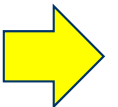


Propriedades dielétricas dos materiais

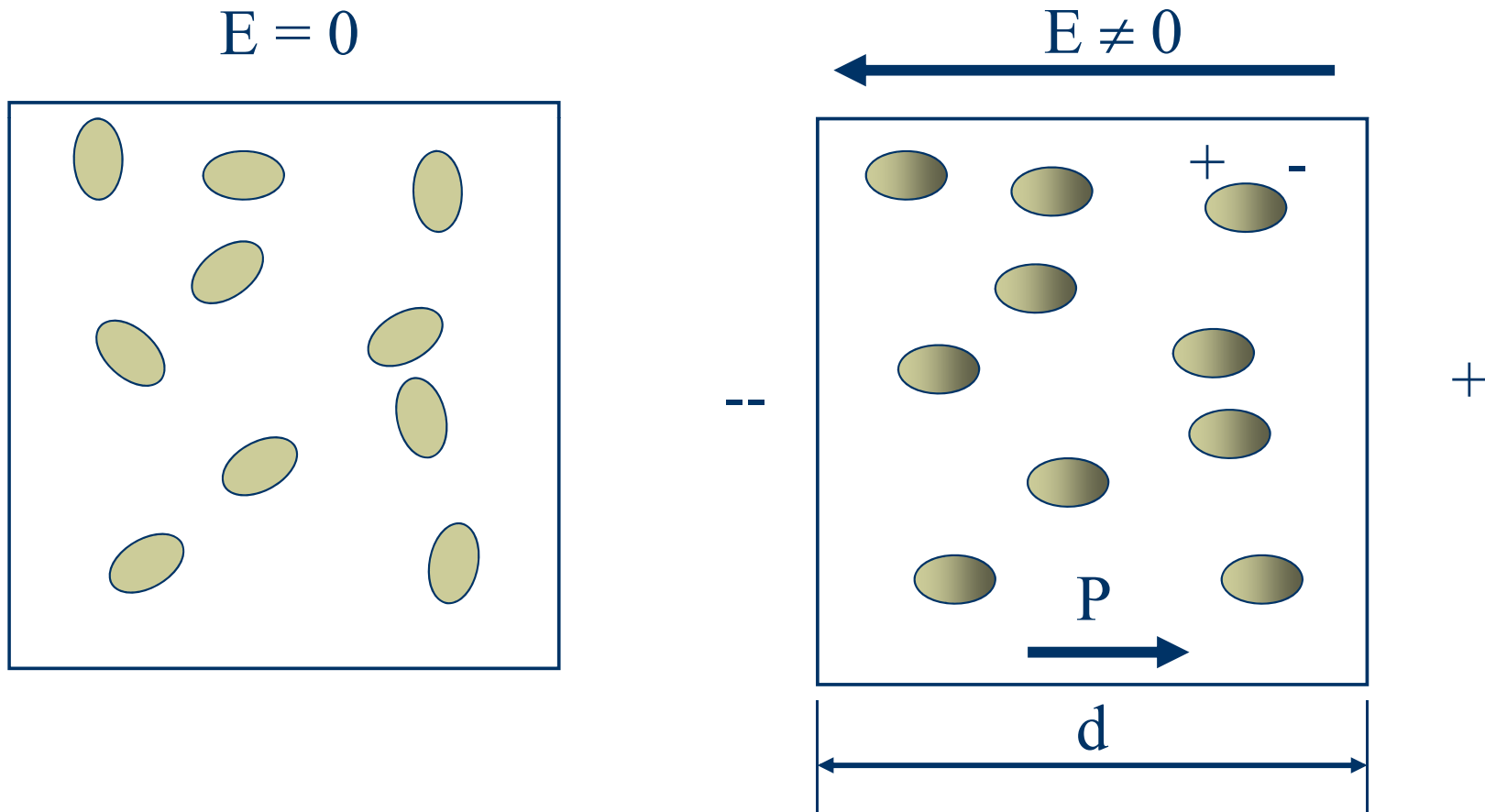


Condutores e isolantes

- ◆ Em PMT2100 → Estrutura de bandas
 - Banda de condução semi-preenchida → condutor
 - Banda de condução vazia e de valência cheia → isolante (ou semicondutor)
- ◆ Definição Alternativa de condutor e isolante: reação a um campo elétrico externo
 - Condutores \Rightarrow as cargas se redistribuem no material de forma a cancelar perfeitamente o campo elétrico no seu interior (blindagem eletrostática)
 - Isolantes \Rightarrow redistribuição das cargas ocorre localmente (em escala nanométrica) e não provoca o cancelamento do campo no interior do material → **polarização elétrica.**



Polarização elétrica



Momento dipolar e polarização

- ◆ Sob a ação de um campo elétrico externo, os momentos dipolares (permanentes ou induzidos) do material tendem a se alinhar contra o sentido do campo, de forma a reduzir sua intensidade no interior do material. Define-se a **Polarização** como:

$$\vec{P} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{p}_i$$

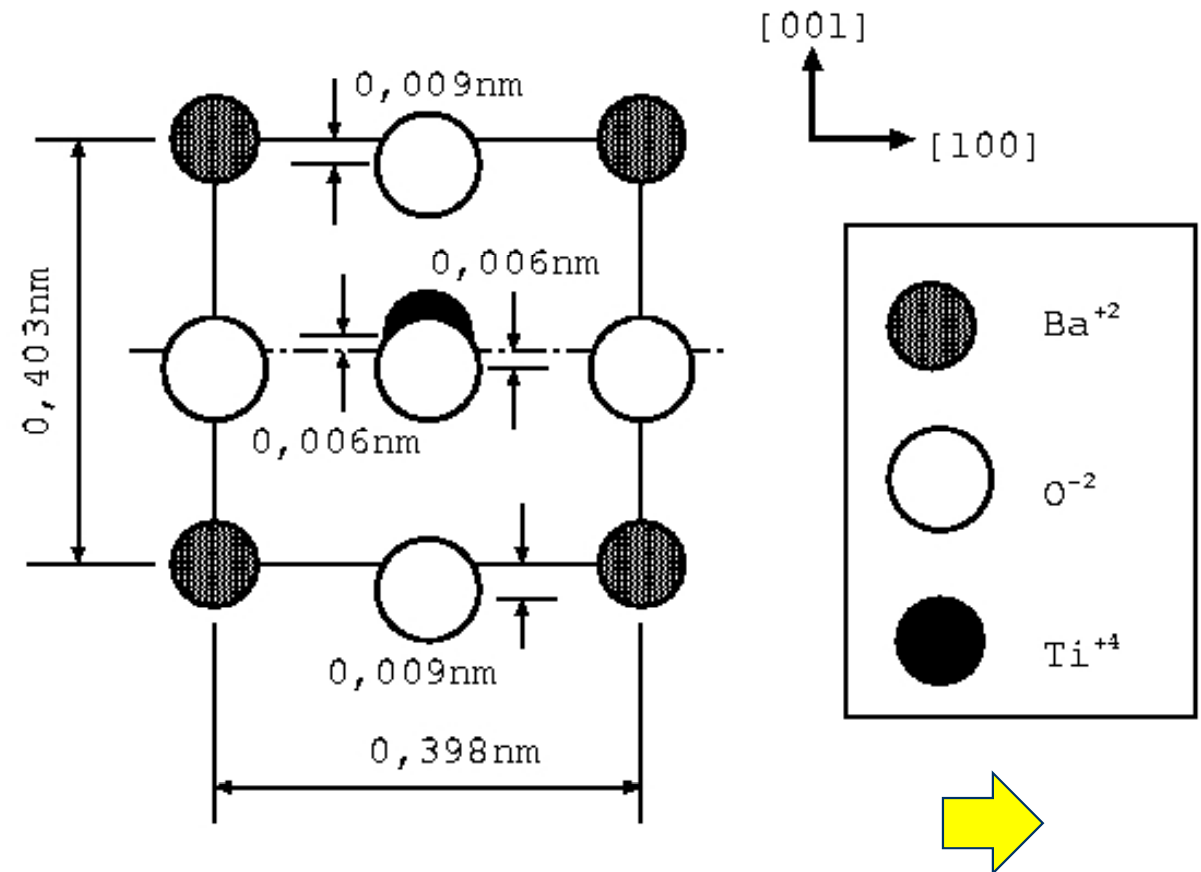
onde a soma é feita sobre todos os dipolos contidos no volume V .

Momento de dipolo

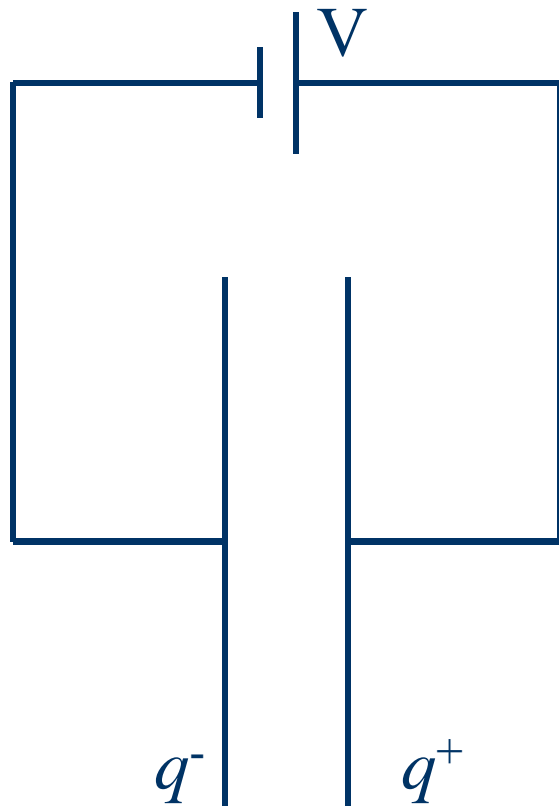
- ◆ $|p| = qd$
- ◆ Momento de dipolo \mathbf{p} é sempre calculado entre cargas iguais.
 - No cálculo do módulo do dipolo entram os valores da carga q e da distância entre as cargas d .

Exercício 1

Calcule a magnitude máxima da polarização espontânea do titanato de bário, assumindo-se que a célula unitária no estado ferroelétrico é correspondente à desenhada na figura (Dado: carga elementar do elétron, $q_e = 1,6 \times 10^{-19}$ C).



Capacitores

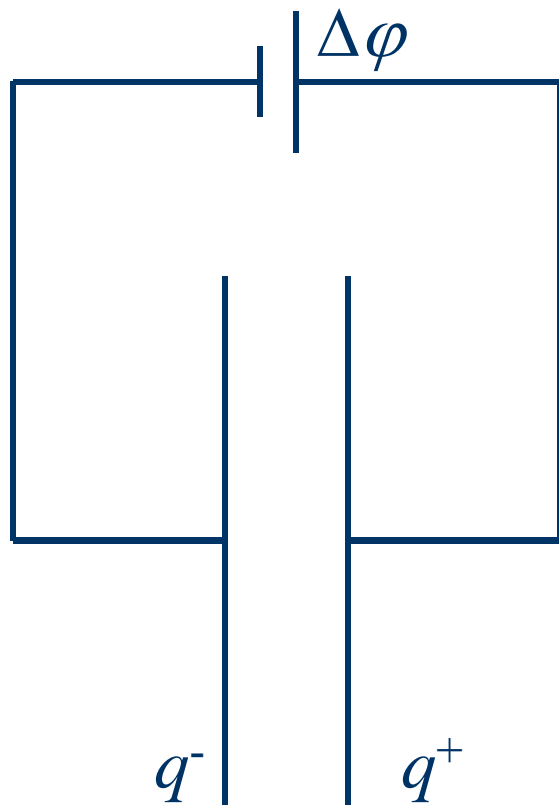


$$C = Q/V$$

C é a capacitância, medida em $C.V^{-1} = \text{Farad (F)}$, V é a voltagem aplicada no capacitor,
 $Q = \text{carga}$

Veremos a capacitância C depende da geometria e da natureza do material.

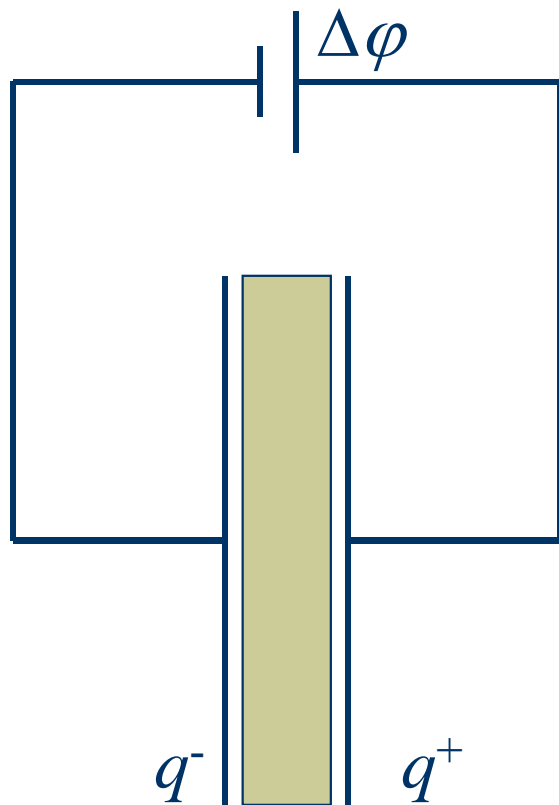
Capacitores de placas paralelas



$$C = \epsilon_0 A/d$$

C é a capacitância, medida em $C.V^{-1} = \text{Farad (F)}$, **A** é a área das placas, **d** = distância entre as placas, **ϵ_0** é definida como a **permissividade do vácuo** e vale $8,85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$

Capacitores de placas paralelas

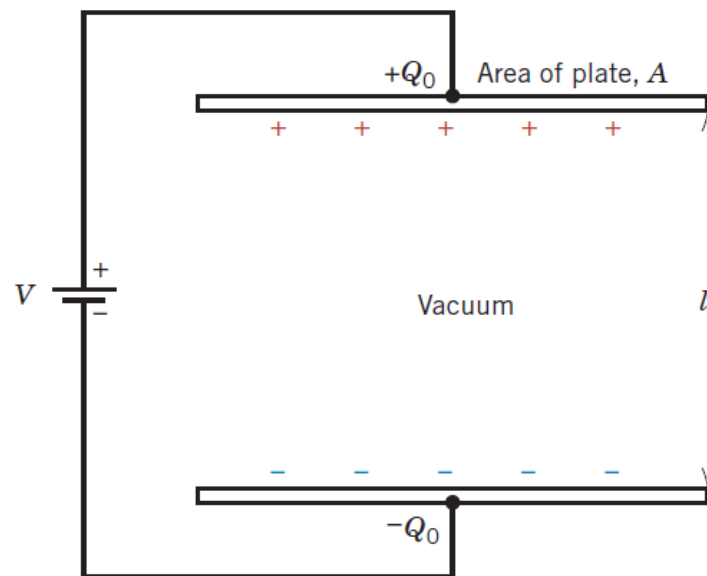


$$C = \varepsilon A/d$$

C é a capacitância, medida em $C.V^{-1} = \text{Farad (F)}$, **A** é a área das placas, **d** = distância entre as placas, **ε_0** é definida como a **permissividade do vácuo** e vale $8,85 \times 10^{-12} \text{ C.V}^{-1}.\text{m}^{-1}$

$\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r$ onde ε_r = permissividade relativa ou constante dielétrica

Capacitores

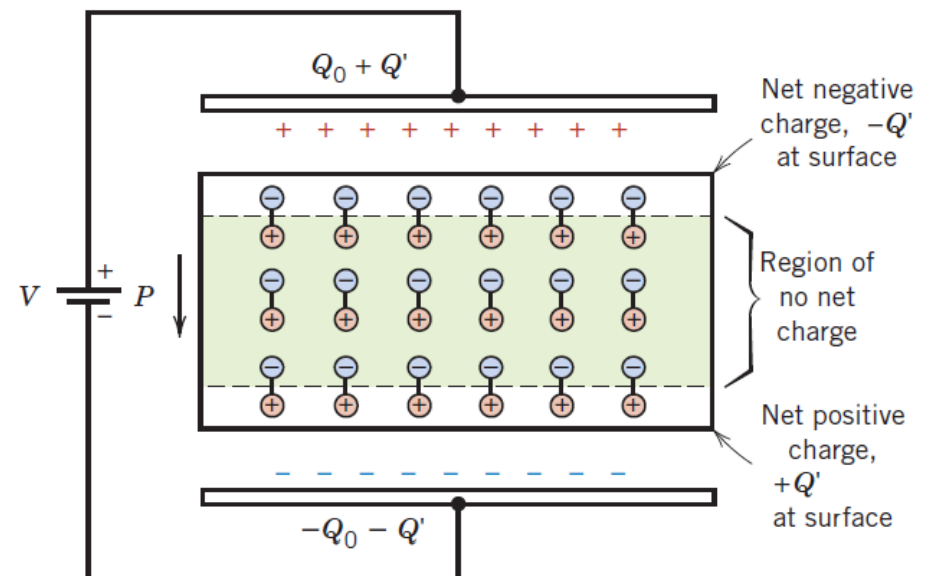


(a)

$$D_0 = \epsilon_0 \cdot E$$

D_0 = quantidade de carga por unidade de área (C/m^2)

E = intensidade do campo ou diferença de voltagem



$$D = \epsilon \cdot E = \epsilon_0 \cdot E + P$$

D_0 = quantidade de carga por unidade de área (C/m^2)

E = intensidade do campo ou diferença de voltagem

P = aumento na densidade de carga acima daquela para o vácuo

Capacitância e dielétricos

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{d}$$

Em resumo, a capacitância de um capacitor é diretamente proporcional à constante dielétrica do isolante ϵ_r e da área das placas A e inversamente proporcional à distância de separação das placas (d = espessura do dielétrico).

ϵ_0 é a **permissividade relativa** do dielétrico
(também chamada de **constante dielétrica**).

$\Rightarrow \epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$ é a permissividade do material.

Capacitância e ciência dos materiais

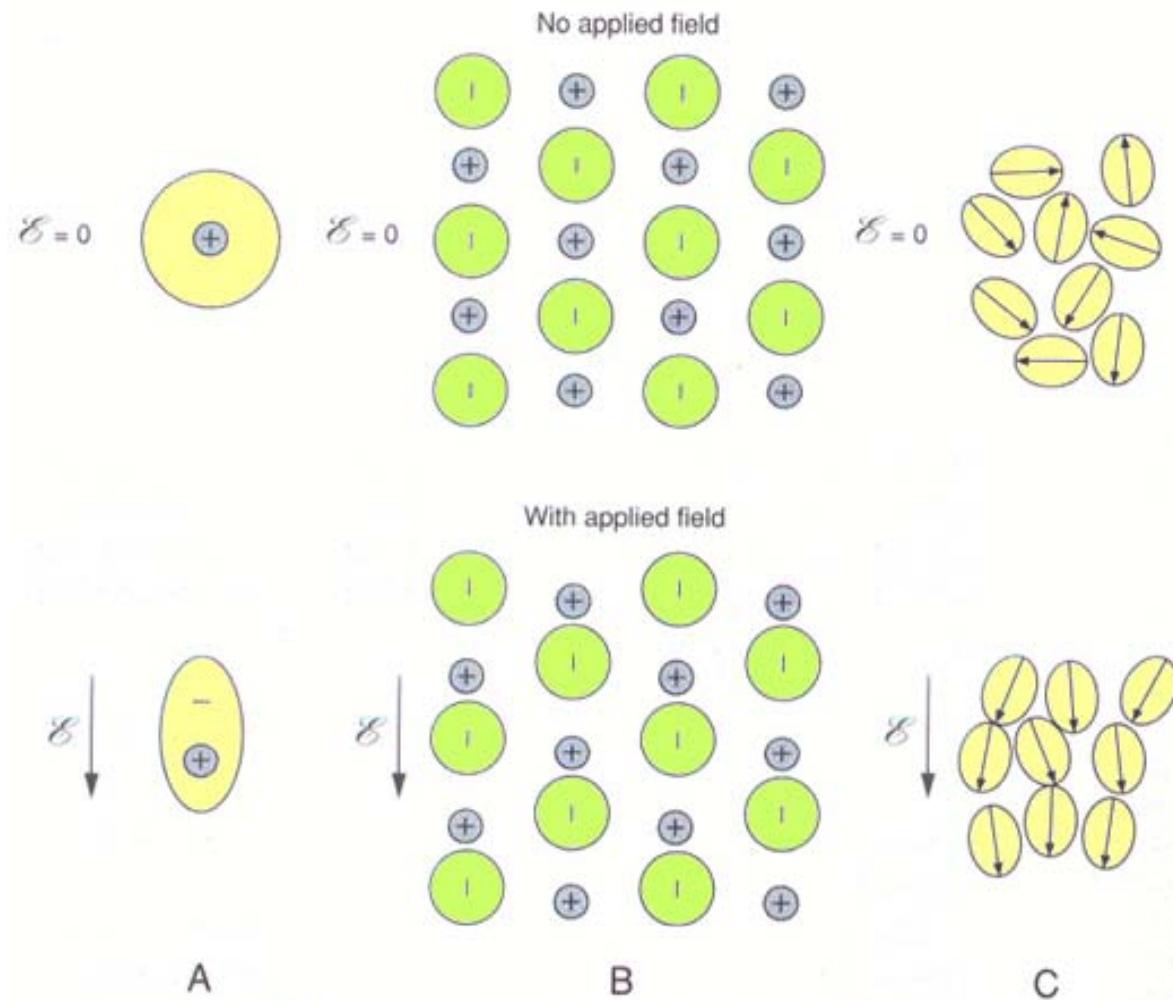
$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{d}$$

- ⇒ O valor de ϵ_r é uma característica de cada material.
- ⇒ O engenheiro controla a capacitância por meio do controle de ϵ_r e da **geometria** (**A** e **d**) do dielétrico.

Valores típicos de ϵ_r

Material	a 60 Hz	a 10^6 Hz
Vidro sódico	7	7
Alumina	6-9	5
TiO ₂	-	20 - 50
Ba(TiO ₃)	-	12 - 5000↑
Nylon 6/6 (PA)	4	3,5
PE	2,3	2,3
PVC (T _g ≈ 0°C)	7	3,4

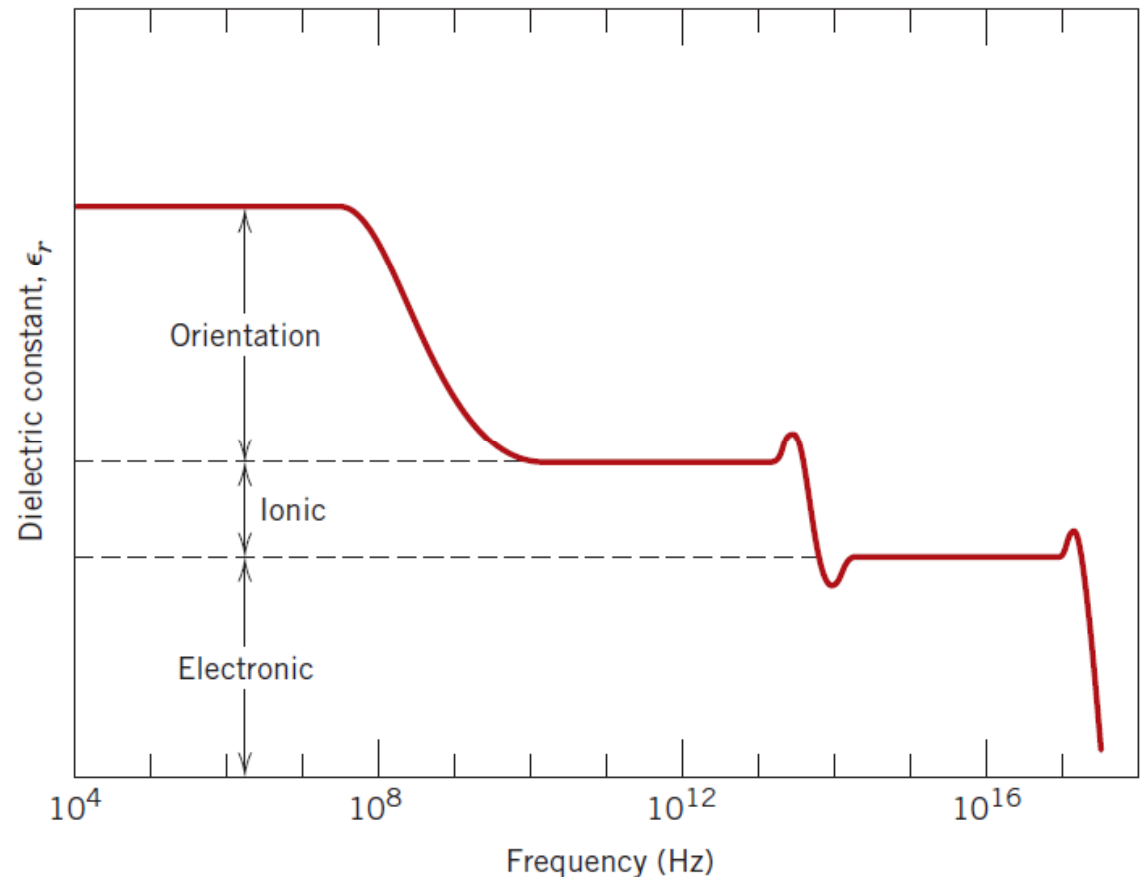
Mecanismos de polarização: o que controla ϵ_r



Schematic depiction of the sources of polarizability. (A) Electronic. (B) Ionic. (C) Orientational.

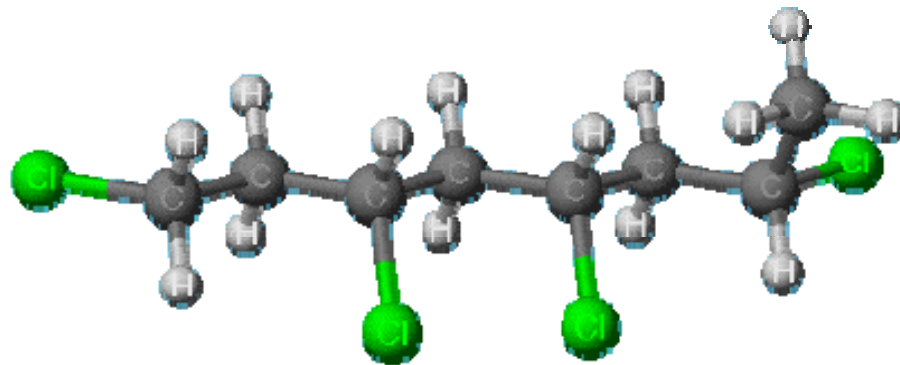
Dependência de ϵ_r com a frequência

A constante dielétrica depende da facilidade com que os dipolos se orientam quando o campo é aplicado \Rightarrow escala de tempo dos processos \Rightarrow dependência com a frequência (ν).



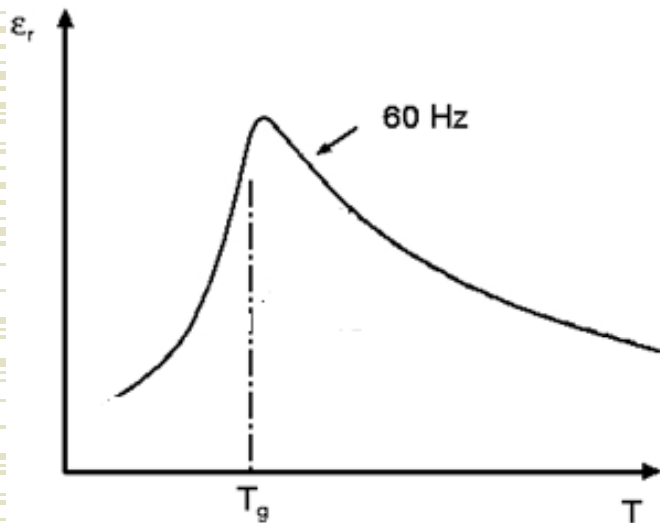
Dielétricos poliméricos

- ◆ Em polímeros a permissividade relativa dependerá da presença de **dipolos permanentes** na cadeia (PVC vs. PE)



Mobilidade da cadeia

- ◆ Em polímeros a permissividade relativa dependerá da **mobilidade da cadeia** (T_g)

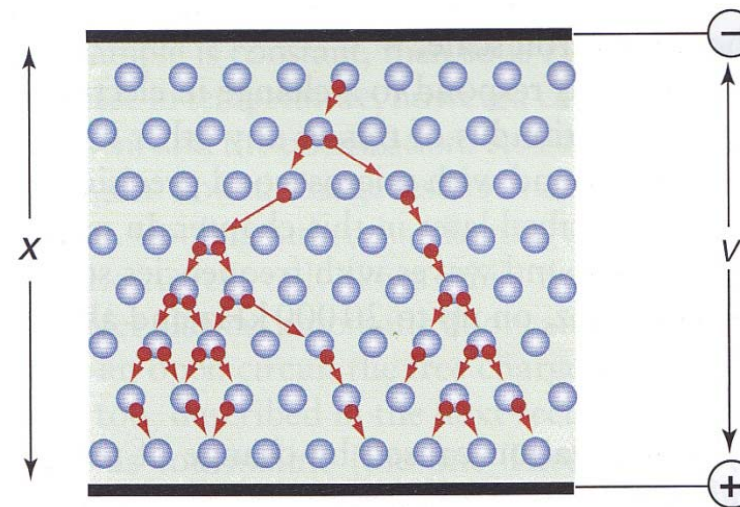


Representação esquemática da variação da permissividade de um polímero com a temperatura na região de T_g

→ **Acima de T_g** : material está no estado borrachoso, estrutura tem alta mobilidade, dipolos alinham-se com o campo elétrico
→ **Abaixo de T_g** : material está no estado vítreo, ou seja, moléculas não tem mobilidade

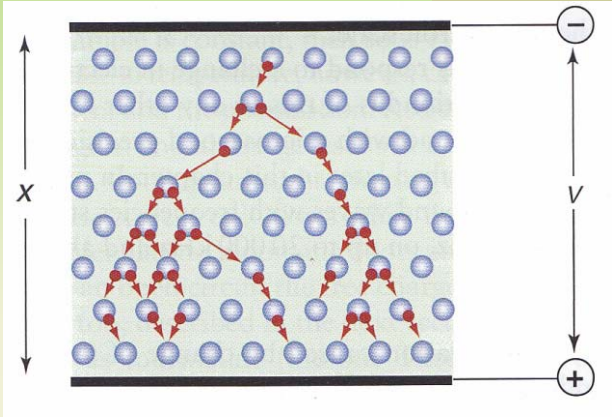
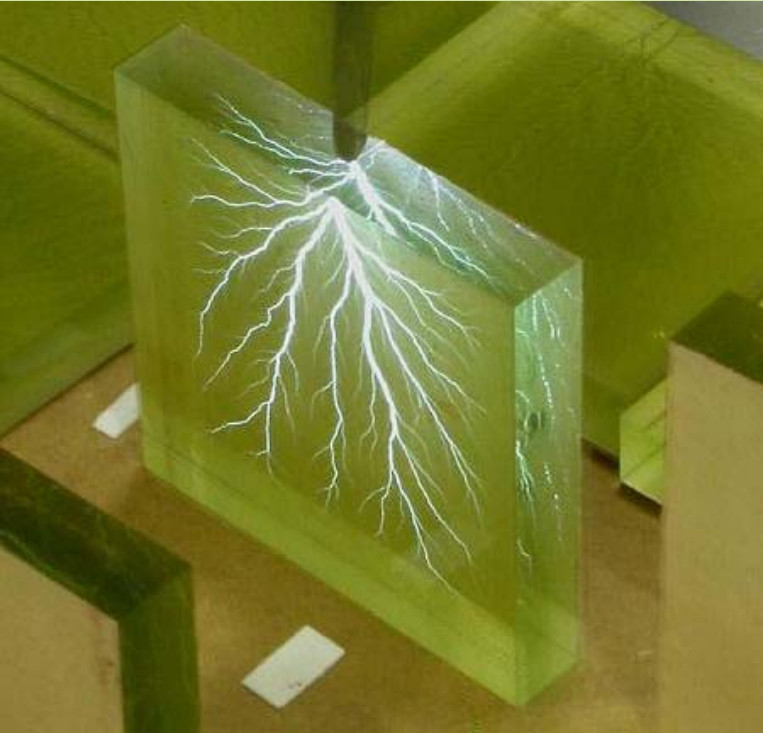
Ruptura do dielétrico

- ◆ Quando altas tensões são aplicadas sobre um dielétrico, elétrons da banda de valência podem subitamente ser promovidos à banda de condução (em fluidos, como o ar, o mecanismo envolve a ionização das moléculas) resultando em elevada corrente elétrica: este processo é denominado de ***ruptura do dielétrico***.
- ◆ A tensão de ruptura varia diretamente com a espessura do dielétrico.
- ◆ Alguns exemplos de resistência dielétrica:
 - Vácuo: 800 kV/m
 - Ar: 800 – 3.000 kV/m
 - Borracha: 18.000 – 28.000 kV/m
 - PTFE: 60.000 kV/m
 - Mica: 200.000 kV/m



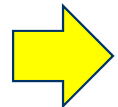
Fonte: Adaptado de
http://www.allaboutcircuits.com/vol_1/chpt_12/8.html
(acesso em 13/04/2006)

Ruptura do dielétrico



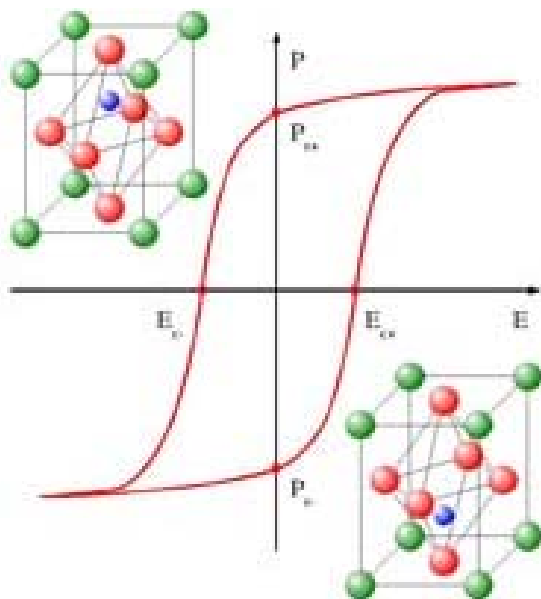
Exercício 2

- ◆ Calcule a máxima diferença de potencial que pode ser aplicada a uma camada de óxido de tântalo de 200 nm de espessura sem que ocorra a ruptura do dielétrico, considerando a rigidez dielétrica deste material como 10^8 V/m.



Materiais ferroelétricos

Alguns materiais cristalinos apresentam dipolos permanentes que se orientam espontaneamente em **domínios** com polarização não nula. Por analogia aos materiais ferromagnéticos estes cristais são chamados de **materiais ferroelétricos**.



A figura ao lado representa o ciclo de histerese do titanato de bário, onde os átomos de **bário**, **titânio** e **oxigênio** são representados por esferas **verde**, **azul** e **vermelhas**, respectivamente. Note que o comportamento é muito similar ao observado em materiais ferromagnéticos (a “física” é a mesma!)

Fonte: <http://www.institut2b.physik.rwth-aachen.de/content.html> (acesso em 17/04/2006)

Materiais ferroelétricos

Alguns materiais cristalinos apresentam dipolos permanentes que se orientam espontaneamente em **domínios** com polarização não nula.

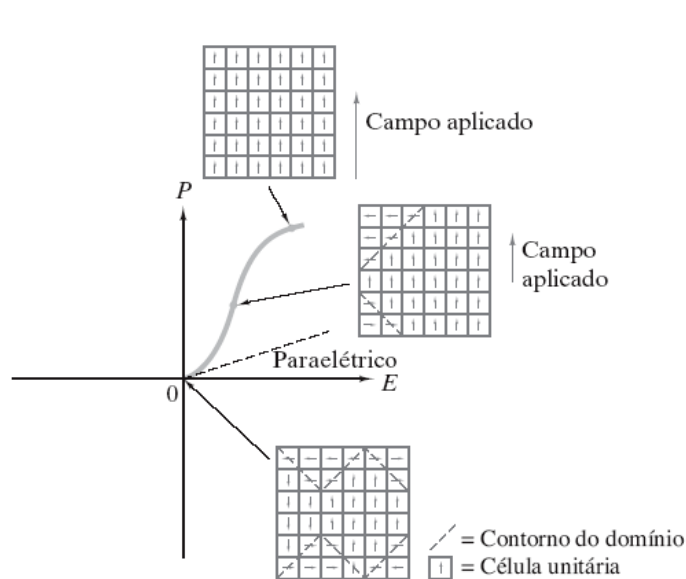


Figura 15.23 Em um gráfico da polarização (P) em função da intensidade do campo elétrico aplicado (E), um material paraelétrico exibe apenas um modesto nível de polarização com campos aplicados. Em contraste, um material ferroelétrico exibe polarização espontânea onde domínios de células unitárias orientadas de modo semelhante crescem sob campos crescentes de orientação semelhante.

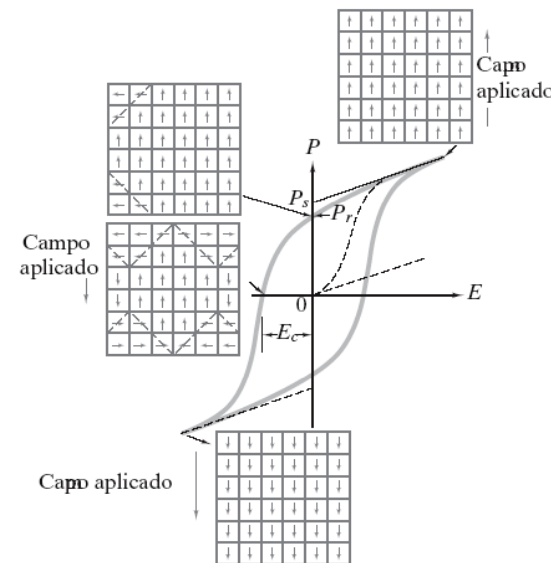


Figura 15.24 Um ciclo de histerese ferroelétrica é o resultado de um campo elétrico alternado. Uma linha tracejada indica a polarização espontânea inicial ilustrada na Figura 15.23. A polarização de saturação (P_s) é o resultado do crescimento dos domínios (extrapolado até o campo nulo). Sob a remoção do campo, alguma polarização remanescente (P_r) permanece. Um campo coercivo (E_c) é exigido para alcançar a polarização nula (volumes iguais de domínios opostos).

Materiais ferroelétricos

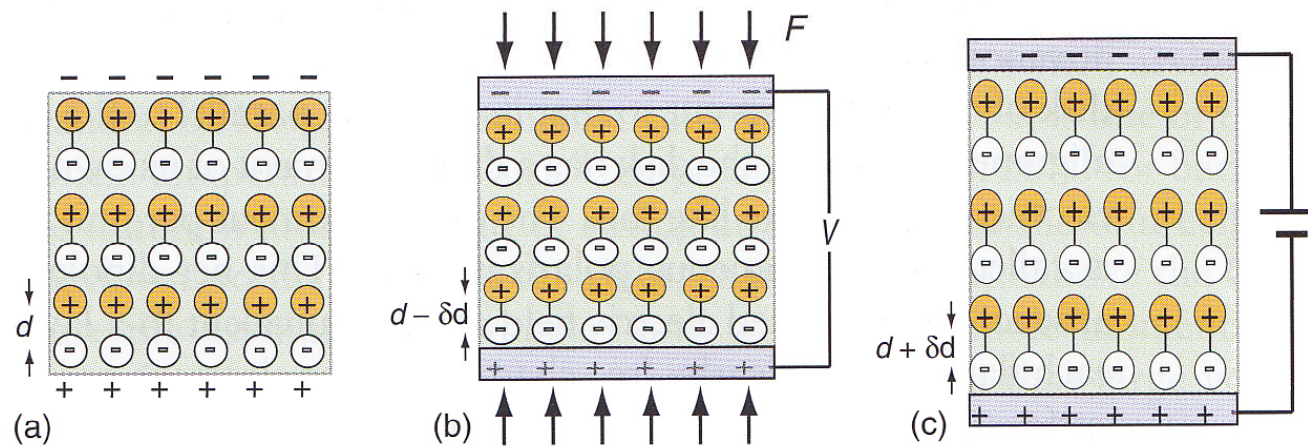
- ◆ Materiais ferroelétricos apresentam constantes dielétricas muito altas (da ordem de 1000) e não lineares.
- ◆ A temperatura de transição para a fase paraelétrica é denominada **temperatura Curie** (assim como no caso dos ferromagnéticos), designada por T_C .

Exemplos de materiais ferroelétricos

- ◆ Sal de Rochelle ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$): $T_C = 297\text{K}$
- ◆ Fosfato monobásico de potássio (KH_2PO_4 , KDP):
 $T_C = 123\text{K}$
- ◆ BaTiO_3 : $T_C = 393\text{K}$
- ◆ Zirconato Titanato de chumbo ($\text{PbZr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$, PZT): $T_C = 150 - 250\text{K}$

Piezeletricidade

- ◆ **Piezeletricidade** designa o fenômeno observado em certos materiais no qual uma diferença de potencial elétrico é gerada como resultado da aplicação de uma tensão mecânica (alternativamente, uma deformação é produzida por uma diferença de potencial elétrico)



A piezo-electric material has unsymmetrically distributed charge, giving it a natural dipole moment. The surface charge associated with this is neutralized by pick-up of ions, but if it is deformed, as in (b), the dipole moment changes and the surfaces become charged. The inverse is also true: a field induces a change of shape, the basis of piezo-electric actuation, as in (c).



Piroeletricidade

- ◆ **Piroeletricidade** designa o fenômeno observado em certos materiais no qual uma diferença de potencial elétrico é produzida quando o material é aquecido ou resfriado.

Piezoelasticidade e piroelectricidade

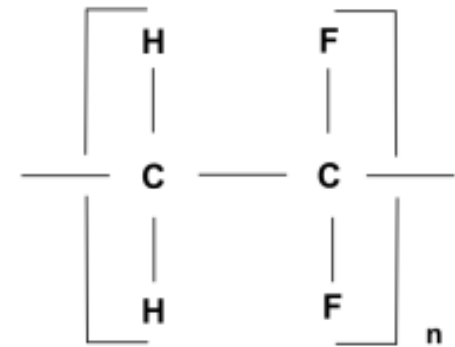
- ◆ O surgimento de piezoelasticidade, piroelectricidade e ferroelectricidade estão intimamente relacionadas com a estrutura cristalina do material.
- ◆ Todo o material ferroelétrico também é piezoelétrico, mas a recíproca não é verdadeira.

Aplicações – Materiais Piezoelétricos

- Fontes de altas tensão (acendedores, produtores de fagulhas)
- Sensores (microfones, **sonares**, detecção de ultra-som)
- Atuadores (alto-falantes, micromotores, geradores de ultra-som, microscópios de força atômica, impressoras InkJet)
- Padrão de frequência (relógios, multiplicadores de frequência)

Poli(difluoreto de vinilideno)

- O Poli(difluoreto de vinilideno), PVDF, poli(1,1-difluoroeteno) ou Kylar® é o nome dado a um termoplástico fluorado de alto custo.
- Ele apresenta T_g da ordem de -35°C e 50 a 60% de cristalinidade à temperatura ambiente, podendo ser injetado ou soldado.
- O PVDF, no estado polarizado, é um polímero ferroelétrico e exibe piezoeletricidade e piroeletricidade.
- Para ser usado como ferroelétrico o polímero é inicialmente estirado para orientar as cadeias e então é polarizado com uma tensão.
- Seus principais usos são como sensores e na tecnologia de baterias.



Referências

- ◆ W. D. Callister Jr. “Materials Science and Engineering” 5^a. Ed., John Wiley & Sons, cap. 19, pp. 639-651, 2000.
- ◆ L. H. Van Vlack “Elements of Materials Science and Engineering” 6^a. Ed., Addison-Wesley, cap. 13, 1989.
- ◆ I. V. Savéliev “Curso de Física General” vol. 2, MIR, cap. 2, 1982.

Referências Adicionais

- ◆ Ohring, M.. “Engineering Materials Science. Academic Press. cap.11.7, 1995.
- ◆ Ashby, M.; Shercliff, H.; Cebon, D. Materials Engineering, Science, Processing and Design. Butterworth-Heinemann/Elsevier. cap.14. 2007.

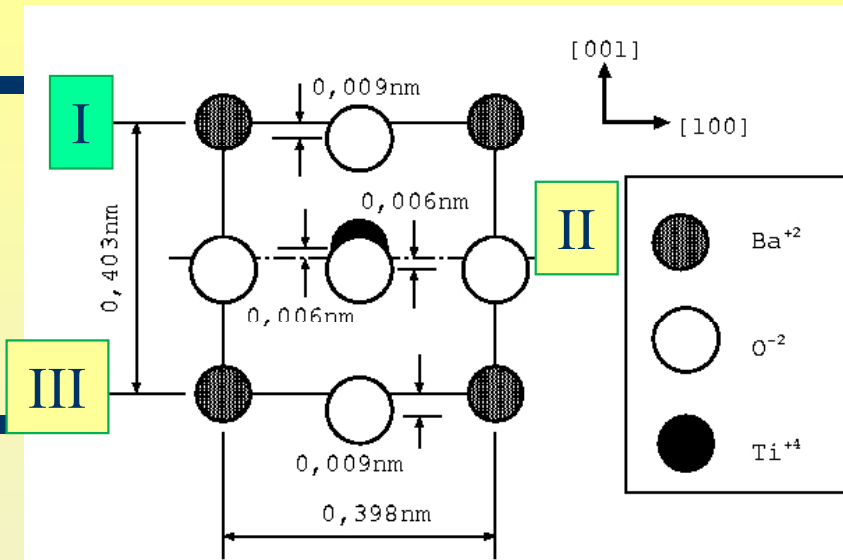
Referências adicionais

- ◆ Ferroeletricidade:
 - http://en.wikipedia.org/wiki/Ferroelectric_effect (acesso em 17/4/2006)
 - http://www.sou.edu/physics/ferro/nsf_wht.htm (acesso em 17/4/2006)
- ◆ Piezoeletricidade: <http://en.wikipedia.org/wiki/Piezoelectricity> (acesso em 17/4/2006)
- ◆ Piroeletricidade: <http://en.wikipedia.org/wiki/Pyroelectricity> (acesso em 17/4/2006)

- ◆ Materiais especiais:
 - PZT: http://en.wikipedia.org/wiki/Lead_zirconate_titanate (acesso em 17/4/2006)
 - PVDF: <http://en.wikipedia.org/wiki/PVDF> (acesso em 17/4/2006)

Exercício 1

“ Plano I ”



No plano superior [I] , temos 4 átomos de bário em cada vértice, cada um com valência 2+ . No entanto, cada Ba^{2+} é compartilhado com 8 células unitárias. Então, nesse plano temos:

$$(4 \times 2) \times 1/8 = 1 \text{ carga positiva}$$

No plano 9 pm abaixo do plano superior [I], temos 1 íon O^{2-} , que é compartilhado com uma célula vizinha. Então, nesse plano temos:

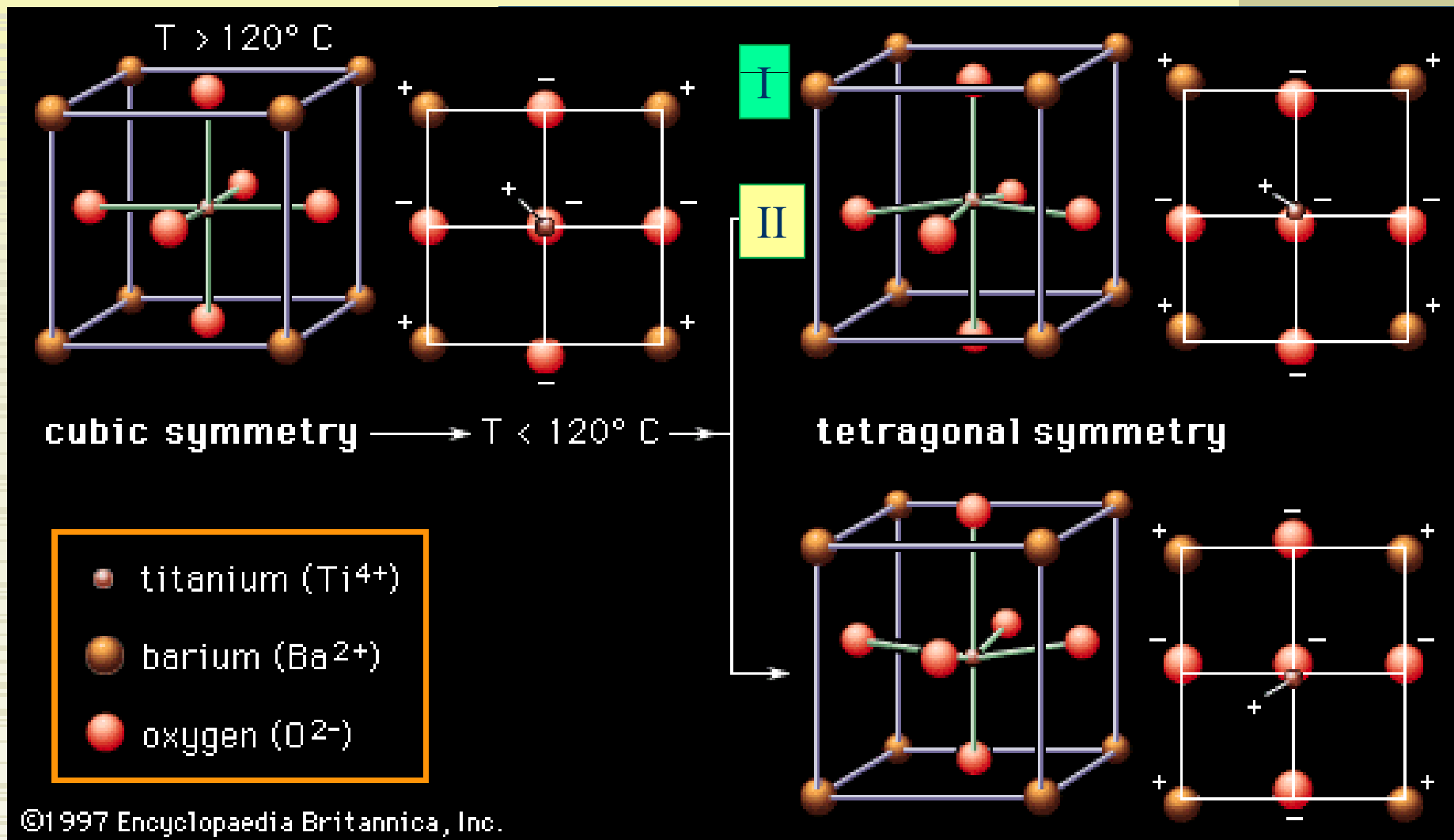
$$2 \times 1/2 = 1 \text{ carga negativa } \{ \text{dipolo implica em cargas iguais! } \}$$

O momento de dipolo seria, portanto, igual a:

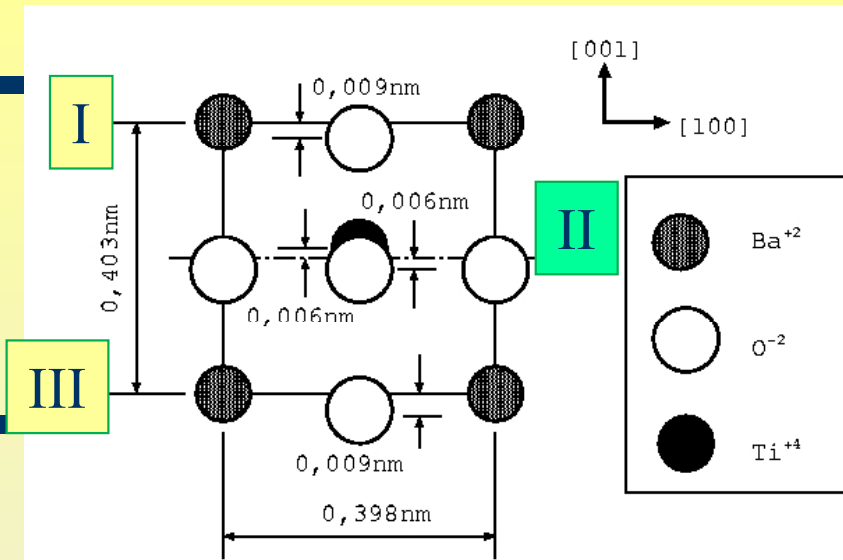
$$p_{BaO} = 1 \times q_e d_{Ba-O} = 1 \times (1,6 \times 10^{-19}) \times (0,009 \times 10^{-9}) = 1,44 \times 10^{-30} \text{ C.m}$$

Exercício 1

“Plano I”



“ Plano II ”



6 pm abaixo do plano central [II] , temos 4 átomos de oxigênio, cada um com valência 2- . No entanto, cada O^{2-} é compartilhado com duas células unitárias. Então, nesse plano temos:

$$(4 \times 2) \times \frac{1}{2} = 4 \text{ cargas negativas}$$

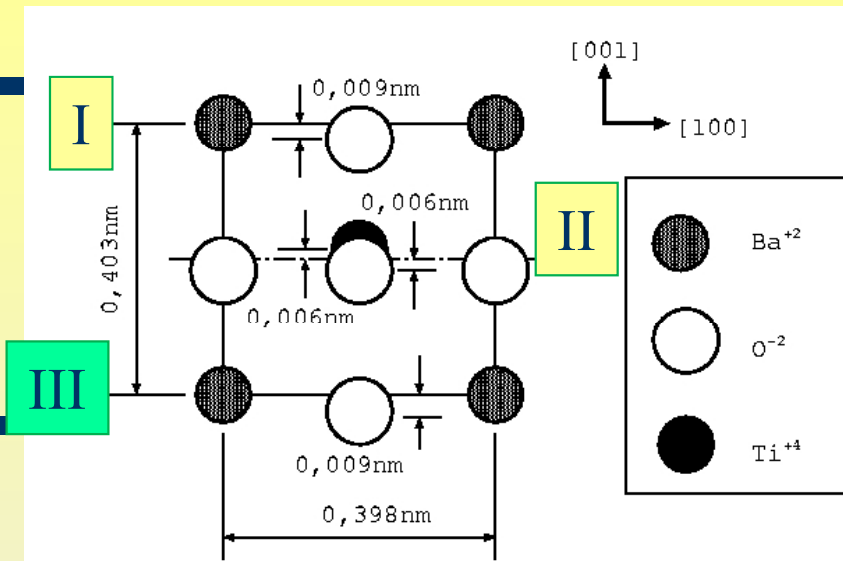
No plano 6 pm acima do plano central [II], temos 1 íon Ti^{4+} , que está inteiro dentro da cela unitária. Então, nesse plano temos:

$$1 \times 4 = 4 \text{ cargas positivas } \{ \text{dipolo implica em cargas iguais! } \}$$

O momento de dipolo seria, portanto, igual a:

$$p_{TiO_2} = 1 \times q_e d_{Ti-O} = 4 \times (1,6 \times 10^{-19}) \times (0,012 \times 10^{-9}) = 7,68 \times 10^{-30} \text{ C.m}$$

“ Plano III ”

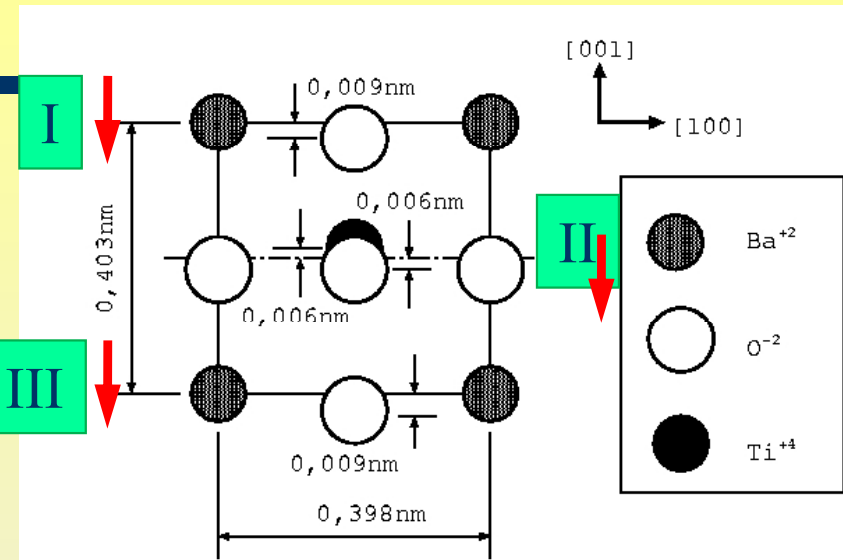


No plano inferior [III] , a situação é idêntica àquela do plano superior [I].

O momento de dipolo seria, portanto, igual a:

$$p_{BaO} = 1 \times q_e d_{Ba-O} = 1 \times (1,6 \times 10^{-19}) \times (0,009 \times 10^{-9}) = 1,44 \times 10^{-30} \text{ C.m}$$

Somatória dos três planos



Como a direção dos 3 dipolos é a mesma (vertical para baixo, nos 3 casos), eles devem ser somados.

O momento de dipolo será, portanto, igual a:

$$P = \frac{1}{V_{c.u.}} \sum p_i \Rightarrow P = \frac{(7,68 \times 10^{-30} + 2,88 \times 10^{-30})}{0,403 \times 10^{-9} \times (0,398 \times 10^{-9})^2} = \frac{1,05 \times 10^{-29}}{6,39 \times 10^{-29}} = 0,164 \text{ C.m}^{-2}$$



Exercício 2

Calcule a máxima diferença de potencial que pode ser aplicada a uma camada de óxido de tântalo de **200 nm de espessura** sem que ocorra a ruptura do dielétrico, considerando a **rigidez dielétrica** deste material como **10^8 V/m**.

$$\text{Voltagem} = [\text{rigidez dielétrica}] \times [\text{distância entre placas}]$$

$$\text{Voltagem} = [10^8 \text{ V/m}] \times [200 \times 10^{-9} \text{ m}]$$

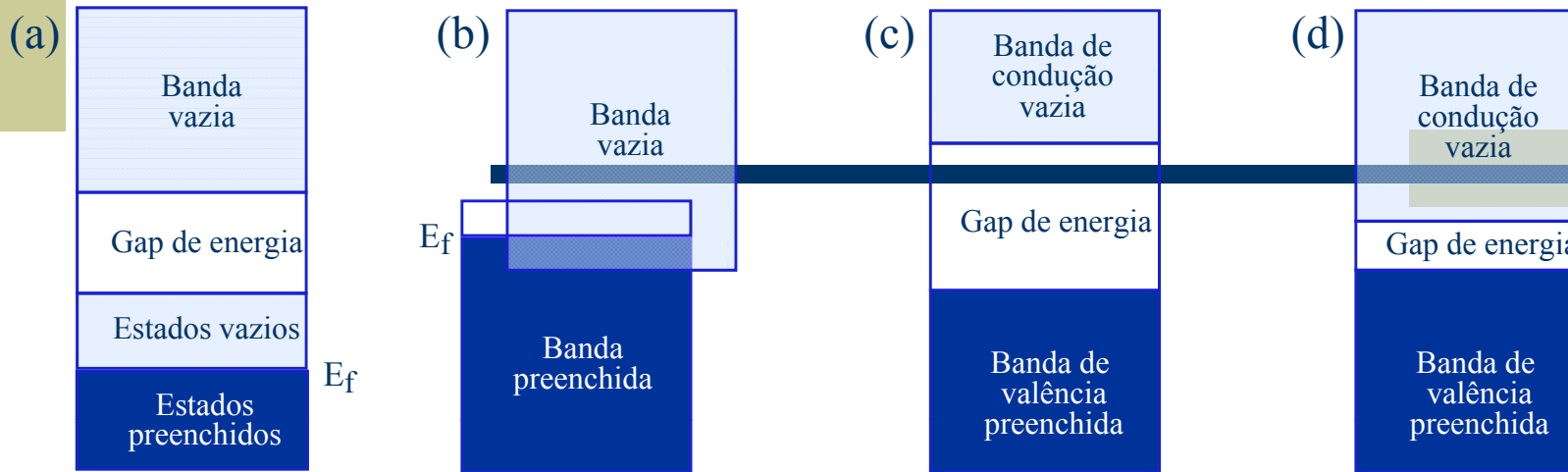
$$\text{Voltagem} = 20 \text{ V}$$

O uso desse capacitor está limitado, portanto, pela voltagem
Para voltagens acima de 20V → ***ruptura do dielétrico***



ESTRUTURAS DE BANDAS DE ENERGIA NOS SÓLIDOS

Estruturas de bandas de energia possíveis para sólidos a 0 K.



◆ Condutores e isolantes

- (a) Bandas de energia de **METAIS** tais como o cobre ($Z = 29, \dots 3d^{10} 4s^1$) nos quais se encontram disponíveis, na mesma banda de energia, estados eletrônicos não preenchidos acima e adjacentes a estados eletrônicos preenchidos.
- (b) Bandas de energia de **METAIS** tais como o magnésio ($Z = 12, 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$) nos quais ocorre a superposição das bandas de energia mais externas, a preenchida e a não-preenchida.
- (c) Bandas de energia típicas de **ISOLANTES**: a **BANDA DE VALÊNCIA** (banda de energia preenchida) é separada da **BANDA DE CONDUÇÃO** (banda de energia não-preenchida) por um **GAP DE ENERGIA** (banda de energia proibida, ou seja, barreira de energia) de largura relativamente grande (>2 eV).
- (d) Bandas de energia de **SEMICONDUCTORES**: a estrutura de bandas de energia é semelhante à dos isolantes, mas com gaps de energia de larguras menores (<2 eV).

