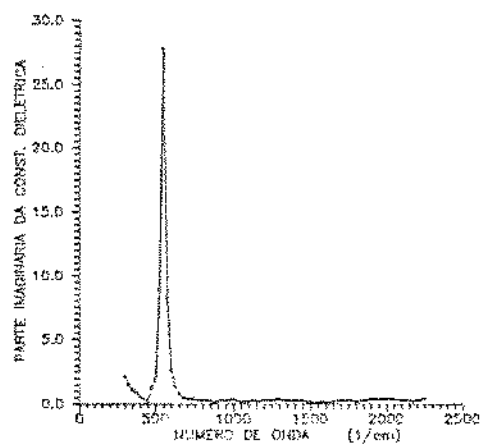
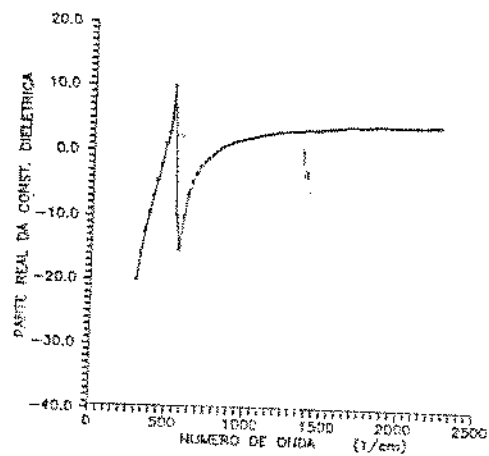
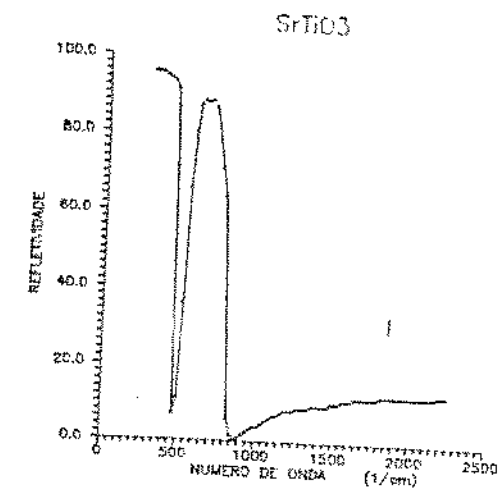


Figura 7.4 - curvas obtidas para o SrTiO_3 .

KTaO₃

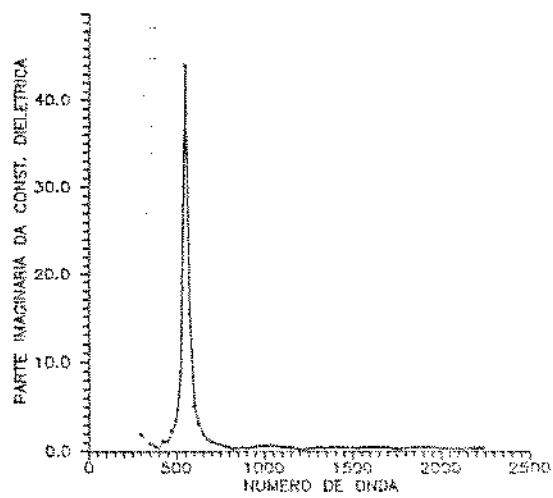
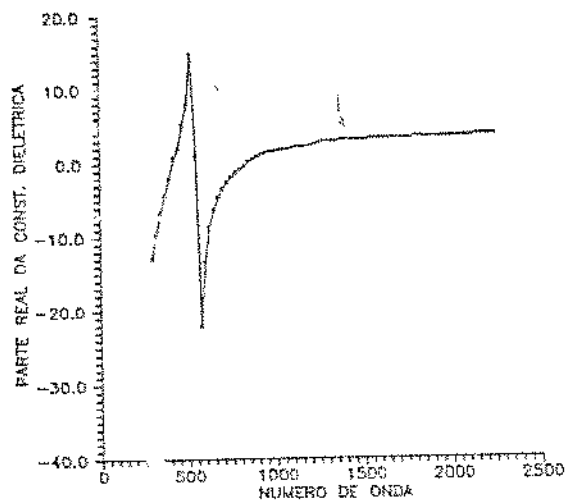
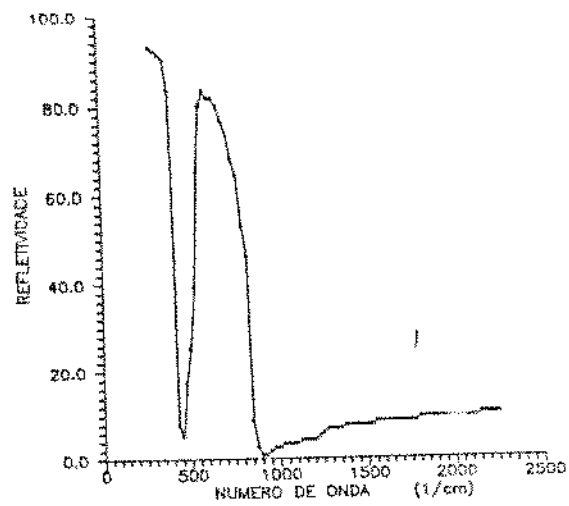


Figura 7.5 - curvas obtidas para o KTaO₃.

CAPÍTULO 8

COMENTÁRIOS E CONCLUSÕES GERAIS

Neste trabalho tentou-se realizar um estudo de diversas propriedades relativas a materiais ferroelétricos e, mais especificamente, cerâmicos ferroelétricos. Como este é um assunto muito pouco difundido no país, e dada sua importância tecnológica, espera-se que este trabalho possa representar alguma contribuição significativa.

O assunto abordado é muito vasto e complexo. Certamente há muitos pontos que merecem um maior aprofundamento.

A) A Parte I deste trabalho apresentou diversas características próprias de materiais ferroelétricos, bem como algumas ferramentas matemáticas úteis ao estudo destes materiais. Tentou-se descrever de forma concisa tópicos básicos, sempre referenciando trabalhos clássicos do assunto. A pesquisa bibliográfica foi uma tarefa trabalhosa dada a enorme quantidade de textos sobre o assunto.

Foi possível comprovar vários aspectos inerentes aos materiais ferroelétricos na parte experimental (Parte II do trabalho).

B) A microestrutura, revelada por ataque químico, foi observada por microscopia. Desta forma, pôde-se observar as configurações de domínio ferroelétrico no material, que mostraram ser idênticas às da maioria dos materiais cerâmicos ferroelétricos de estrutura perovskita observadas por outros autores. Este foi um tipo de estudo praticamente inédito no Brasil. Além disso, deve-se considerar que os resultados foram importantes na medida em que foram observados em um material produzido comercialmente no

Brasil. Deve-se mencionar, entretanto, que este tipo de material, provavelmente por apresentar uma composição química bem modificada em relação aos materiais estudados por outros autores referenciados neste texto, apresentou uma grande dificuldade para a revelação adequada de sua microestrutura no que se refere aos processos de polimento e ataque químico.

C) Foram observadas grandes quantidades de poros e de fases segregadas (de composição química bem diferente da matriz). Porém, isso provavelmente se deve às grandes dimensões das amostras, o que representa grande dificuldade de fabricação.

D) Com relação às análises por difratometria de raio-x, foi possível verificar que o material estudado apresenta estrutura cristalina predominantemente do tipo tetragonal. Os espectros de difração revelaram ser bastante semelhantes ao da ficha JCPDS 33-784 para o $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$, apresentando, porém, algumas diferenças nas intensidades relativas dos picos. É importante notar que a relação de tetragonalidade c/a apresentou um valor relativamente baixo. É possível que o material tenha composição pertencente a uma região próxima de transição de fase.

E) As análises de difratometria de raio-x de amostras sólidas, com a determinação da relação entre as intensidades dos picos 200 e 002, demonstraram ser um método eficiente para se verificar o alinhamento de domínios com o "poling" nas amostras. método este já utilizado por outros autores (Ng & McDonald [1985], Chung & Kim [1987]), com algumas variações. No presente trabalho foi possível também verificar a relação I_{200}/I_{002} numa direção perpendicular à direção de "poling" (amostras do Tipo 2, no Capítulo 5). Este tipo de dado não é encontrado nos trabalhos acima mencionados. Observou-se também que diferentes corpos de prova da mesma amostra (lembrar que as amostras adquiridas são de grande dimensão) quando analisados ao raio-x apresentaram diferentes valores de relação I_{200}/I_{002} , mesmo tendo sido cortados todos perpendicularmente à direção de "poling". Este resultado

pode, provavelmente, ser atribuído à má qualidade geral da microestrutura, com muitos poros e fases segregadas, o que dificultaria o alinhamento de domínios com o "poling".

F) Através do emprego da técnica do pulso-eco ultrassônico na determinação das velocidades de propagação de ondas pelo material (policristalino) em diferentes direções, foi possível verificar a anisotropia, que é inerente às propriedades físicas direcionais macroscópicas dos materiais cerâmicos piezoelétricos.

G) Foi também possível, através da técnica do pulso-eco ultrassônico, determinar as diversas constantes elásticas do material (exceto c_{13}) através de uma montagem relativamente simples. A montagem utilizada fornece uma precisão bastante razoável dos dados (da ordem de 1%). Deve-se ressaltar, entretanto, que o método só é conveniente para materiais policristalinos ou monocristais de dimensões ao redor de 10mm, enquanto que a maioria dos materiais cerâmicos piezoelétricos empregados comercialmente são de pequenas dimensões, sendo necessário, na prática, utilizar outros métodos para determinação das constantes elásticas.

H) A análise do espectro de refletividade de infravermelho permitiu uma visão mais aprofundada de certos fenômenos ligados à ferroeletricidade de materiais de estrutura perovskita. Além de permitir a determinação de propriedades óticas e elétricas em altas frequências, foi também possível verificar através dos modos óticos determinados que o material estudado apresenta as mesmas estruturas de estado ferroelétrico características de materiais de estrutura perovskita.

É importante correlacionar os resultados obtidos por diferentes técnicas na medição de diferentes propriedades. Desta forma, pode-se analisar o papel desempenhado pela difratometria de

raio-x e pela técnica do pulso-eco ultrassônico na verificação do alinhamento de domínios após ser efetuado o "poling" em amostras cerâmicas ferroelétricas. Ambos os métodos permitem verificar este alinhamento, sendo que na difratometria de raio-x a verificação é baseada na intensidade dos picos obtidos (que dependem fundamentalmente do fator de estrutura). Com a técnica do pulso-eco ultrassônico pode-se constatar ser a simetria resultante no material ~~omm~~ após o "poling". Esta simetria é devido à polarização resultante segundo uma direção preferencial (direção de "poling") com o alinhamento de domínios após o "poling".

Outros autores (Gerson [1960], Berlincourt [1981]) verificaram o alinhamento de domínios via análise da microestrutura observada numa superfície normal à direção de "poling", já que constataram uma diminuição da quantidade de domínios de 180° e de 90° visíveis nesta superfície, observados por ataque químico de amostras que sofreram "poling". Porém, isto não foi verificado neste trabalho, provavelmente por se tratar de amostras de composição bem diversa das dos outros autores.

A análise do espectro de refletividade de infravermelho permitiu, da mesma forma que as técnicas anteriores, constatar para o material estudado a ferroeletricidade da mesma forma que aparece em certos materiais de estrutura perovskita, por comparação com dados publicados na literatura.

Portanto, as análises do material em estudo feitas neste trabalho (por ceramografia, difração de raio-x, técnica do pulso-eco ultrassônico, análise do espectro de refletividade de infravermelho) corroboram dados típicos de materiais cerâmicos ferroelétricos de estrutura perovskita e permitem verificar que após o alinhamento de domínios, obtido com o processo de "poling", o agregado policristalino como um todo apresenta propriedades ferroelétricas adequadas ao seu emprego como elemento piezoelétrico.

CAPÍTULO 9

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1) Aplicar a técnica de ataque químico seletivo para revelar a microestrutura de amostras de outros materiais cerâmicos ferroelétricos de estrutura perovskita que sejam, de preferência, de composição química conhecida e semelhantes a de outros trabalhos publicados.

2) Medir as constantes elásticas utilizando outros métodos. Implementar uma montagem para determinar a constante elástica c_{13} .

3) Determinar a relação de intensidade I_{200}/I_{002} para diversas amostras produzidas sob controle e submetidas ao "poling" em campos elétricos de diversas intensidades, em diversas temperaturas de "poling", e em diversos intervalos de tempo após o "poling".

4) Determinar novos espectros de reflexão de infravermelho e aperfeiçoar as aproximações efetuadas para o uso das relações de Kramers-Kronig.

5) Realizar medições dos parâmetros que são normalmente avaliados para os materiais piezoelétricos: módulos piezoelétricos, constantes dielétricas, constantes de acoplamento, fator de qualidade mecânica, fator de perdas dielétricas, etc.

REFÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Andermann, G., Caron, A., and Dows, D. A. (1965). "Kramers-Kronig Dispersion Analysis of Infrared Reflectance Bands", J. Opt. Soc. Am., 50, 1210-1216.
- Anuário Brasileiro de Cerâmica (1989). Associação Brasileira de Cerâmica, p.76.
- Arlt, G., and Sasko, P. (1980). "Domain Configuration and Equilibrium Size of Domains in BaTiO_3 Ceramics", J. Appl. Phys., 51(9), 4956-4960.
- Arlt, G. (1989). "Microstructure and Domain Effects in Ferroelectric Ceramics", Ferroelectrics, 91, 3-7.
- Auld, B. A. (1970). "Acoustic Fields and Waves in Solids", Robert E. Krieger Publishing Company, second edition, 2 vols.
- Baerwald, H. G. (1957). "Thermodynamic Theory of Ferroelectric Ceramic", Phys. Rev., 105, 480-486.
- Baker, A.S. Jr. (1970). "Far Infrared Dispersion and the Raman Spectra of Ferroelectric Materials", in Far Infrared Properties of Solids, edited by Mitra, S. S., and Nudelman, S., Plenum Press.
- Bechmann, R. (1958). "Elastic and Piezoelectric Constants of Alpha-Quartz", Phys. Rev., 110, 1060-1061.
- Berlincourt, D. and Krueger, H. H. A. (1959). "Domain Processes in Lead Titanate Zirconate and Barium Titanate Ceramics", J. Appl. Phys., 30, 1804-1810.

- Berlincourt, D. (1981). "Piezoelectric Ceramics: Characteristics and Applications", J. Acoust. Soc. Am., 70, 1586-1595.
- Cady, W. G. (1964). "Piezoelectricity", Dover Publications Inc., 2 vols.
- Chung, H. T., and Kim, H. G. (1987). "Characteristics of Domain in Tetragonal Phase PZT Ceramics", Ferroelectrics, 76, 327-333.
- Cochran, W. (1960). "Crystal Stability and the Theory of Ferroelectricity", Advanc. Phys., 9, 387-423.
- Cochran, W. (1961). "Crystal Stability and the Theory of Ferroelectricity Part II. Piezoelectric Crystals", Advanc. Phys., 10, 401-420.
- Comissão de Cerâmica Avançada. (1990). "Proposta de Programa para o Desenvolvimento no Brasil", Cerâmica, 36, 10A-18A.
- Cook, W. R., Jr. (1956). "Domain Twinning in Barium Titanate Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., 39, 17-19.
- Cullity, B. D. (1978). "Elements of X-Ray Diffraction", Addison-Wesley Publishing Company, Inc., second edition.
- Fatuzzo, E., and Merz, W. J. (1967). "Ferroelectricity", North-Holland Publishing Co.-Amsterdam.
- Gallego-Juárez, J. A. (1989). "Piezoelectric Ceramics and Ultrasonic Transducers", J. Phys. E: Sci. Instrum., 22, 804-816.
- Gama, S. (1975). "Estudo da Contribuição Magnetoelástica para as Constantes Elásticas do Holmio", Tese de Mestrado, Instituto de Física "Gleb Wataghin" - UNICAMP.

- Gerson, R. (1960). "Variation in Ferroelectric Characteristics of Lead Zirconate Titanate Ceramics Due to Minor Chemical Modifications", J. Appl. Phys., 31, 188-194.
- Haertling, G. H. (1986). "Piezoelectric and Electrooptic Ceramics", in "Ceramic Materials for Electronics", edited by Buchanan, R. C., Marcel Dekker, Inc.
- Haun, M. J., Furman, E., Jang, S. J., and Cross, L. E. (1989a). "Thermodynamic Theory of the Lead Zirconate-Titanate Solid Solution System, Part I: Phenomenology", Ferroelectrics, 99, 13-25.
- Haun, M. J., Furman, E., McKinstry, H. A., and Cross, L. E. (1989b). "Thermodynamic Theory of the Lead Zirconate-Titanate Solid Solution System, Part II: Tricritical Behavior", Ferroelectrics, 99, 27-44.
- Haun, M. J., Zhuang, Z. Q., Furman, E., Jang, S. J., and Cross, L. E. (1989c). "Thermodynamic Theory of the Lead Zirconate-Titanate Solid Solution System, Part III: Curie Constant and Sixth-Order Polarization Interaction Dielectric Stiffness Coefficients", Ferroelectrics, 99, 45-54.
- Haun, M. J., Furman, E., Halimane, T.R., and Cross, L. E. (1989d). "Thermodynamic Theory of the Lead Zirconate-Titanate Solid Solution System, Part IV: Tilting of the Oxygen Octahedra", Ferroelectrics, 99, 55-62.
- Haun, M. J., Furman, E., Jang, S. J., and Cross, L. E. (1989e). "Thermodynamic Theory of the Lead Zirconate-Titanate Solid Solution System, Part V: Theoretical Calculations", Ferroelectrics, 99, 63-86.

- Hazen, R. M. (1988). "Perovskites", Scientific American, June, 52-61.
- Heywang, W., and Thomann, H. (1984). "Tailoring of Piezoelectric Ceramics", Ann. Rev. Mater. Sci., 14, 27-47.
- von Hippel, A. (1950). "Ferroelectricity, Domain Structure, and Phase Transitions of Barium Titanate", Rev. Mod. Phys., 22, 221-237.
- Hooton, J. A., and Merz, W. J. (1955). "Etch Patterns and Ferroelectric Domains in BaTiO₃ Single Crystals", Phys. Rev., 98, 409-413.
- Ichinose, N. (1989). "Recent R&D Trends of Electronic Ceramic Materials", Techno Japan, 22, 18-26.
- Ikeda, T. (1990). "Fundamentals of Piezoelectricity", Oxford University Press.
- "IRE Standards on Piezoelectric Crystals: Measurement of Piezoelectric Ceramics" (1961). Proc. IRE, 49, 1161-1169.
- Iwasaki, H. (1984-1986). "General Theory of Plane Wave Propagation in Crystals, Specially in Alpha-Quartz", Programa de Cooperação UNICAMP-JICA.
- Jaffe, B., Roth, R. S., and Marzullo, S. (1954). J. Appl. Phys., 25, 809-810.
- Jaffe, B.; Cook, W. R. Jr. and Jaffe, H. (1971). "Piezoelectric Ceramics", Academic Press Inc.
- Kakegawa, K., Mohri, J., Takahashi, T., Yamamura, H., and Shirasaki, S. (1977). "A Compositional Fluctuation and Properties of Pb(Zr,Ti)O₃", Solid State Commun., 24, 769-772.

- Känzig, W. (1957). "Ferroelectrics and Antiferroelectrics", Solid State Physics, vol. 4, pp. 1-197, Academic Press Inc.
- Kittel, C. (1978). "Introdução à Física do Estado Sólido", Editora Guanabara Dois S. A., 5^a edição.
- Kulcsar, F. (1956). "A Microstructure Study of Barium Titanate Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., 39, 13-17.
- Little, E. A. (1955). "Dynamic Behavior of Domain Walls in Barium Titanate", Phys. Rev., 98, 978-984.
- Megaw, H. D. (1957). "Ferroelectricity in Crystals", Methuen & CO LTD.
- Merz, W. J. (1953). "Double Hysteresis Loop of BaTiO₃ at the Curie Point", Phys. Rev., 91, 513-517.
- Ng, Y. S.; McDonald, A. D. (1985). "X-Ray Diffraction Studies of Domain Alignments in Modified PZT", Ferroelectrics, 62, 167-178
- Nye, J. F. (1986). "Physical Properties of Crystals, Their Representation by Tensors and Matrices", Oxford University Press, reprinted.
- Papadakis, E. P. (1964). "Ultrasonic Attenuation and Velocity in Three Transformation Products in Steel", J. Appl. Phys., 35, 1474-1482.
- Perelomova, N. V., and Tagieva, M. M. (1983). "Problems in Crystal Physics with Solutions", Mir Publishers.
- Roberts, S. (1947). "Dielectric and Piezoelectric Properties of Barium Titanate", Phys. Rev., 71, 12, 890-895.

- Sawyer, C. B. and Tower, C. H. (1930). "Rochelle Salt as a Dielectric", *Phys. Rev.*, 35, 269-273.
- Shiosaki, T. (1989a). "Recent Developments in Piezoelectric Materials", *Ferroelectrics*, 91, 39-51.
- Shiosaki, T.; Kawabata, A. (1989b). "Future Trends in Piezoelectric Materials and Applications", *Ferroelectrics*, 95, 9-14.
- Shirane, G.; Jona, F. and Pepinsky, R. (1955). "Some Aspects of Ferroelectricity", *Proc. IRE*, 43, 1738-1793.
- Subbarao, E. C., McQuarrie, M. C., and Buessem, W. R. (1957). "Domain Effects in Polycrystalline Barium Titanate", *J. Appl. Phys.*, 28, 1194-1200.
- Suyama, Y. (1990). Japan Fine Ceramics Center, Nagoya, Japão..
Comunicação pessoal.
- Tareev, B. (1979). "Physics of Dielectric Materials", Mir Publishers, Moscow, second printing.
- Tennery, V. J., and Anderson, F. R. (1958). "Examination of the Surface and Domain Structure in Ceramic Barium Titanate", *J. Appl. Phys.*, 29, 755-758.
- Turrel, G. (1972). *Infrared and Raman Spectra of Crystals*, Academic Press.
- DeVries, R. C., and Burke, J. E. (1957). "Microstructure of Barium Titanate Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, 40, 200-206.
- Wada, Y. (1987). "Ferro-, Piezo-, and Pyroelectricity", *IEEE Trans. Elec. Insul.*, EI-22, 255-259.

Weller, E. F. (1967). "Ferroelectricity", Elsevier Publishing Company.

Zheludev, I. S. (1971a). "Ferroelectricity and Symmetry", in Solid State Physics, vol. 26, pp. 429-464, Academic Press.

Zheludev, I. S. (1971b). "Physics of Crystalline Dielectrics", Plenum Press, 2 vols.

APENDICE 1

PROGRAMA PARA ANALISE DE KRAMERS-KRONIG

(C\$N+,E+)

```

PROGRAM KRAMER;
USES PRINTER,CRT;
TYPE
  DADOS=ARRAY [1..1000] OF REAL;
VAR
  S:STRING[50];
  MAIS:CHAR;
  ERD,EID,NKD,D:TEXT;
  A,R,ER,EI,NK: DADOS;
  WMIN,WMAX,DW,WCUT,W,W0,WN,F1,F2,F22,WW,ANGLE1,ANGLE2,
    F3,ANGLE3,ANGLE,X,Y,RR,EER,EEI,NNK:REAL;
  AUX,M,I,N,J,Z:INTEGER;

```

{procedure para entrada de novos dados}

PROCEDURE NOVOS_DADOS;

PROCEDURE LER;

BEGIN

WRITELN('R(',W:5:1,')?');

READLN(RCI);

RR:=RCI;

WRITE(LST,'R(',W:6:1,')= ',RCI:5:1,');

WRITELN(D,W:6:1,RR:5:1);

END; {fim da procedure LER}

PROCEDURE IMPR;

BEGIN

IF I<=(N+1) THEN

BEGIN

LER;

I:=I+1;

W:=W+DW;

END;

END; {fim da procedure IMPR}

BEGIN

ASSIGN(D,'SRT2R.DAT');

REWRITE(D);

I:=1;

W:=WMIN;

REPEAT

IMPR;

IMPR;

IMPR;

IMPR;

WRITELN(LST)

UNTIL I>(N+1);

END; {fim da procedure NOVOS_DADOS}

(nova procedure (caso se queira apenas modificar alguns dados))

PROCEDURE MODIFICA;

PROCEDURE NOVO;

BEGIN

WRITELN('QUAL DADO R(W) QUER MODIFICAR (W=?');

WRITE('W=?');

READLN(W);

I:=TRUNC((W-WMIN)/DW+1);

WRITELN('ANTIGO R(',W:5:1,')= ',RCII:4:1);

WRITE('NOVO R(',W:5:1,')=?');

READLN(RCII);

WRITELN;

END; (fim da procedure NOVO)

PROCEDURE IMPRIMIR;

PROCEDURE IMPRESSORA;

BEGIN

WRITE(LST, 'R(',W:6:1,')= ',RCII:5:1, ' ');

END; (fim da procedure IMPRESSORA)

BEGIN

I:=1;

W:=WMIN;

REPEAT

IF I<=(N+1) THEN IMPRESSORA;

I:=I+1;

W:=W+DW;

IF I<=(N+1) THEN IMPRESSORA;

I:=I+1;

W:=W+DW;

IF I<=(N+1) THEN IMPRESSORA;

I:=I+1;

W:=W+DW;

IF I<=(N+1) THEN IMPRESSORA;

I:=I+1;

W:=W+DW;

WRITELN(LST)

UNTIL I>(N+1);

END; (fim da procedure imprimir)

BEGIN (inicio da proc. modifica)

ASSIGN(D, 'SRT2R.DAT');

I:=1;

RESET(D);

WHILE NOT EOF(D) DO

BEGIN

READLN(D,W,RR);

RCII:=RR;

I:=I+1;

END;

IF Z=2 THEN

BEGIN

REPEAT

```

        NOVO;
        WRITELN('MAIS ALGUM DADO (S/N)?');
        READLN(MAIS);
    UNTIL MAIS='N';
    REWRITE(D);
    W:=WMIN;
    FOR I:=1 TO (N+1) DO
        BEGIN
            RR:=RCIJ;
            WRITELN(D,W:6:1,RR:5:1);
            W:=W+DW;
        END;
    END;

```

(para insercao de dados)

```

    IF I<N THEN
        BEGIN
            AUX:=TRUNC(N/(I-1)-1);
            ACIJ:=RCIJ;
            I:=2;
            M:=2;
            W:=WMIN + DW;
            REPEAT
                FOR J:=1 TO AUX DO
                    BEGIN
                        WRITELN('R(',W:6:1,')?');
                        READLN(ACMJ);
                        M:=M+1;
                        W:=W+DW;
                    END;
                ACMJ:=RCIJ;
                I:=I+1;
                W:=W+DW;
                M:=M+1;
            UNTIL M>(N+1);
            ASSIGN(D,'SRT2R.DAT');
            REWRITE(D);
            W:=WMIN;
            FOR I:=1 TO N+1 DO
                BEGIN
                    RCIJ:=ACIJ;
                    RR:=RCIJ;
                    WRITELN(D,W:6:1,RR:5:1);
                    W:=W+DW;
                END;
            END;
        END;

```

```

        WRITELN('QUER IMPRIMIR OS DADOS DE ENTRADA (S/N)?');
        MAIS:=READKEY;
        IF MAIS='S' THEN IMPRIMIR;
    END; (fim da procedure modifica)

```

(procedure para imprimir os resultados finais)

```

    PROCEDURE FINAL;
    BEGIN
        WRITELN(LST);
    END;

```



```

        WRITELN(LST);
        WRITELN(LST);
        WRITELN(LST);
        WRITELN(LST, '      W      ER      EI      NK');
        WRITELN;
        ASSIGN(ERD, 'SRT2ER.DAT');
        REWRITE(ERD);
        ASSIGN(EID, 'SRT2EI.DAT');
        REWRITE(EID);
        ASSIGN(NKD, 'SRT2NK.DAT');
        REWRITE(NKD);
        W:=WMIN - DW;
        I:=1;
        REPEAT
            W:=W + DW;
            WRITELN(LST, W:6:1, '      ', ERII:6:1, '      ', EICII:6:1,
                '      ', NKCI:6:1);
            EER:=ERII;
            WRITELN(ERD, W:6:1, EER:6:1);
            EEI:=EICII;
            WRITELN(EID, W:6:1, EEI:6:1);
            NNK:=NKCI;
            WRITELN(NKD, W:6:1, NNK:6:1);
            I:=I+1;
        UNTIL W=WCUT;
        CLOSE(ERD);
        CLOSE(EID);
        CLOSE(NKD);
    END; {fim da procedure final}

```

{início do programa principal}

BEGIN

{pergunta inicial}

```

    CLRSCR;
    WRITELN('QUER ENTRAR NOVOS DADOS (PRESSIONE "1" E "ENTER")?');
    WRITELN;
    WRITELN('QUER MODIFICAR ALGUNS DADOS JA ARQUIVADOS ("2")?');
    WRITELN;
    WRITELN('QUER INSERIR DADOS ENTRE OS DADOS JA ARQUIVADOS ("3")?');
    WRITELN;
    WRITELN('QUER APENAS RODAR O PROGRAMA ? (LEMBRE-SE DE VERIFICAR NO PROGRAM
');
    WRITELN('O NOME DO ARQUIVO DE DADOS PARA LEITURA) "4"?');
    READLN(Z);
    WRITELN;

```

{para escrever o nome da amostra}

```

    WRITE('NOME DA AMOSTRA?');
    READLN(S);
    WRITELN(LST);
    WRITELN(LST);
    WRITELN(LST);
    WRITELN(LST, 'AMOSTRA: ', S);

```

{leitura dos comprimentos de onda inicial e final, e do intervalo de integração}

```

WRITELN('WMIN? ');
READLN(WMIN);
WRITELN(LST, 'WMIN: ', WMIN:6:1);

```

```

WRITELN('WMAX? ');
READLN(WMAX);
WRITELN(LST, 'WMAX: ', WMAX:6:1);

```

```

WRITELN('WCUT? ');
READLN(WCUT);
WRITELN(LST, 'WCUT: ', WCUT:6:1);

```

```

WRITELN('DW? ');
READLN(DW);
WRITELN(LST, 'DW: ', DW:6:1);

```

(calcula do numero de iteracoes)

```

N:= TRUNC((WMAX-WMIN)/DW);
WRITELN(LST, 'N = ', N);
WRITELN;
WRITELN;
WRITELN(LST);
WRITELN(LST);
WRITELN(LST);

```

```

IF Z=1 THEN NOVOS_DADOS
  ELSE MODIFICA;
CLOSE(D);
WRITELN('START');
WRITELN('AGUARDE! O PROGRAMA ESTA RODANDO');

```

```

WRITELN(LST);
WRITELN(LST);
WRITELN(LST);
WRITELN(LST);
WRITELN(LST, '      W      R      N      K');
WRITELN(LST);
W:=WMIN;
W0:=WMIN;
WN:=WMAX;
F22:=0;
WW:=WMIN;

```

(angulos de fase)

```

I:=1;
W:=W-DW;
REPEAT
  W:=W+DW;

  IF W0=W THEN F1:=0
  ELSE F1:=(LN(REIJ/REI1J)*LN((W0+W)/ABS(W0-W)))/6.28;
  ANGLE1:=F1;
  FOR J:=1 TO (N+1) DO
    BEGIN
      IF W(>)WW THEN
        BEGIN
          F2:=(LN(REIJ/REI1J)/(SQR(W)-SQR(WW))*DW;
          F22:=F22+F2;

```

```

        END;
        WW:=WW+DW;
    END;
    ANGLE2:=F22*W/3.14;
    IF W=WN THEN F3:=0
    ELSE
        F3:=(LN((REN+1J/REIJ)*LN(ABS(WN-W)/(WN+W))))/6.28;
    ANGLE3:=F3;
    ANGLE:=ANGLE1+ANGLE2+ANGLE3;
    X:=(1-(REIJ/100))/(1+(REIJ/100)-2*SQRT(REIJ/100)*COS(ANGLE));
    Y:=2*SQRT(REIJ/100)*SIN(ANGLE)/(1+(REIJ/100)-2*SQRT(REIJ/100)*COS
ANGLE));
    WRITELN(LST,W:6:1,' ',REIJ:6:1,' ',X:6:1,' ',Y:6:1);
    F22:=0;
    WW:=WMIN;
    ERCIJ:=SQR(X)-SQR(Y);
    EICIJ:=2*X*Y;
    NKCIJ:=Y*SQR(X);
    I:=I+1
UNTIL W=WCUT;
FINAL;
WRITELN(LST);
WRITELN(LST);
WRITELN(LST);
WRITELN(LST,'FIM!');
WRITELN;
WRITELN('FIM!')
END.

```