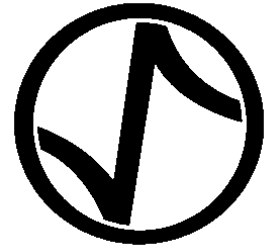


# ATCP do Brasil

Soluções Piezoelétricas



## Apostila 1

- **História dos materiais piezoelétricos.**
- **Efeito pirolétrico, eletroestritivo e eletro-óptico.**
- **Processo de fabricação de cerâmicas piezoelétricas**

Do curso:

**Materiais e Dispositivos Piezoelétricos:  
Fundamentos e Desenvolvimento**

**Autores:**

Michel Venet Zambrano (VENET, M)

Antônio Henrique Alves Pereira (PEREIRA, AHP)

São Carlos – 2004

## ÍNDICE

<b>ÍNDICE</b>	<b>2</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>3</b>
<b>2. HISTÓRIA DOS MATERIAIS PIEZOELÉTRICOS</b>	<b>3</b>
<b>3. PIROELETRICIDADE</b>	<b>4</b>
3.1. O EFEITO PIROELÉTRICO	4
3.2. EFEITO PIROELÉTRICO PRIMÁRIO E SECUNDÁRIO	8
3.3. ALGUMAS APLICAÇÕES DOS MATERIAIS PIROELÉTRICOS.	9
3.3.1. <i>Detectores de um elemento.</i>	9
3.3.2. <i>Dispositivos térmicos para imagens.</i>	11
<b>4. EFEITO ELETROESTRITIVO</b>	<b>13</b>
<b>5. PROPRIEDADES ÓPTICAS (EFEITO ELETRO-ÓPTICO)</b>	<b>14</b>
<b>6. FABRICAÇÃO DE CERÂMICAS PIEZOELÉTRICAS</b>	<b>16</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Em qualquer escala de frequência ou potência, o elemento ativo e núcleo da maioria dos transdutores ultra-sônicos é um piezoelétrico, podendo ser classificado em um dos seguintes grupos: Cristais de Quartzo, Cristais Hidrossolúveis, Monocristais Piezoelétricos, Semicondutores Piezoelétricos, Cerâmicas Piezoelétricas, Polímeros Piezoelétricos e Compósitos Piezoelétricos. Destes grupos, as Cerâmicas Piezoelétricas (referencial e enfoque deste curso) são as que apresentam a maior flexibilidade de formato e de propriedades, sendo largamente utilizadas.

## 2. HISTÓRIA DOS MATERIAIS PIEZOELÉTRICOS

O efeito Piezoelétrico foi descoberto em 1880 pelos irmãos Curie e utilizado em uma aplicação prática pela primeira vez por Paul Langevin, no desenvolvimento de sonares durante a primeira guerra mundial. Langevin utilizou cristais de quartzo acoplados a massas metálicas (coincidentalmente inventado o transdutor tipo Langevin) para gerar ultra-som na faixa de algumas dezenas de kHz's. Após a primeira guerra mundial, devido à dificuldade de se excitar transdutores construídos com cristais de quartzo, por estes demandarem de geradores de alta tensão, iniciou-se o desenvolvimento de materiais piezoelétricos sintéticos. Estes esforços levaram a descoberta e aperfeiçoamento nas décadas de 40 e 50, das cerâmicas piezoelétricas de Titanato de Bário pela então URSS e Japão, e das cerâmicas piezoelétricas de Titanato Zirconato de Chumbo (PZT's) pelos EUA.

O desenvolvimento das cerâmicas piezoelétricas foi revolucionário. Além de apresentarem melhores propriedades que os cristais após “polarizadas”, também oferecem geometrias e dimensões flexíveis por serem fabricadas através da sinterização de pós cerâmicos conformados via prensagem ou extrusão. Atualmente as cerâmicas piezoelétricas tipo PZT, em suas diversas variações, são as cerâmicas predominantes no mercado. Também podemos encontrar outros materiais, como por exemplo, o PT ( $\text{PbTiO}_3$ ) e o PMN ( $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ), utilizados em dispositivos que exigem propriedades especiais e muito específicas, como transdutores para alta temperatura, para imagem e para ensaios não destrutivos.

As cerâmicas piezoelétricas são corpos maciços semelhantes às cerâmicas utilizadas em isoladores elétricos, vide Figura 1, são constituídas de inúmeros cristais ferroelétricos microscópicos, sendo inclusive denominadas como um material policristalino.



Figura 1. Exemplos de Cerâmicas Piezoelétricas Comerciais.

### 3. PIROELETRICIDADE

#### 3.1. O EFEITO PIROELÉTRICO

De forma geral, a piroeletricidade é a propriedade que tem certos materiais de gerar uma corrente elétrica causada por uma mudança de temperatura. Para que o fenômeno da piroeletricidade seja verificado em um material específico, este deve apresentar polarização espontânea, ou seja, na ausência de um campo elétrico externo. Sendo assim, vejamos quais são os materiais que podem apresentar piroeletricidade.

Para que um sólido cristalino apresente polarização espontânea, não pode ser centrossimétrico, ou seja, ao nível da cela unitária o centro de cargas negativas não pode coincidir com o centro de cargas positivas. Na Figura 2 estão representados dois materiais, um centrossimétrico (Figura 2a), e outro não centrossimétrico (Figura 2b). Pode-se observar que o material não centrossimétrico apresenta o íon positivo deslocado do centro de cargas negativas. Isto faz com que em cada cela unitária se verifique um momento de dipolo elétrico. A polarização é uma propriedade macroscópica dos materiais e não é mais que a soma desses momentos de dipolo elétrico por unidade de volume.

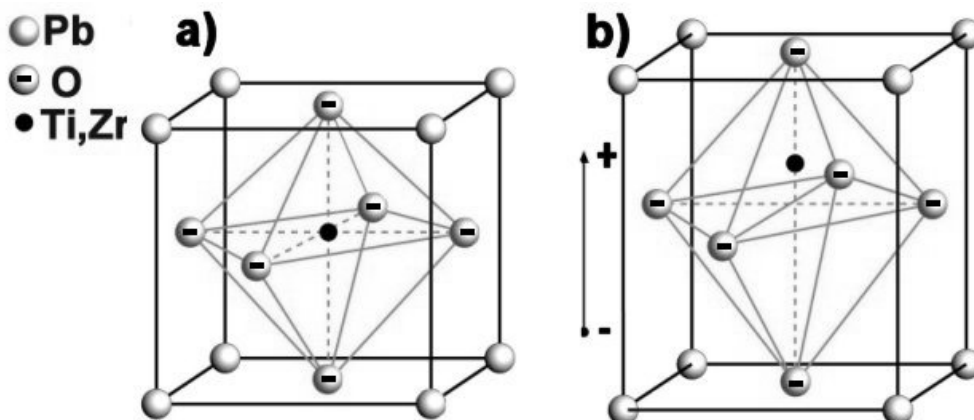


Figura 2. Estrutura Perovskita. a) Material centrossimétrico, b) Material não centrossimétrico.

O fato de um material não ser centrossimétrico, não é suficiente para que ele apresente polarização espontânea, já que se esses dipolos, ao nível da cela unitária, não estão todos orientados na mesma direção, eles podem cancelar-se entre si, fazendo com que a soma total seja zero e, portanto, que não exista polarização espontânea.

Todos os sólidos cristalinos podem classificar-se de acordo a sua simetria em 32 classes cristalinas. Dessas 32 classes, 12 são centrossimétricas e por tanto não apresentam piroeletricidade. As 20 classes restantes (não centrossimétricas) podem apresentar o fenômeno da piezoeletricidade, mas somente 10 classes podem possuir propriedades piroelétricas.

Um cristal tem uma estrutura periódica de celas unitárias em todo o material. Por outro lado, uma cerâmica (ou policristal) está formada por muitos cristais distribuídos de forma aleatória que são chamados de grãos (ver Figura 3). Assim, uma cerâmica nunca poderia apresentar polarização, pois embora suas celas unitárias apresentem momentos de dipolo permanentes, a soma destes no volume da cerâmica é zero.

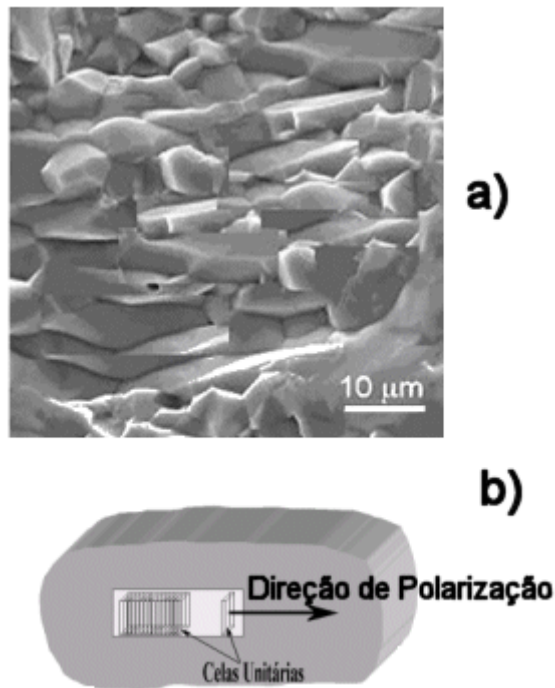


Figura 3. a) Interior de uma cerâmica com os grãos distribuídos de forma aleatória. b) Representação esquemática de um grão.

Como um subconjunto dos materiais que apresentam polarização espontânea (piroelétricos) podem-se encontrar alguns, que além de ter polarização espontânea, esta pode

ser orientada com a aplicação de um campo elétrico externo (ver Figura 4). Aqueles materiais com essas propriedades são chamados de ferroelétricos:

**Materiais Ferroelétricos:** Materiais que possuem polarização espontânea e que quando submetidos a um campo elétrico externo se polarizam na direção do campo elétrico externo. Quando o campo elétrico é retirado, eles ficam polarizados nessa direção (polarização remanescente).

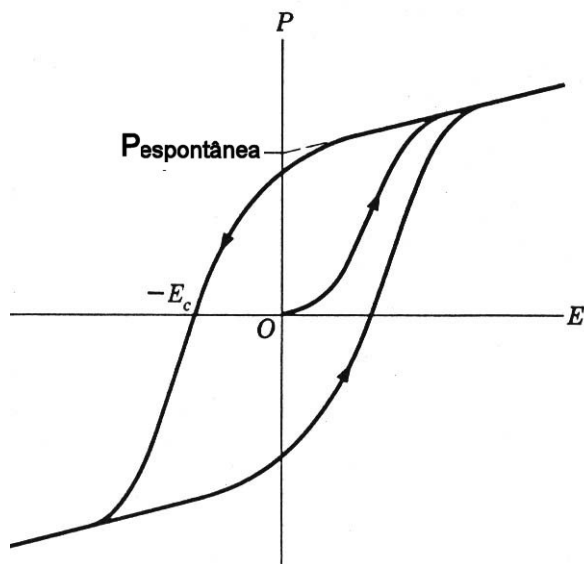


Figura 4. Ciclo de Histereses (P vs E) de um material ferroelétrico.

Sendo assim, se temos uma cerâmica ferroelétrica e a colocamos em um campo elétrico externo, por um tempo determinado, ao retirar o campo elétrico haverá uma polarização espontânea na direção de aplicação do campo. As cerâmicas submetidas a esse procedimento são chamadas de cerâmicas ferroelétricas polarizadas e apresentam piroeletricidade.

Resumindo, de todos os materiais cristalinos que existem, somente os não centrossimétricos apresentam piezoeletricidade. Como um subconjunto dos piezoeletricos encontram-se os piroelétricos, que são aqueles que além de serem não centrossimétricos, apresentam polarização na ausência de um campo elétrico externo (polarização espontânea). Alguns dos piroelétricos são também ferroelétricos por terem a habilidade de mudar a direção da polarização espontânea na direção de um campo elétrico externo. Uma cerâmica ferroelétrica não polarizada tem uma polarização espontânea igual a zero. Depois de polarizada a polarização espontânea é não nula em alguma direção e portanto ela apresentará o efeito piroelétrico.

A polarização espontânea depende da temperatura. Existe uma temperatura específica para cada material, chamada de temperatura de transição ou temperatura de Curie, onde o material

experimenta uma mudança de simetria, passando de não centrossimétrico a centrossimétrico e, portanto, tornando-se um material paraelétrico e sem polarização espontânea. Esta transição pode ser de dois tipos, dependendo do material:

1<sup>ra</sup> ordem: A polarização mantém um valor quase constante com o aumento da temperatura até chegar à temperatura de transição, onde cai abruptamente a zero (ver Figura 5)

2<sup>da</sup> ordem: A polarização vai caindo aos poucos com o incremento da temperatura até se fazer zero na temperatura de transição (ver Figura 5).

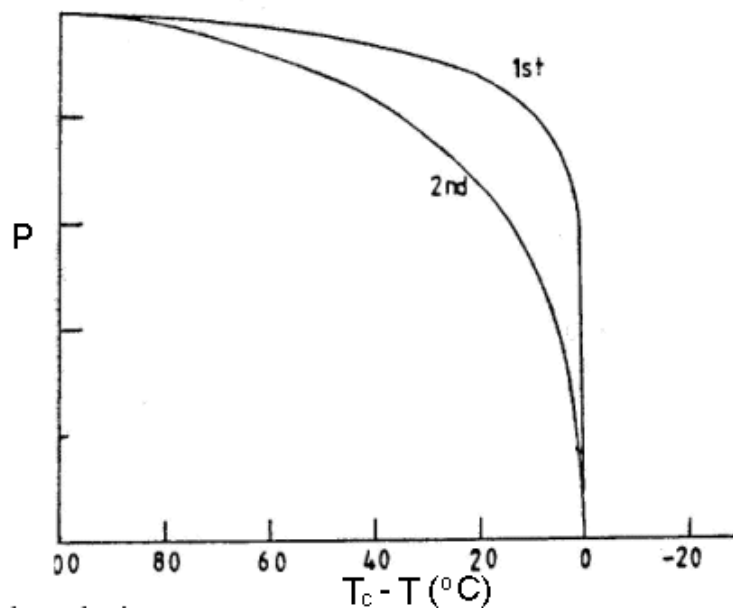


Figura 5. Transições de Fase de primeira e segunda ordem.

O efeito piroelétrico pode ser descrito através de um coeficiente (p-coeficiente piroelétrico) e não é mais que a taxa de mudança da polarização com a mudança de temperatura:

$$dP = p dT \text{ ou } p = \frac{dP}{dT}$$

Retomando a Figura 5, pode-se observar que nos materiais com transição de fase de 1<sup>ra</sup> ordem, a taxa de mudança de polarização com a temperatura é praticamente zero até a temperatura de transição, onde se faz infinita. Estes materiais apresentam altos coeficientes piroelétricos, mas somente em uma única temperatura. Por isso não é conveniente utilizar estes materiais em aplicações piroelétricas. Por outro lado, os materiais com transição de fase de 2<sup>da</sup> ordem apresentam uma taxa de mudança de polarização com a temperatura não nula

(coeficiente piroelétrico) em uma faixa de temperaturas mais larga e é por isso que freqüentemente são utilizados como sensores de diferentes tipos.

Acima foi mencionado que a piroeletricidade, em essência, é a propriedade de certos materiais de gerar uma corrente elétrica por uma mudança de temperatura é até agora somente foi mencionado a mudança de polarização com a temperatura. Sendo assim, vejamos como a mudança de polarização de um material pode gerar uma corrente elétrica. Suponhamos um capacitor plano paralelo com o piroelétrico ocupando o espaço entre as placas como representado na Figura 6a. A polarização espontânea que apresenta o piroelétrico provoca uma acumulação de cargas elétricas nas placas do capacitor como pode ser observado na Figura 6b. Desta forma, se a temperatura do material é incrementada até uma temperatura próxima à de transição, na faixa onde ele começa a despolarizar-se, a diminuição da polarização causará que algumas cargas das placas do capacitor, que anteriormente estavam ligadas, fiquem livres. Assim, curto-circuitando as placas do capacitor poderá observar-se uma corrente circulando pelo fio (Figura 6c). Esta corrente é chamada de corrente piroelétrica e pode ser amplamente explorada na área de sensores e equipamentos de imagens térmicas.

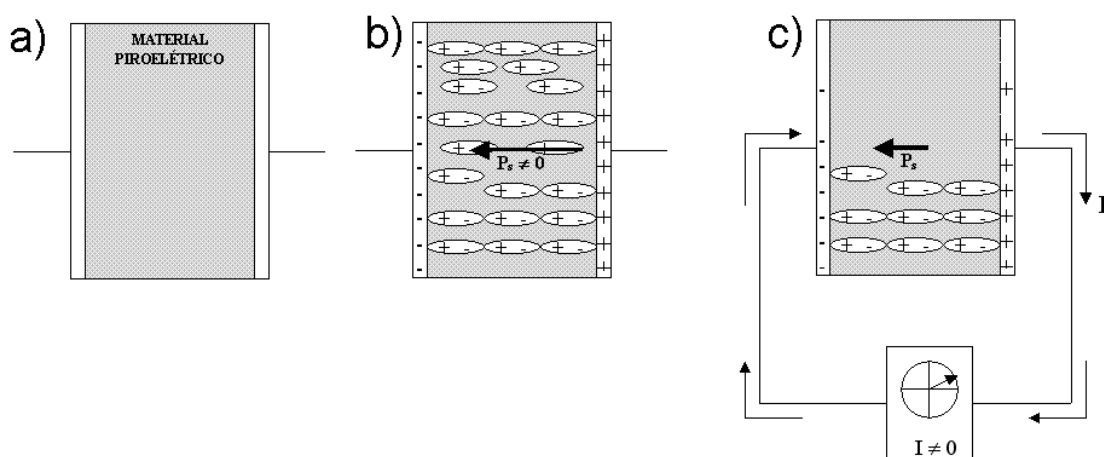


Figura 6. Representação da aparição de uma corrente devido à despolarização do material piroelétrico (corrente piroelétrica).

### 3.2. EFEITO PIROELÉTRICO PRIMÁRIO E SECUNDÁRIO

Existem dois tipos de efeitos piroelétricos. O efeito piroelétrico primário é causado pela mudança da polarização do material com a variação da temperatura e foi descrito anteriormente. Por outro lado, foi comentado anteriormente que todos os piroelétricos são piezoelétricos. Os piezoelétricos têm a propriedade de se deformar ao serem submetidos a um



campo elétrico externo, mas também têm a propriedade inversa, ou seja, gerar um campo elétrico ao serem deformados. Desta maneira, ao aumentar a temperatura de um material piroelétrico, este pode-se deformar por dilatação térmica e essa deformação pode gerar um campo elétrico em duas superfícies opostas do material. Assim se depositamos eletrodos nessas superfícies e as curto-circuitamos aparecerá uma corrente elétrica através do fio. Este outro efeito, que se deve às propriedades piezoelétricas dos materiais piroelétricos, é chamado de efeito piroelétrico secundário.

Tudo o descrito acima é válido para materiais piroelétricos em forma de cristais ou de cerâmicas ferroelétricas polarizadas. Mas quando se trabalha com cerâmicas ferroelétricas polarizadas deve-se tomar cuidado em um ponto específico. Como comentado anteriormente, as cerâmicas ferroelétricas precisam ser submetidas a um campo elétrico externo para ficar polarizadas ao retirar o campo. Se depois de polarizadas, a temperatura destas chega a ser maior que sua temperatura de transição, elas se despolarizam como qualquer outro piroelétrico, mas com a diferença de que se a temperatura é diminuída novamente abaixo da temperatura de transição, as cerâmicas ficarão despolarizadas e será necessário um novo processo de polarização.

### **3.3. ALGUMAS APLICAÇÕES DOS MATERIAIS PIROELÉTRICOS.**

O sucesso de detectores infravermelho que usam detectores piroelétricos é devido a simplicidade dos dispositivos que resultam, particularmente pelo desenvolvimento de circuitos integrados com alta impedância de entrada, que permite o processamento de sinais pequenos em equipamento de pequeno volume.

#### **3.3.1. Detectores de um elemento.**

Os detectores de um elemento têm a desvantagem que qualquer variação na temperatura em sua vizinhança, poderá criar uma corrente de saída, além disso, levando em consideração que estes materiais são piezoelétricos, alguma vibração ao seu redor também poderia atrapalhar.

Para minimizar estes efeitos colocam-se dois eletrodos em uma das faces do material e na outra somente um, de maneira que fiquem dois capacitores ligados em série. As partes do material piroelétrico, correspondentes a cada um dos capacitores, são polarizadas em sentido contrário, como é mostrado na Figura 7.

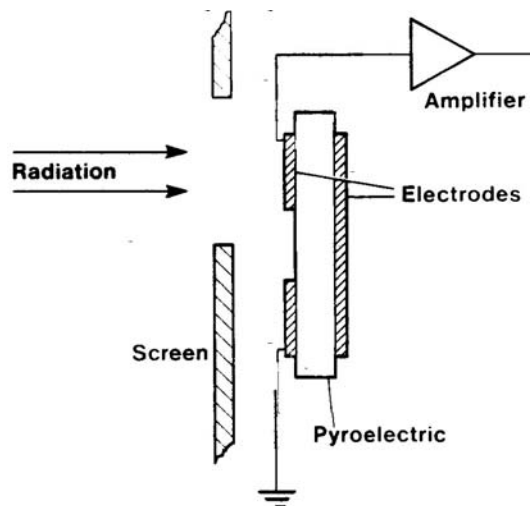


FIGURE 12 Compensated detector.

Figura 7. Esquema do detector de um elemento.

Somente um dos eletrodos será exposto a radiação que se quer detectar, mas os dois estarão expostos as interferências térmicas e acústicas de seu ambiente, por este motivo, os sinais correspondentes a cada um dos elementos irão se cancelar e não se obtém nenhum sinal de saída a partir das fontes de interferência.

Usando o fato de que um homem em movimento é uma fonte de radiação que varia no tempo, pode-se usar detectores de um elemento para a fabricação de alarmes de presença.

O comprimento de onda  $\lambda_m$  da radiação emitida com máxima potência por um corpo negro a uma temperatura T (K), está dado por:

$$\lambda_m = \frac{2944}{T} \mu m$$

Então se o corpo se encontra a 310K, emitirá com potência máxima em um comprimento de onda de  $9.5\mu m$ , e os materiais de PZ modificados, irão absorver fortemente essa radiação.

Na Figura 8, pode-se observar o princípio de um alarme de presença. O detector é colocado no foco de um sistema de espelhos parabólicos que aumentarão a variação da potência incidente, enquanto a fonte vai-se movimentando de uma zona coberta por um espelho a outra.

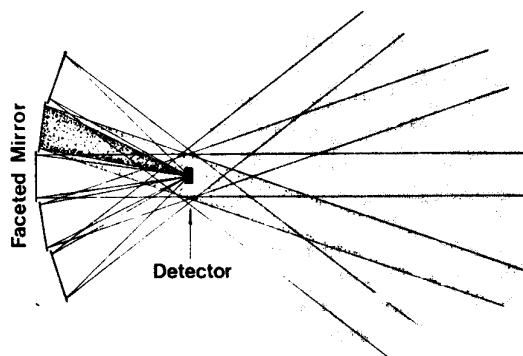


FIGURE 13 Simple intruder alarm.

Figura 8. Esquema de um alarme de presença.

Pode ser usado um filtro de ondas para absorver a radiação com comprimento de onda menor que  $6-7\mu\text{m}$ , desta maneira é possível apagar o efeito que poderia causar a luz no detector. Este tipo de alarme de presença pode detectar um homem a 100 m de distância do detector.

Os dispositivos piroelétricos podem ser usados como detectores de fogo, neste caso são ligados a filtros de ondas que respondem somente à faixa de frequência entre 5-40Hz, que cobre a região de frequências das chamas.

Gases com fortes faixas de absorção no infravermelho podem ser detectados colocando um filtro de onda apropriado frente ao elemento piroelétrico, fazendo passar um feixe de radiação aproximadamente de 30Hz através da atmosfera a ser estudada e comparando com outro detector de referência livre do gás. O dióxido de carbono que tem uma faixa de absorção para  $4.3\mu\text{m}$  é monitorado desta forma.

### 3.3.2. Dispositivos térmicos para imagens.

Uma das formas de dispositivos térmicos para imagens, é o vidicon, mostrado na Figura 9. O elemento piroelétrico é uma placa de um material piroelétrico adequado, localizado próximo a um dos extremos de um tubo vazio, que tem um injetor de elétrons no outro extremo. A radiação é focalizada usando uma lente de germânio em uma das faces da placa, que é coberta por um eletrodo transparente, a outra face é barrida por um feixe de elétrons. Uma grelha perto da superfície da placa é ligada a um potencial positivo suficiente para atrair uma parte dos elétrons do feixe.

A radiação incidente na superfície oposta ao feixe de elétrons produz uma carga na face exposta ao feixe e altera o potencial nesta face. O feixe de elétrons então, deposita suficiente carga para restabelecer o potencial anterior.

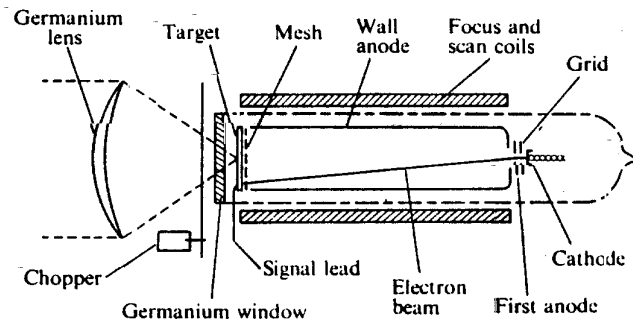


Figura 9. Esquema do vidicon.

Um sinal de vídeo é gerado no circuito ligado ao eletrodo do frente por acoplamento capacitivo. O sinal de vídeo é amplificado e observado através de um monitor de televisão convencional.

Para obter boa resolução espacial, é preciso materiais com baixa condutividade térmica, devido à difusão térmica lateral na placa reduzir a resolução. Esta dificuldade pode ser superada mediante o uso de placas reticuladas como a mostrada na Figura 10.

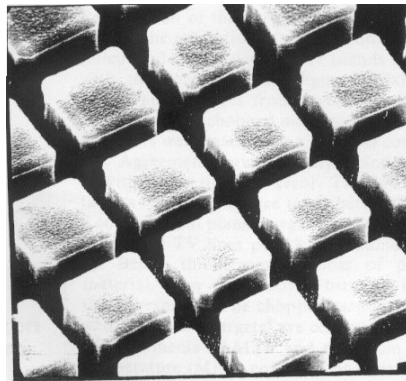


FIGURE 1 Scanning electron micrograph of a reticulated target structure. Islands of DTGS are  $19\ \mu\text{m}$  wide on a  $25\ \mu\text{m}$  pitch, and the etch depth is  $16\ \mu\text{m}$ .

Figura 10. Micrografia de um alvo piroelétrico reticulado para ser usado em vidicon.

Imagens obtidas em uma noite escura usando placas reticuladas em um equipamento de vidicon podem ser observadas na Figura 11.

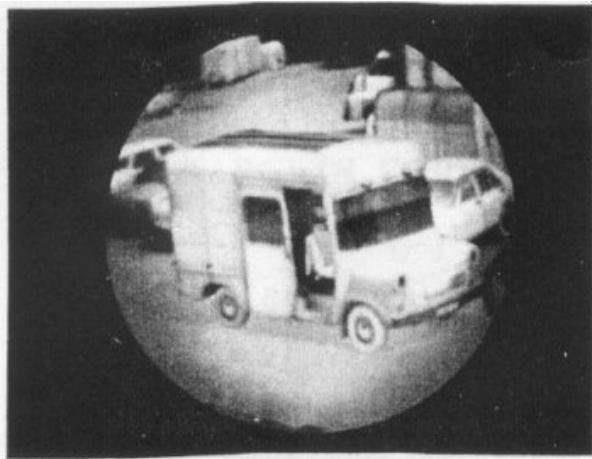


FIGURE 8 Thermal scene viewed by a square reticulated pyroelectric vidicon in chopped mode (British Crown Copyright).



FIGURE 9 Scene from a pyroelectric vidicon with a square reticulated target (British Crown Copyright).

Figura 11. Imagens obtidas em uma noite escura, usando vidicon com uma placa piroelétrica reticulada.

Existe uma técnica alternativa para a obtenção de imagens a partir de radiação infravermelha evitando o uso do injetor de elétrons. Nesta técnica a superfície atrás da placa piroelétrica, é coberta por uma grelha de um material foto-emissivo, que é iluminado usando uma lâmpada. Os fotoelétrons emitidos da grelha são projetados em uma tela fosfórica. Quando a radiação infravermelha é absorvida na parte da frente da placa piroelétrica, se produz um campo na face oposta que modula a eficiência de foto-emissões na grelha e o brilho obtido na tela fosfórica. Desta forma é possível obter uma imagem a partir da radiação incidente.

#### 4. EFEITO ELETROESTRITIVO

O conhecimento do efeito eletroestritivo é fundamental quando se deseja estudar materiais piezoelétricos.

Quando um campo elétrico é aplicado a um material dielétrico, este causa uma deformação proporcional ao quadrado da intensidade do campo elétrico. Esse efeito é chamado de efeito eletroestritivo. A eletroestrição é um efeito quadrático e a deformação eletroestritiva não está relacionada ao sinal do campo elétrico aplicado. De fato, a eletroestrição é resultado da polarização induzida durante a aplicação do campo. A deformação eletroestritiva é proporcional ao quadrado de tal polarização.

Segundo o comentado acima, pode-se diferenciar eletroestritivo e o efeito piezoelétrico através de 3 fatores fundamentais:

*Efeito eletroestrutivo:*

Deformação proporcional ao quadrado da polarização (quadrado do campo elétrico externo).

Seja o campo elétrico positivo ou negativo, a deformação eletroestrutiva sempre será na mesma direção.

Pode ser observado em todos os materiais dielétricos.

*Efeito Piezoelétrico:*

Deformação linear com a polarização (linear ao campo elétrico externo).

A deformação do material (estiramento ou compressão) depende do sinal do campo elétrico externo e do coeficiente piezoelétrico.

Somente pode observar-se em materiais dielétricos com certas características de simetria (não centrossimétricos).

O conhecimento dessas diferenças é fundamental se queremos caracterizar um piezoelétrico por método estático. Por exemplo, quando se quer utilizar um piezoelétrico como atuador é comum ser caracterizado por métodos estáticos, ou seja, aplicando um campo elétrico em uma direção específica do material e medindo a deformação nas diferentes direções. Nesse tipo de caracterização podem estar superpostos ambos efeitos (piezoelétrico e eletroestrutivo) o qual provocaria um erro no cálculo dos coeficientes piezoelétricos. Uma forma de validar essa dificuldade é aumentar a temperatura do material por encima da temperatura de transição de maneira a eliminar a polarização espontânea e deixar o material como um dielétrico comum (centrossimétrico). Nessas condições se aplica um campo elétrico externo e se mede a deformação para conhecer a componente eletroestrutiva. Mais tarde, em temperaturas inferiores à temperatura de transição se repete a mesma operação e se subtrai a componente eletroestrutiva, deixando “limpa” a componente piezoelétrica para o cálculo dos coeficientes. Existem técnicas ópticas que permitem medir deformação até  $10^{-2}$  Å.

## **5. PROPRIEDADES ÓPTICAS (EFEITO ELETRO-ÓPTICO)**

Os materiais piezoelétricos transparentes (cristais ou cerâmicas transparentes) apresentam propriedades que podem ser extensamente aplicadas. De acordo com a simetria, os materiais podem ser classificados em opticamente isotrópicos ou opticamente anisotrópicos. Um exemplo do primeiro tipo são as cerâmicas ferroelétricas não polarizadas. Na faixa visível do

espectro eletromagnético, a permissividade elétrica de um médio  $\epsilon_r$  ( $\epsilon_r = \epsilon/\epsilon_0$ ,  $\epsilon_0$ -permissividade elétrica do vácuo) é igual a  $n^2$ , onde  $n$  é o índice de refração óptico. Considerando um médio anisotrópico, onde os 3 eixos principais do cristal coincidem com um sistema coordenado XYZ, se tem:

$$\epsilon_x / \epsilon_0 = n_1^2, \quad \epsilon_y / \epsilon_0 = n_2^2, \quad \epsilon_z / \epsilon_0 = n_3^2$$

As propriedades ópticas de uma substância podem ser afetadas por uma tensão mecânica externa devido ao efeito de foto-elasticidade, o qual é comumente chamado de efeito elasto-óptico ou piezo-óptico e pode ocorrer em todos os cristais, incluindo piezoeletricos e não piezoeletricos. Por outro lado, em cristais que não pertencem a grupos de simetria centrossimétricos (piezoeletricos), os índices de refração são afetados por campos elétricos externos. Isto é chamado de efeito eletro-óptico.

A permissividade dielétrica de um material exposto a uma radiação na faixa do visível, depende da distribuição das cargas elétricas no cristal. A ação do campo elétrico externo resulta em uma redistribuição dessas cargas (com o aparecimento de uma polarização) e em uma leve deformação da rede iônica. Este resultado é refletido em uma mudança na permissividade elétrica e, portanto, nos índices de refração.

Existem 2 tipos de efeitos eletro-ópticos: linear e quadrático. O último pode ser observado em médios opticamente isotrópicos tais como vidros, líquidos e cerâmicas ferroelétricas não polarizadas.

$$\frac{1}{n^2} \propto E \rightarrow \text{Efeito eletro-óptico linear.}$$

$$\frac{1}{n^2} \propto E^2 \rightarrow \text{Efeito eletro-óptico quadrático.}$$

A seguir, algumas aplicações do efeito eletro-óptico:

Guias de onda ópticas integradas.

Defletores de feixes de luz.

Multiplicadores de frequência óptica

Hologramas

Lentes de foco sintonizável

Displays

Outros

## 6. FABRICAÇÃO DE CERÂMICAS PIEZOELÉTRICAS

O primeiro passo na fabricação de uma cerâmica piezoelétrica é a escolha da composição desejada (incluindo dopantes) em dependência da aplicação que será dada a esta cerâmica. Mais para frente, neste curso, serão apresentados critérios detalhados dos principais tipos de cerâmicas piezoelétricas e suas respectivas aplicações. Por isso, nesta seção, será escolhido a modo de exemplo uma composição amplamente utilizada em cerâmicas piezoelétricas para diferentes aplicações:  $\text{PbZr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3 + 1\% \text{ wt Nb}_2\text{O}_5$  ou comercialmente chamado PZT soft.

Uma vez escolhida a estequiometria desejada deve-se pesquisar pelos precursores, que misturados nas proporções adequadas e reagidos, resultam na composição final. É importante ressaltar que os precursores, utilizados na fabricação de cerâmicas piezoelétricas, são óxidos (ou sais) comuns que podem ser encontrados facilmente na natureza (ver Figura 12), mas eles devem estar processados e com purezas superiores a 99%. Em nosso exemplo, os precursores necessários são  $\text{PbO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Agora vejamos em que proporções devem-se misturar estes óxidos para obter a composição final desejada. Inicialmente devemos calcular a massa molar de cada um de nossos reagentes e do composto final:

$$\begin{aligned}\mu(\text{PbO}) &= \mu(\text{Pb}) + \mu(\text{O}) = 207,2 \text{ g/mol} + 16 \text{ g/mol} = 223,2 \text{ g/mol} \\ \mu(\text{ZrO}_2) &= \mu(\text{Zr}) + 2\mu(\text{O}) = 91,22 \text{ g/mol} + 32 \text{ g/mol} = 123,22 \text{ g/mol} \\ \mu(\text{TiO}_2) &= \mu(\text{Ti}) + 2\mu(\text{O}) = 47,90 \text{ g/mol} + 32 \text{ g/mol} = 79,9 \text{ g/mol} \\ \mu(\text{PbZr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3) &= \mu(\text{Pb}) + 0,52\mu(\text{Zr}) + 0,48\mu(\text{Ti}) + 3\mu(\text{O}) = \\ &= (207,2 + 47,43 + 22,99 + 48) \text{ g/mol} = 325,62 \text{ g/mol}\end{aligned}$$

Agora, por simples regra de 3 pode-se calcular a quantidade que devemos misturar de cada um dos reagentes para obter no final, por exemplo, 100g de  $\text{PbZr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$ . Vejamos:

$$\begin{aligned}\text{PbO} &\rightarrow \frac{m(\text{PbO})}{\mu(\text{PbO})} = \frac{100 \text{ g}}{\mu(\text{PbZr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3)} \rightarrow m(\text{PbO}) = 68,5461 \text{ g} \\ \text{ZrO}_2 &\rightarrow \frac{m(\text{ZrO}_2)}{\mu(\text{ZrO}_2)} = \frac{0,52 \times 100 \text{ g}}{\mu(\text{PbZr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3)} \rightarrow m(\text{ZrO}_2) = 19,6776 \text{ g} \\ \text{TiO}_2 &\rightarrow \frac{m(\text{TiO}_2)}{\mu(\text{TiO}_2)} = \frac{0,48 \times 100 \text{ g}}{\mu(\text{PbZr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3)} \rightarrow m(\text{TiO}_2) = 11,7781 \text{ g}\end{aligned}$$



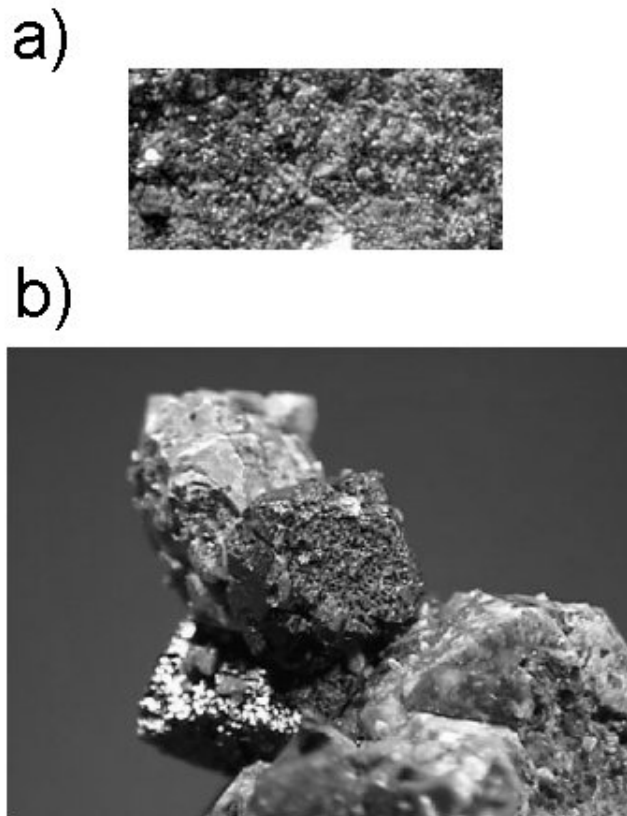


Figura 12. Minerais de onde se extraem os precursores de algumas cerâmicas piezoelétricas.  
a) Litharge – óxido de chumbo, b) brookite – óxido de titânio.

Depois de calculadas as quantidades de cada reagente deve-se adicionar o dopante (se for necessário), que em nosso caso é  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . O dopante geralmente é adicionado como percentagem em peso. Nesse caso, basta com adicionar 1g de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  por cada 100g de :  $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ , para obter 1% em peso (wt). Uma vez bem misturados os reagentes, estes devem ser colocados em um forno para a que ocorra a reação (em estado sólido) necessária para a formação do composto final. Este estágio é chamado de calcinação. A temperatura de calcinação varia de um material para outro e geralmente é determinada pela realização de vários testes em diferentes temperaturas e verificando se ocorreu (ou não) a reação.

Depois de obtido o composto desejado deve-se proceder à conformação da cerâmica. Para isso, inicialmente os pós cerâmicos devem ser colocados em moldes com formas que dependem da forma final com que se deseja obter a cerâmica (discos, cilindros, barras, etc) e submetidos a uma pressão para compactá-los nessa forma. Depois da compactação deve-se proceder à queima ou sinterização. Esse processo requer de temperaturas elevadas com valores que variam de uma composição a outra e tem como objetivo a obtenção de um corpo cerâmico com densidade próxima à densidade teórica do material.

Até este ponto foi explicado como pode ser fabricado um corpo cerâmico, mas para utilizar a cerâmica como um piezoelétrico precisa-se de alguns outros passos. Como será visto posteriormente, a frequência característica ou de ressonância de uma cerâmica piezoelétrica depende de suas dimensões, portanto, a superfície da cerâmica deve ser o mais regular possível para evitar ressonâncias espúrias que venham a interferir na aplicação da cerâmica. Para evitar isso, as cerâmicas devem ser adequadamente polidas e em alguns casos a cortes, dependendo das dimensões finais desejadas. Uma vez que os blocos cerâmicos estão devidamente cortados e polidos devem ser polarizados, como foi comentado anteriormente. Para polarizar a cerâmica, esta deve ser convertida em capacitor plano paralelo, sendo a cerâmica o dielétrico no interior do capacitor. Para isso, devem ser depositados eletrodos em duas fases opostas, dependendo da direção em que se deseja polarizar a cerâmica. Existem várias técnicas para a deposição de eletrodos em materiais, mas a que mais se utiliza comercialmente é a deposição de tinta de prata na superfície da cerâmica. Finalmente, para completar o processo de polarização, o material deve ser submetido a um campo elétrico elevado (da ordem dos kV/mm) para orientar os dipolos e induzir a polarização espontânea depois de retirado o campo elétrico. Depois de realizado esse processo, estamos em presença de uma cerâmica piezoelétrica pronta para ser utilizada em aplicações piezoelétricas. Veja na Figura 13 uma cerâmica comercial de PZT soft com eletrodos de prata.



Figura 13. Cerâmica comercial (ATCP) de PZT-5A (*Soft*) com eletrodos de prata e polarizada.