

Propriedades dielétricas dos materiais

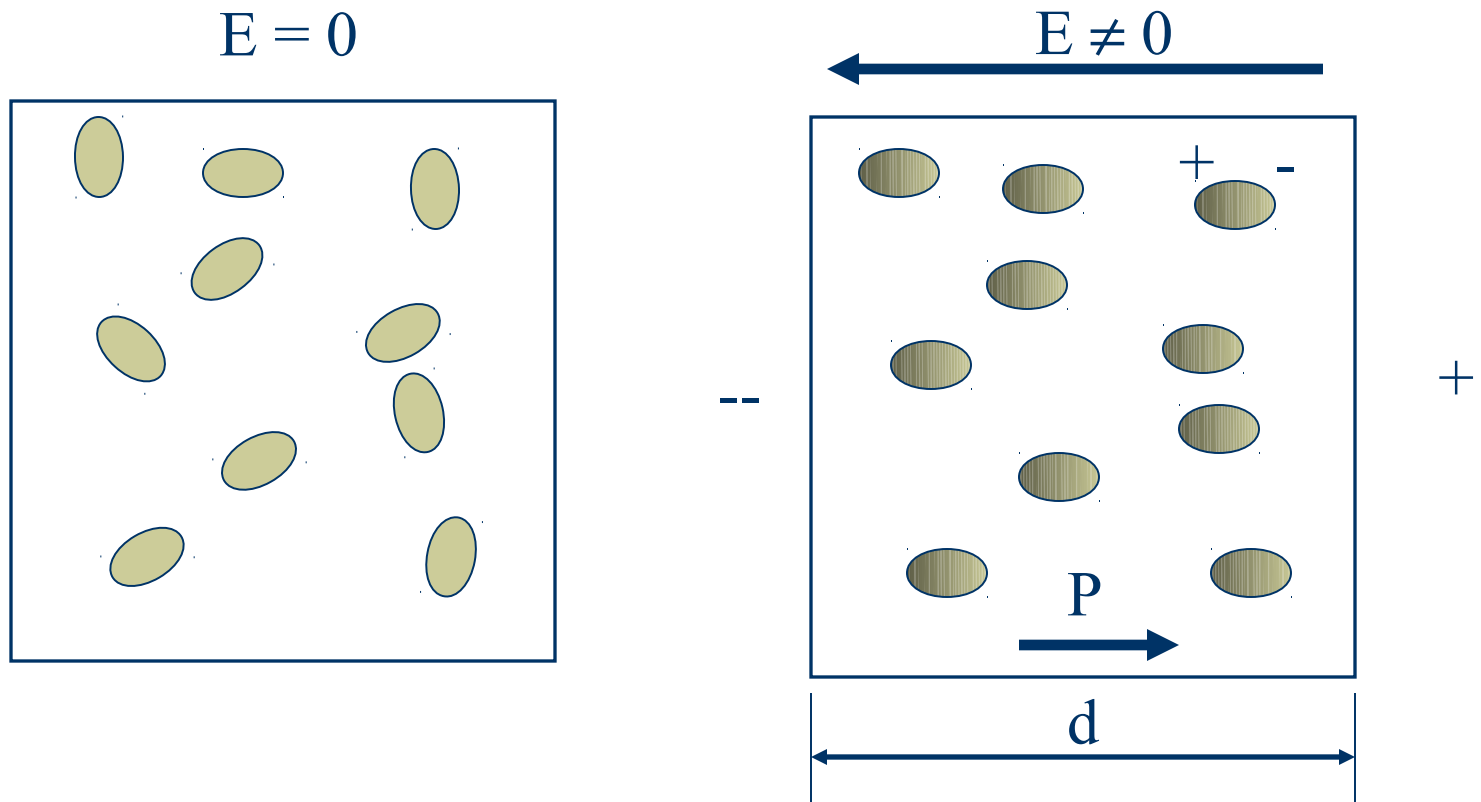


Autor: *Cláudio Geraldo Schön*
2011

Condutores e isolantes

- ◆ Em PMT2100 → Estrutura de bandas
 - Banda de condução semi-preenchida → condutor
 - Banda de condução vazia e de valência cheia → isolante (ou semiconductor)
- ◆ 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:

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

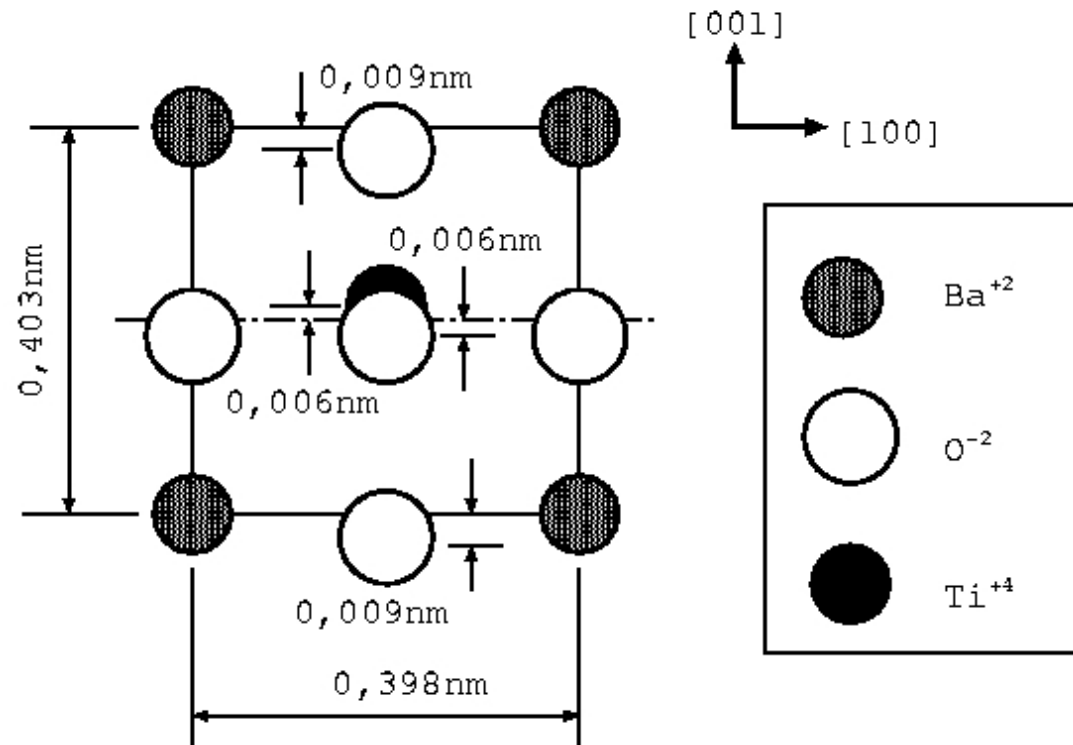
onde a soma é feita sobre todos os dipolos contidos no volume V

Momento de dipolo

- ♦ $|p|=qd$
- ♦ Momento de dipolo p é sempre entre cargas iguais. No dipolo entra o valor da carga q e a 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, $q_e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$).



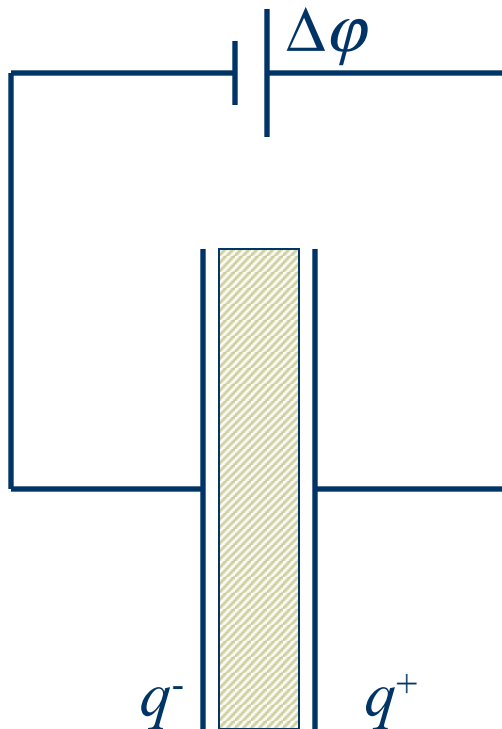
Suscetibilidade elétrica

A relação entre a polarização e o campo elétrico externo é dada por:

$$\vec{P} = \chi_E \varepsilon_0 \vec{E}$$

onde χ_E é a **suscetibilidade dielétrica** e ε_0 é definida como a **permissividade do vácuo** e vale $8,85 \times 10^{-12} \text{ C.V}^{-1}.\text{m}^{-1}$.

Capacitores



$$q = C \Delta \phi$$

C é a capacitância, medida em $C.V^{-1} = \text{Farad (F)}$

Veremos a capacitância C depende da geometria e do material.

Capacitância e dielétricos

A polarização de um dielétrico pode ser interpretada como sendo resultado do campo elétrico gerado por uma distribuição não homogênea de cargas na superfície do material (denominadas, cargas ligadas). Definimos ρ_q' como a densidade de carga aparente que gera o campo P , podemos então demonstrar que:

$$\rho_q' = -\vec{\nabla} \cdot \vec{P}$$
$$\rho_q' = -\left(\frac{\partial P_x}{\partial x} + \frac{\partial P_y}{\partial y} + \frac{\partial P_z}{\partial z}\right) \quad \text{Divergente de } P$$

Capacitância e dielétricos

Escrevemos agora o campo elétrico no interior do dielétrico, aplicando a lei de Gauss:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \frac{1}{\epsilon_0} (\rho_q + \rho'_q) \Rightarrow \vec{\nabla} \cdot (\epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}) = \rho_q$$

A quantidade entre parênteses na última igualdade é denominada **campo de deslocamento dielétrico** (ou de **indução dielétrica**) e é referido pela letra D .

Capacitância e dielétricos

Em sólidos isotrópicos:

$$\vec{D} = \epsilon_r \epsilon_0 \vec{E}$$

onde:

$$\epsilon_r = 1 + \chi_E$$

é a **permissividade relativa** do dielétrico.

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

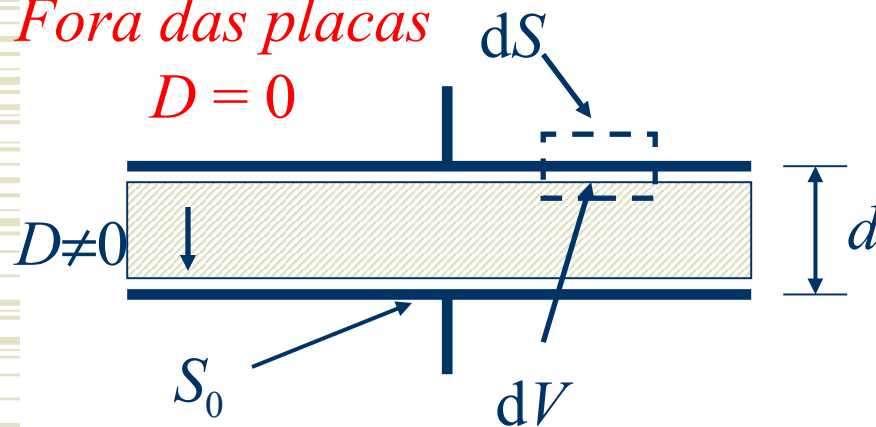
Há quem chame ϵ_r de k

Capacitância e dielétricos

Voltando ao caso do capacitor:

Fora das placas

$D = 0$



$$\rho_q = \vec{\nabla} \cdot \vec{D} \Rightarrow q = \int \rho_q dV$$

$$\Rightarrow q = \int (\vec{\nabla} \cdot \vec{D}) dV = \oiint \vec{D} \cdot d\vec{S}$$

mas

$$\vec{E} = \vec{\nabla} \varphi = \frac{\Delta \varphi}{d} \Rightarrow q = \frac{\epsilon_0 (1 + \chi_E) S_0}{d} \Delta \varphi$$

Capacitância e dielétricos

Assim:

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 S_0}{d}$$

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

Capacitância e ciência dos materiais

Como

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 S_0}{d}$$

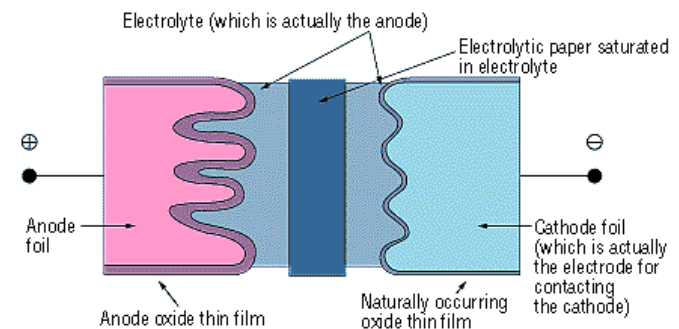
O valor de ϵ_r é uma característica da estrutura de cada material. O engenheiro de materiais controla a capacitância por meio do controle do ϵ_r , da geometria (S_0 e d) do material.

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 $\approx$ 0°C)	7	3,4

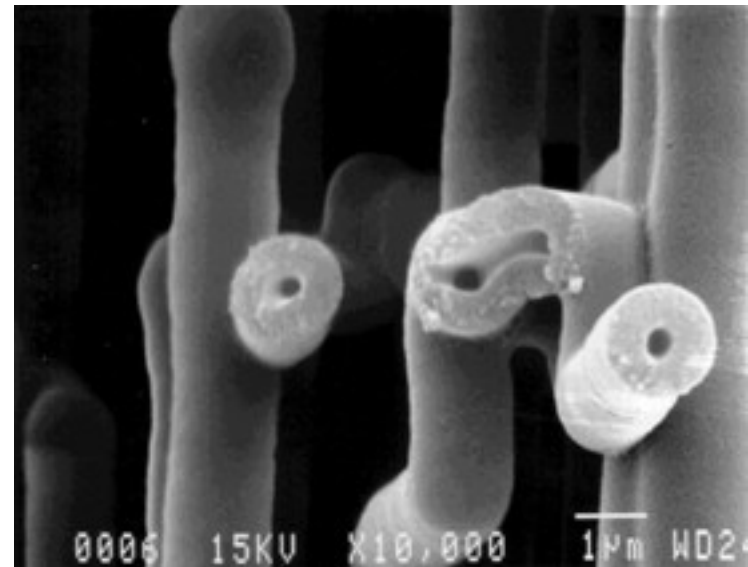
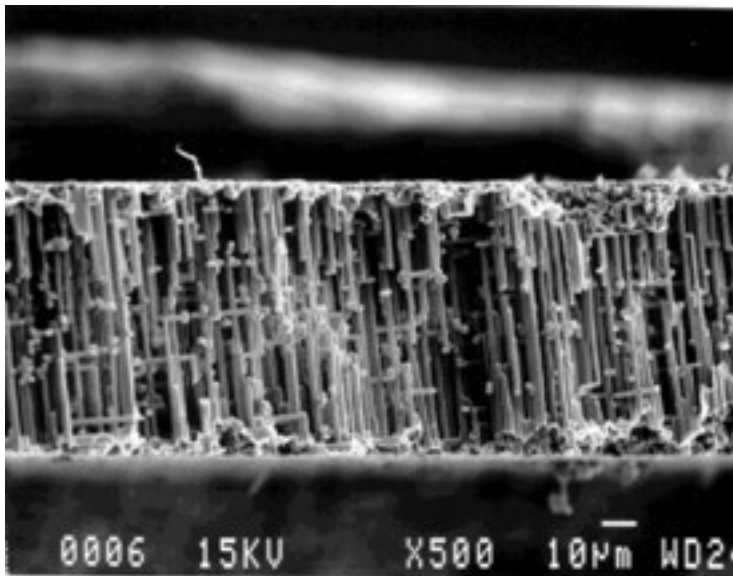
Exercício 2

- ♦ . Capacitores do tipo eletrolítico de alumínio permitem altíssimas capacitâncias (variando entre 1mF e 1000mF). A configuração esquemática de um capacitor eletrolítico de alumínio está apresentada na Figura 2. Estes capacitores são produzidos pela ação de um eletrólito inicialmente embebido em papel sobre uma placa condutora de alumínio no ânodo, que forma uma fina película de alumina (Al_2O_3 , $\epsilon_r = 7-9$) sobre ele. A placa que funcionará como ânodo é previamente submetida ao ataque por um reagente químico de forma a produzir uma superfície rugosa (Figuras a e b e próxima página). A película de alumina funciona como o dielétrico do capacitor e separa o eletrodo de alumínio no ânodo e o eletrólito que funciona como cátodo. A capacitância do capacitor é controlada variando-se a espessura do filme e a rugosidade da superfície.



Como explicar que capacitores de alumínio tenham capacitância maior que os titanato de bário?

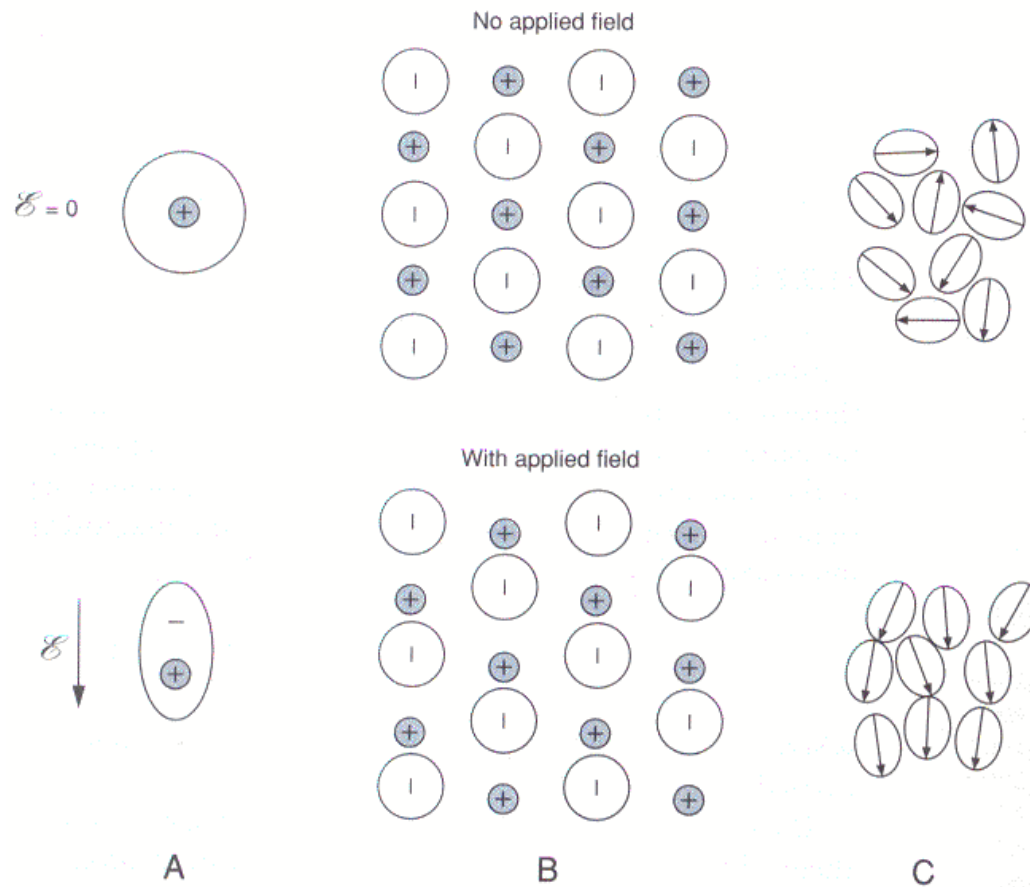
Capacitores eletrolíticos de alumínio



Imagens por microscópio eletrônico de varredura (MEV) de uma placa condutora que havia sido inicialmente atacada para produzir os túneis sobre os quais se cresceu a camada de alumina. A imagem foi obtida após a remoção total do alumínio, o que permitiu evidenciar a morfologia dos túneis e da cama da de óxido. Note as dimensões do túnel e a espessura da camada de óxido reduzidas.

Fonte: <http://electrochem.cwru.edu/ed/encycl/art-c04-electr-cap.htm> (acesso em 13/04/2006)

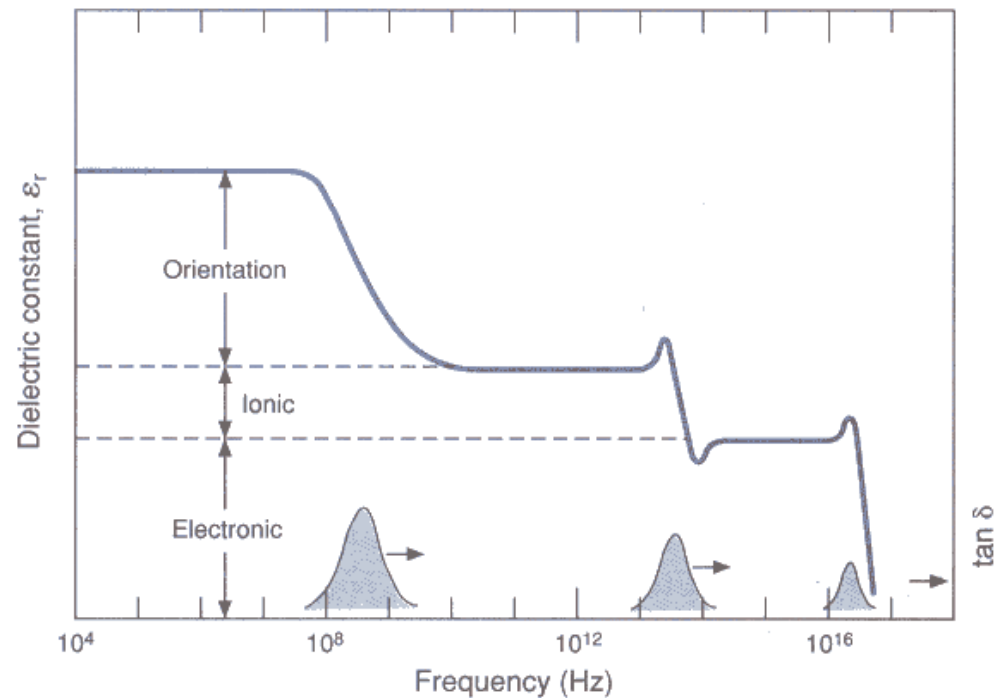
Mecanismos de polarização: o que controla ϵ_r



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

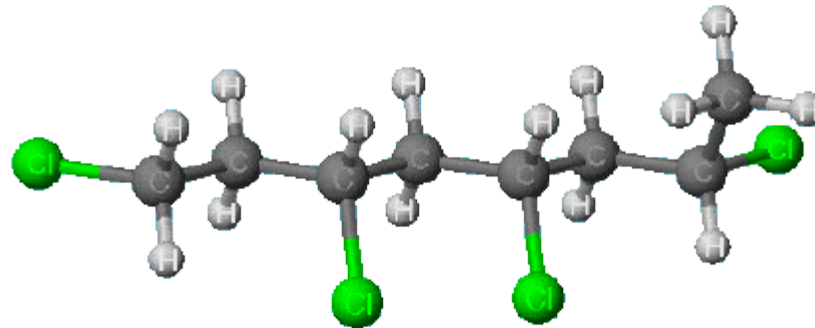
Dependência de ϵ_r com a frequência

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).



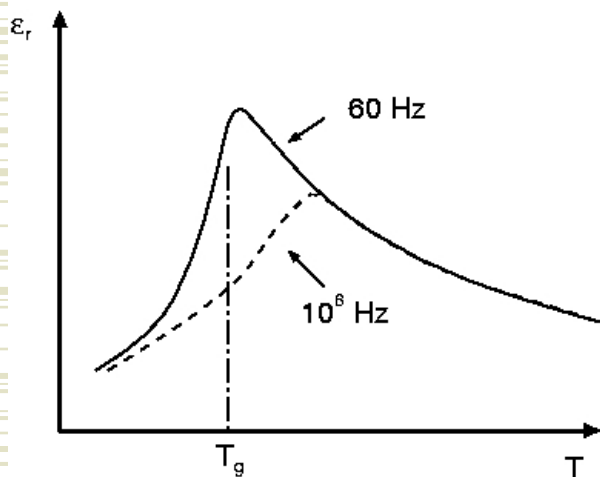
Dielétricos poliméricos

- ♦ 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, radicais 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 – 3000 kV/m
 - Borracha: 18000 – 28000 kV/m
 - PTFE: 60000 kV/m
 - Mica: 200000 kV/m

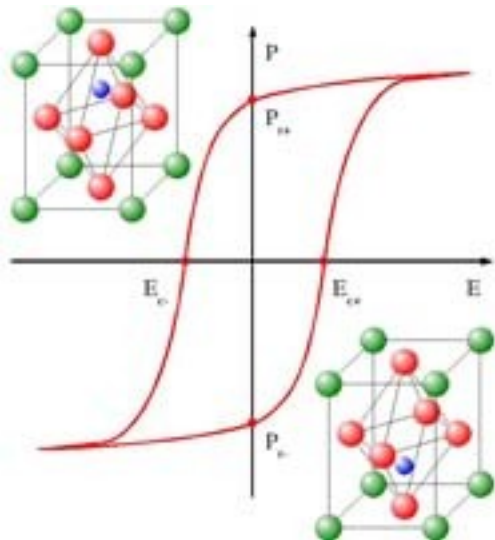
Fonte: Adaptado de http://www.allaboutcircuits.com/vol_1/chpt_12/8.html (acesso em 13/04/2006)

Exercício 3

- ◆ Capacitores eletrolíticos de tântalo são produzidos de forma semelhante aos capacitores eletrolíticos de alumínio, porém apresentam propriedades superiores porque o filme isolante de óxido de tântalo (Ta_2O_5) possui apenas algumas centenas de nanômetros de espessura. Esta espessura reduzida, entretanto, reduz a tensão máxima que pode ser aplicada ao dispositivo, devido à ruptura do dielétrico. Para ilustrar isto, 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 azuis, verdes 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

- ◆ 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
- ◆ Paredes de domínio em materiais ferroelétricos equivalem a interfaces coerentes de maclas $\Rightarrow$ mudança de forma (deformação) do cristal quando da reorientação do domínio
- ◆ As propriedades ópticas dos materiais ferroelétricos também são marcadamente não lineares

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): $T_C = 150 - 250\text{K}$

Piezoeletricidade e piroeletricidade

- ♦ **Piezoeletricidade** designa o fenómeno observado em certos materiais no qual uma diferença de potencial eléctrico é gerada como resultado da aplicação de uma tensão mecânica (alternativamente, uma deformação é produzida por uma diferença de potencial eléctrico)
- ♦ **Piroeletricidade** designa o fenómeno observado em certos materiais no qual uma diferença de potencial eléctrico é produzida quando o material é aquecido ou resfriado

Piezoeletricidade e piroeletricidade

- ♦ O surgimento de piezoeletricidade, piroeletricidade e ferroeletricidade estão intimamente relacionadas com a estrutura cristalina do material
- ♦ Todo o material ferroelétrico também é piezoelétrico, mas a recíproca não é verdadeira

Aplicações

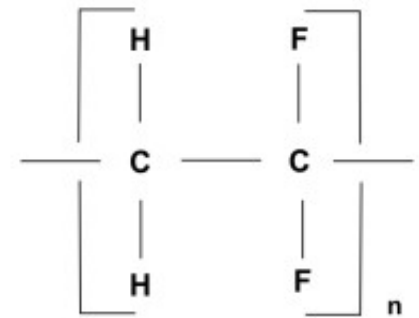
- ◆ Materiais piezoelétricos
 - Fontes de altas tensão (acendedores, produtores de fagulhas)
 - Sensores (microfones, sonares, detecção de ultra-som)
 - Atuadores (alto-falantes, micromotores, geradores de ultra-som, microscópios de força atômica, impressoras InkJet)
 - Padrão de frequência (relógios,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

Aplicações

- ◆ Materiais piroelétricos
 - Tecnologia de fusão nuclear (em desenvolvimento)
- ◆ Materiais ferroelétricos
 - Armazenamento de dados (RAMs ferroelétricas)

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

Referências adicionais

- ♦ Ferroelettricidade:
 - 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)
- ♦ Piezoelettricidade: <http://en.wikipedia.org/wiki/Piezoelectricity> (acesso em 17/4/2006)
- ♦ Piroelettricidade: <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)