

ESTUDO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS DAS CERÂMICAS DO TIPO TITANATO ZIRCONATO DE CHUMBO

L.P. Silva Neto¹

J. O. Rossi

A. R. Silva Junior

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE

Av dos Astronautas, 1758 Jd. Granja – CEP: 12227-010

São José dos Campos – SP/ Brasil

[1silvaneto007@yahoo.com.br](mailto:silvaneto007@yahoo.com.br)

RESUMO

Neste trabalho, foi feito o estudo das propriedades elétricas das cerâmicas de Titanato Zirconato de Chumbo (PZT), considerando sua rigidez dielétrica e a variação da constante dielétrica em função da tensão aplicada (CxV). Estes testes são vitais para avaliar a quantidade de energia volumétrica armazenada e possibilitar a construção de capacitores cerâmicos de alta tensão com dimensões reduzidas. Amostras de cerâmicas PZT (25 mm x 2 mm) foram submetidas aos testes em alta tensão, usando-se um medidor de capacitância isolado da fonte DC para a medida CxV e um gerador de impulsos em 60 kV para medida da rigidez dielétrica. Dos resultados obtidos, conclui-se que devido à elevada rigidez dielétrica medida (40 kV/cm) e a pequena variação apresentada de C com a tensão aplicada (17 %), estas cerâmicas podem ser usadas como meios dielétricos em sistemas de armazenamento de alta energia, quando despolarizadas para evitar danos ao dielétrico.

Palavras-Chaves: rigidez dielétrica, cerâmicas, PZT.

INTRODUÇÃO

Em busca de novos dielétricos, que permitam armazenar uma maior quantidade de energia por unidade de volume (J/cm^3) na construção de capacitores de alta tensão (AT) com capacitâncias maiores e tamanho reduzido, o composto à base de Titanato Zirconato de Chumbo, ou mais conhecida por PZT (em abreviação a sua fórmula composta por Chumbo (Pb), Zircônia (Zr) e Titânio (Ti)) pode ser um elemento ideal para estas aplicações, caso o dielétrico não apresente polarização remanescente. As cerâmicas PZT são largamente utilizadas em elementos sensores, atuadores, transdutores, nas medidas de força dinâmica e pressão, etc, e em dispositivos detonadores, entre outras aplicações. As cerâmicas PZT na forma piezoelétrica apresentam uma tensão diferencial entre seus eletrodos quando comprimidas, ou ficam sujeitas às mudanças físicas quando submetidas a um campo elétrico externo, desta forma podendo ser utilizadas como elementos sensores. Quando na forma piroelétrica desenvolve uma tensão entre os eletrodos devido à variação de temperatura ⁽¹⁾. Além de elevada rigidez dielétrica, as cerâmicas PZT possuem outra característica essencial para o uso de dielétricos em AT, que é sua alta constante dielétrica, o que faz deste material um dos mais notáveis e úteis eletro-cerâmicas, permitindo desta forma a construção de capacitores com capacitâncias maiores com tamanho reduzido. O PZT apresenta uma estrutura semelhante ao do titanato de bário (Peroviskita). Quando acima da temperatura de Curier a ferroelectricidade do material desaparece, tornando o material despolarizado (thermal depoling). Desta forma, somente cerâmicas PZTs despolarizadas são indicadas para uso em capacitores ou em sistemas de armazenamento de energia, uma vez que na forma Piezoelétricas, quando submetidas a um campo elétrico irão apresentar uma deformação mecânica, causando consideráveis perdas em frequência e danos ao dielétrico por deformação mecânica e fadiga. Embora as cerâmicas do tipo PZT apresentem uma constante dielétrica relativa (ϵ_r) geralmente menor (300 a 3000) do que a dos dielétricos dos capacitores cerâmicos a base de titanato de bário e estrôncio, que pode chegar facilmente a valores acima de 3000, elas apresentam um comportamento mais linear, ou seja, ϵ_r possui pouca variação em função da tensão aplicada, o que pode ser muito útil em projetos em que uma pequena variação da capacitância seja um parâmetro desejado. Para verificar estas propriedades das cerâmicas PZT,

utilizaram-se duas amostras obtidas da ATCP do Brasil, as quais foram submetidas aos testes de medição da capacitância em função da tensão aplicada ($C \times V$). Nestes testes, o principal objetivo foi o de verificar a variação da constante dielétrica relativa da cerâmica PZT despolarizada em função da tensão aplicada, onde pode se observar uma redução em torno de 17% de ϵ_r para um campo máximo da ordem de 3 kV/mm, o que significa um pequeno fator de não-linearidade, quando comparado aos dos capacitores cerâmicos à base titanatos (cerca de 70%).

Outros testes importantes realizados nas amostras PZT referem-se ao testes de rigidez dielétrica do material (Breakdown- BD), uma vez que a energia acumulada no dielétrico W em J/m^3 é proporcional ao quadrado da intensidade do campo elétrico E , como indica a equação (A):

$$W = \int E dP = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 E^2}{2}, \quad (A)$$

onde ϵ_0 é a permissividade do meio igual à $8,85 \times 10^{-12}$ F/m e P é a polarização. Nestes testes, as amostras são submetidas a pulsos crescentes de AT aplicados entre dois eletrodos, até atingir a ruptura do dielétrico, determinando a tensão máxima que o material suporta em condições pulsadas. Este parâmetro é muito importante para sistemas pulsados, onde os dielétricos dos capacitores são carregados e descarregados na escala de tempo de μs ou ns . Para se ter uma base de comparação com outros dielétricos, ambos os testes ($C \times V$ & BD) foram realizados em dois capacitores cerâmicos comerciais de AT.

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho utilizaram-se duas cerâmicas despolarizadas à base de Titanato Zirconato de Chumbo conforme apresentado na Tab. 1, onde letra D significa cerâmica despolarizada. O trabalho contou com dois capacitores cerâmicos comerciais à base de Titanato de Bário e Estrôncio obtidos da Farnell com suas dimensões e características também exibidas na Tab. 1.

Como apresentado na Tab. 1, para os capacitores cerâmicos comerciais é fornecido a sua tensão de ruptura DC. Para o capacitor 1, sua tensão de ruptura nominal é de 3 kV e para capacitor 2 é de 2kV, o que dá respectivamente valores de rigidez dielétrica da ordem de 2.5 & 3 kV/mm, levando em conta as espessuras dos dielétricos na Tab. 1.

Tabela1. Características e dimensões das cerâmicas PZT e capacitores cerâmicos.

Cerâmica	Tensão de Ruptura DC (kV)	Capacitância (nF)	Diâmetro (mm)	Espessura (mm)
Capacitor 1	3	0,470	5,08	1,18
Capacitor 2	2	1	5,60	0,68
PZT-D-01	Não fornecido	3,00	30	2
PZT-D-02	Não fornecido	2,92	30	2

No caso das cerâmicas PZT, embora o fabricante não forneça a rigidez dielétrica DC para as amostras PZT, ela pode chegar a valores um pouco menos intensos do que no caso dos capacitores, da ordem de 2-3 kV/mm de acordo com a literatura ⁽²⁾, dependendo da espessura do dielétrico. Tanto para os capacitores bem como para o PZT, não é fornecido sua tensão de ruptura em condições pulsadas, o qual vem a ser um dos principais objetivos deste trabalho. Normalmente, a tensão DC de ruptura dos dielétricos chega a ser duas a três vezes menores do que em condições pulsadas, visto que no caso DC a aplicação da tensão é contínua. Para realizar os testes de Breakdown em condições pulsadas, foi desenvolvido um circuito eletrônico para produzir pulsos de saída com tensão máxima de até 60 kV (pico a pico). O sistema consiste em duas partes: 1) a primeira é constituída de uma fonte carregadora DC de média tensão, com fundo de escala em 750 V e 2) a segunda é composta pelo pulsador de alta tensão que emprega bobinas de ignição (modelo Bosch KW 12V) para elevar a tensão de saída ⁽³⁾. O circuito para o teste de Breakdown é apresentado na Fig. 1.

Nos testes de BD, as cerâmicas PZT são fixas em uma porta-amostra de forma que os eletrodos cilíndricos da porta-amostra de pequeno diâmetro (5 mm) pressionem o dielétrico para que não haja faiscamento entre a superfície e os próprios eletrodos. O porta-amostra é colocado em um recipiente com óleo de transformador com alta rigidez dielétrica (de 24 a 30 kV/mm) para que não haja descarga superficial entre os eletrodos pelo ar, uma vez que a rigidez dielétrica do ar (da ordem de 3 kV/mm) é muito menor que a rigidez dielétrica das amostras a serem testadas em condições pulsadas.

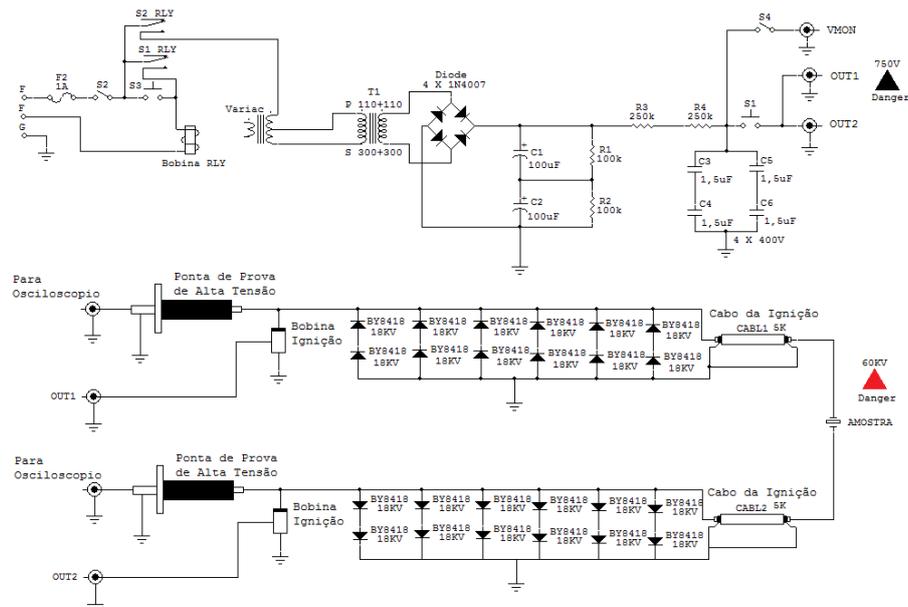


Fig. 1. Circuito de Breakdown.

Durante os testes de BD, a tensão de saída do circuito pulsador é elevada até o ponto em que o material dielétrico entra em colapso com a formação de um canal de flashover e a tensão cai abruptamente até zero, determinando assim a tensão máxima que a cerâmica suporta. Para atingir a ruptura do dielétrico do PZT, é necessário que se tenha uma pequena área de contato dos eletrodos. Como as amostras PZT vem na forma de um capacitor cilíndrico de pequena espessura (2 mm) com um filme de prata metálica revestindo ambos os lados da sua superfície, foi necessário remover a película de prata com lixa com granulação 600 para não agredir a superfície do dielétrico, no qual o diâmetro do eletrodo da porta amostra define a capacitância do *set-up* (da ordem de 100 pF) junto com a espessura do dielétrico. Para os testes dos capacitores não se utilizou o porta-amostra, os quais são ligados diretamente aos terminais do pulsador de alta tensão e colocados dentro do recipiente com óleo. Entretanto, antes de se realizar os testes de rigidez dielétrica, as cerâmicas e os capacitores foram submetidos aos testes de $C \times V$ (ver Fig.2), pois uma vez que ocorre o breakdown o dielétrico é inutilizado. No circuito da Fig. 2, o capacitor ou a amostra PZT sob testes é carregada por uma fonte DC de alta tensão (adquirida da Gamma HV – modelo RR10-6R) via uma resistência de 20 M Ω para limitar a corrente de entrada e uma capacitância linear da ordem de 10 μF é utilizado para isolar o capacitômetro da fonte de alta tensão. Por último, a resistência de 1 M Ω na saída é usada para descarregar ambos os capacitores após o desligamento da fonte ⁽⁴⁾. No caso, das amostras PZT, para os testes $C \times V$ um outro

porta-amostra é usado com eletrodos de maior área (30 mm), pois neste caso é necessário uma maior área de contato para se obter uma capacitância do conjunto porta-amostra maior para o PZT na faixa de nF. Ainda, antes destes testes, uma pequena faixa circular da borda de ambas as superfícies do PZT (1-2 mm) é lixada para se remover a prata metálica, sendo o conjunto imerso em óleo mais uma vez para se evitar flashover superficial.

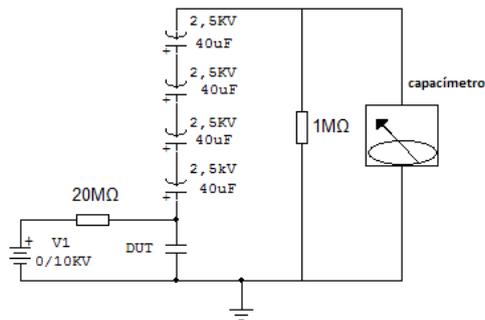


Fig. 2. Circuito da medida da capacitância em função da tensão DC.

Após os testes de Breakdown nas cerâmicas PZTs e nos capacitores, são analisadas as superfícies para verificar o caminho de ruptura. Para os capacitores é retirada a proteção de polímero e em seguida é feita a análise do caminho do colapso. As análises nos capacitores foram feitas por meio de imagens ópticas no estereoscópio Topcon com câmera digital CCD Sony, modelo topway, integrada. Já as análises das amostras PZTs são feitas no microscópio eletrônico de varredura (MEV-Jeol modelo JSM 5310) equipado com detectores de energia dispersiva de raios-X (EDS), de onde são obtidas as imagens apresentadas nos resultados bem como pode ser obtida a composição química do material analisado, se desejado.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para os capacitores cerâmicos comerciais, a curva da capacitância em função da tensão tem como característica a diminuição da capacitância com o incremento da tensão, ou seja, um comportamento não-linear em função da tensão, podendo chegar até 50% na variação da capacitância para uma tensão próxima do nível de ruptura DC. Isso pode ser verificado através das figuras 3(a) para o capacitor 1 e 3(b) para o capacitor 2, com níveis de rupturas em 2 & 3 kV. Observe também a correspondente variação da constante dielétrica que acompanha a variação da capacitância, como esperado, a qual pode ser calculada conhecendo-se C e as dimensões do capacitor (ver Tab. 1) através de (B):

$$C = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{A}{d}, \quad (B)$$

onde ϵ_r é a constante dielétrica relativa do material, ϵ_0 é a permissividade do meio, A é a área do eletrodo e d a espessura do dielétrico. No caso das Figs. 3(a) e (b), a diminuição da constante dielétrica para os capacitores com dielétricos a base de titanatos de bário pode ser explicada levando-se em conta o seguinte: após o alinhamento inicial dos dipolos, ocorre rapidamente a saturação e à medida que E aumenta começa haver um desalinhamento dos dipolos, especialmente para campos intensos. Com o desalinhamento dos dipolos, ocorre uma diminuição da polarização e, conseqüentemente da constante dielétrica, com ϵ_r variando inversamente proporcional a $E^{1/3}$ como já reportado ⁽⁵⁾.

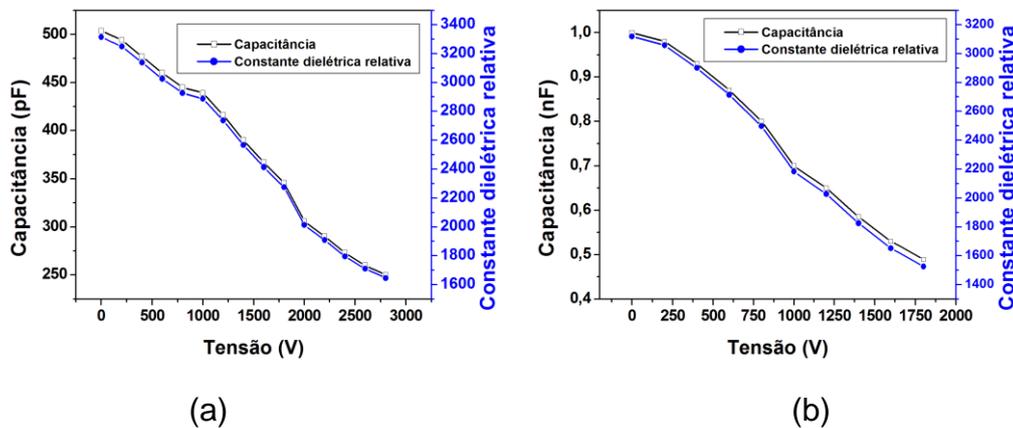


Fig. 3. Medidas $C \times V$ para os capacitores cerâmicos comerciais 1 & 2.

Já para a cerâmica PZT-D-01 (despolarizada), o comportamento da capacitância em função da tensão apresenta um comportamento mais linear, com um fator menor de não-linearidade de apenas 17 % para valores próximos da tensão de ruptura em 6 kV, conforme mostra a Fig. 4(a). O mesmo pode ser observado para a amostra PZT-D-02, onde o seu comportamento $C \times V$ é equivalente ao PZT-D-01, embora neste caso haja um pequeno aumento inicial abrupto mais observável nos valores das capacitâncias iniciais para tensões mais baixas. Como no caso anterior dos capacitores, note que a constante dielétrica do PZT-D-01 sofre uma variação semelhante a sua capacitância, conforme ilustrado na Fig. 4(b). Entretanto, observe que a constante dielétrica do PZT está na faixa de 1000 sem tensão aplicada, enquanto que a dos capacitores cerâmicas a base de titanatos de bário e estrôncio se encontra num patamar mais alto, da ordem de 3000 (ver Figs. 3 (a) & 3(b))

novamente). Observe também que no caso de amostras PZT despolarizadas, embora a estrutura esteja fase Perovskita não-centrossimétrica, pois a temperatura de Curier do material é muito maior que a do ambiente ($T_c = 325 \text{ }^\circ\text{C}$), não existe polarização remanescente, uma vez que os domínios dos dipolos voltam a ter disposição aleatória assim que o campo é retirado, de forma que o material seja isotrópico, não apresentando nenhum momento de dipolo elétrico por unidade de volume, caso o campo não seja muito intenso (abaixo de 2 kV/mm). Contudo, como o campo aplicado nos testes foi bastante intenso (3 kV/mm) pode ter resultado em uma pequena polarização induzida no PZT testado que poderia provocar perdas no dielétrico se utilizado na construção de um capacitor ⁽⁶⁾. Estas perdas deverão ser de pequeno valor, visto que para que haja uma polarização remanescente de grande intensidade o processo de polarização tem de ser mais eficiente por meio do aquecimento do PZT acima da temperatura de Curier seguido de um rápido resfriamento. No entanto, isto é um ponto a ser investigado em trabalhos futuros. De qualquer maneira, a explicação para o decréscimo da constante dielétrica com o aumento do campo pode ser explicada também pelo desalinhamento dos dipolos com campos intensos, como no caso dos capacitores a base de titanatos, onde também não há polarização remanescente do dielétrico na fase paraelétrica, conforme já relatado. Aliás, o uso de estrôncio como dopante agente para deslocar a temperatura de Curier abaixo da ambiente é uma importante característica dos dielétricos dos capacitores cerâmicos comerciais de titanatos de bário, uma vez que nesta condição o dielétrico se encontra na estrutura Perovskita centrossimétrica, a qual não apresenta domínios de dipolos permanentes ⁽⁵⁾.

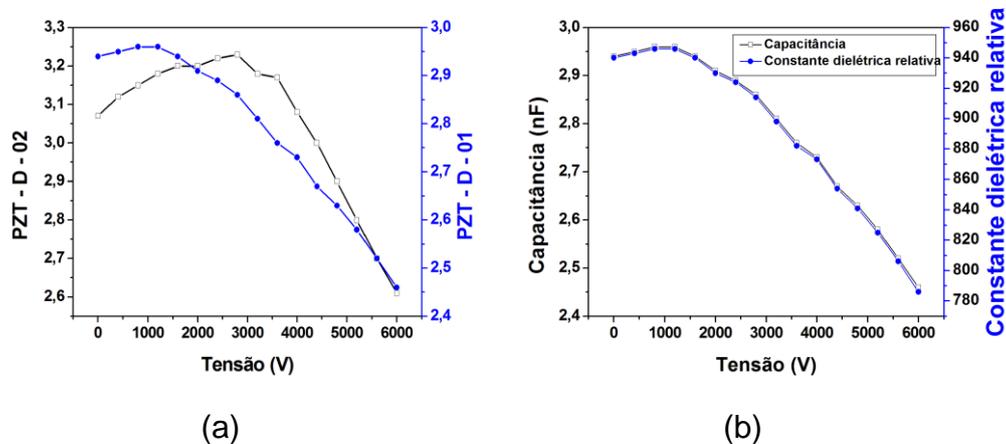


Fig. 4. Medidas CxV das amostras PZT-D-01 & PZT-D-02 (a) e correspondente variação da constante dielétrica para a amostra PZT-D-01(b).

Com relação aos testes de BD, primeiramente foram feitos com os capacitores 1 & 2 a base de titanatos. Estes testes são apresentados respectivamente nas Figs. 5(a) & (b) para os capacitores 1 & 2. Observe que a tensão de ruptura é obtida a partir do ponto em que ambas as tensões senoidais são interrompidas, com decaimento instantâneo até zero, caracterizando a descarga de BD. Como se trata de uma tensão diferencial aplicada entre os eletrodos, basta somar as duas tensões de pico de interrupção e dividir pela espessura do dielétrico para se obter a rigidez dielétrica da cerâmica em condições pulsadas. Portanto, das Fig. 5 (a) & (b) e utilizando as espessuras dos dielétricos dadas na Tab. 1, obtém-se para o capacitor 1 uma rigidez dielétrica da ordem de 8,8 kV/mm e para o capacitor 2 uma rigidez de aproximadamente 10,2 kV/mm. De acordo com a Tab. 1, a tensão de ruptura DC fornecida pelo fabricante é de 3 kV, o que dá uma rigidez dielétrica DC da ordem de 2,54 kV/mm para uma espessura do dielétrica de 1,18 mm e para o capacitor 2 a tensão de ruptura DC é 2 kV, fornecendo uma rigidez DC de aproximadamente 3 kV/mm para uma espessura de 0,68 mm. Por enquanto, estes valores indicam que para capacitores cerâmicos a rigidez dielétrica em condições pulsadas podem ser mais elevadas por um fator da ordem de 3 – 4 maior do que em condições DC.

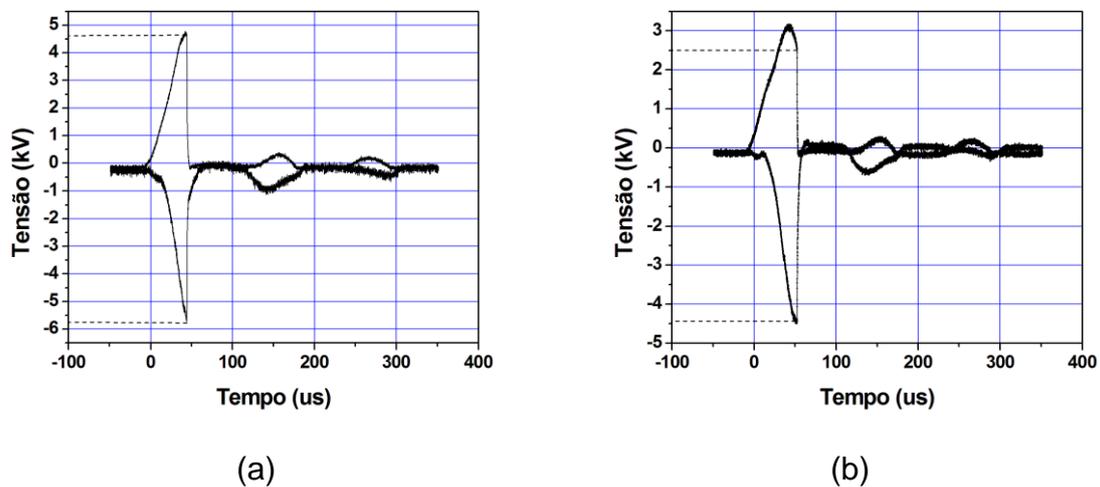


Fig. 5. Testes de BD para os capacitores cerâmicos 1 (a) & 2 (b).

Para verificar o canal de *flashover* formado durante os testes de rigidez dielétrica no dielétrico do capacitor foi feita uma análise preliminar num estereoscópio com câmara digital mostrando claramente esta região de BD, conforme mostra a Fig. 6.



Fig. 6. Canal de *flashover* formado na borda do capacitor 2 durante o teste de BD.

Por outro lado, para as amostras despolarizadas, os testes de BD em condições pulsadas revelaram valores da ordem de 4,75KV/mm para amostra PZT-D-01 e de 4,5KV/mm para a amostra PZT-D-02, como indicado respectivamente pelas Figs. 7(a) e (b). Como se pode observar estes valores são praticamente duas vezes menor do que aqueles obtidos com os capacitores a base de titanatos de bário e se considerarmos que a rigidez dielétrica DC para PZTs seja da ordem de 3 kV/mm, tem-se um incremento de apenas 1,5 na rigidez em condições pulsadas em relação ao valor contínuo. Por último, é mostrado a imagem na Fig. 8 o canal de *flashover* (vista de topo) formado na superfície da amostra PZT-D-01 obtida no MEV, onde se pode observar que a estrutura porosa de grãos foi claramente removida pelo BD para a formação do canal.

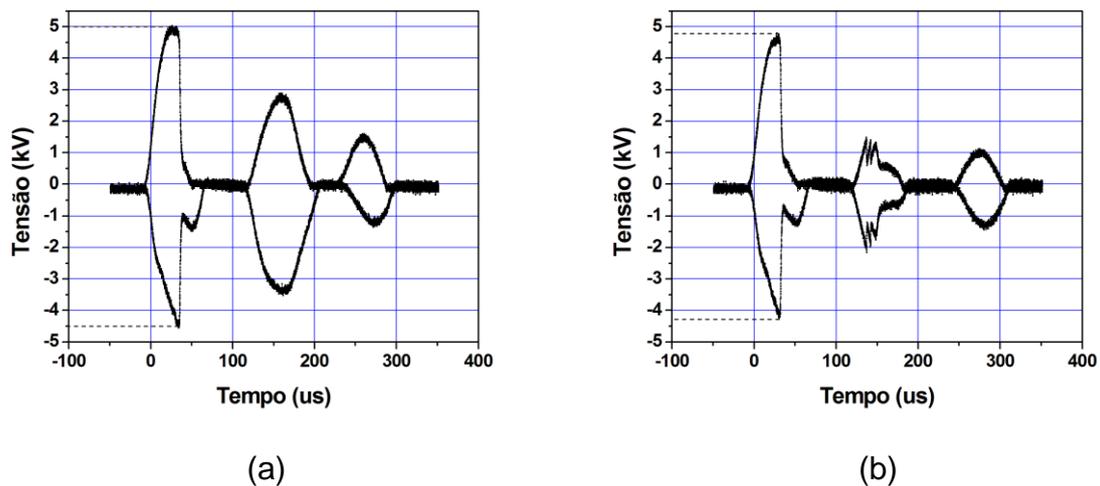


Fig. 7. Testes de BD das amostras PZT: (a) PZT-D-01 e (b) PZT-D-02.

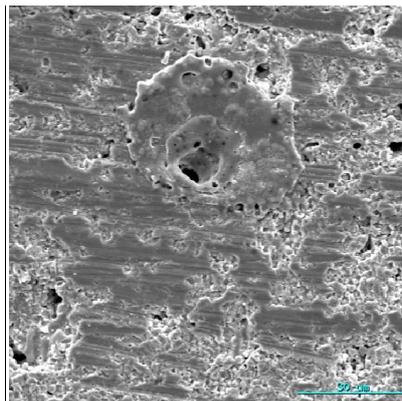


Fig. 8. Imagem do MEV obtida para a amostra PZT-D-01, mostrando o canal de *flashover* formado durante o BD (régua em 30 μm).

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos através dos testes indicaram que a cerâmica PZT despolarizada possui um comportamento mais linear quando comparado com capacitores cerâmicos comerciais a base de titanatos, apresentando uma variação da constante dielétrica de apenas 17% em função da tensão aplicada enquanto que para os capacitores chega a apresentar, de acordo com os testes, variação maior do que 50 %. Entretanto, a rigidez dielétrica do PZT em condições pulsadas medida foi aproximadamente duas vezes menor (da ordem de 45 kV/cm) quando comparado com compostos a base de titanatos de bário + estrôncio (90 kV/cm). Outra característica importante a ser investigada em trabalhos futuros é se campos intensos próximos da ruptura DC dielétrica do PZT (na faixa de 2 a 5 kV/mm dependendo da espessura da cerâmica) induzem uma leve ferroelectricidade em amostras PZT despolarizadas, o que pode causar perdas nestes dielétricos a serem usados nos sistemas DC de carregamento⁶. Outro tópico importante observado na literatura ⁽⁶⁾ é que o titanato de bário puro na fase ferroelétrica (estrutura perovskita não-centrossimétrica) apresenta uma constante dielétrica da ordem de 1150 sem campo aplicado, caindo para 770 em 3 kV/mm, produzindo desta forma uma variação de quase 33 %. Neste aspecto, pode-se concluir que o PZT apresenta um comportamento mais linear do titanato de bário, mesmo que esteja na fase ferroelétrica.

REFERÊNCIAS

- [1] MOULSON, A. J.; HERBERT J.M. ***Electroceramics Materials, Properties and Applications***, England: John Wiley & Sons, 2003.

- [2] TAKAHIRO Y.; MASAKO, K.; NORIZAKU, S. Influence of poling conditions of the electric properties of PZT ceramics. ***Journal of Materials Science: Materials in Electronics*** 11 (2000) 425-428.
- [3] ROSSI, J.O; SIQUEIRA, R. H. M and SILVA, L. P; Estudo da dependência da capacitância de capacitores cerâmicos comerciais com a tensão e temperatura. In: 19º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS DOS MATERIAIS. ***Anais do 19º CBECiMat***, Campos do Jordão, Nov. 2010, p. 1082-1089.
- [4] CASTRO, P.A. ***Studies of electric breakdown under pulsed conditions***. 71p. (Thesis – MSc. In Electrical Engineering) – Electrical & Computer Eng. Dept., UNM, NM, May 2010.
- [5] JOHNSON, K.M. Variation of Dielectric Constant with voltage in Ferroelectrics and its application to parametric devices. ***Journal of Applied physics***, vol. 33, no. 9, Sept. 1962, p. 2826-2831.
- [6] ROBERTS, S. Dielectric and piezoelectric properties of barium titanate. ***Physical Review***, vol.71, no. 12, June 1947, p. 890-895.

STUDY OF ELECTRIC PROPERTIES OF LEAD ZIRCONATE TITANATE TYPE CERAMICS

ABSTRACT

In this work the study of electric properties of lead zirconate titanate (PZT) ceramics were carried out taking into account their dielectric strength and the variation of the dielectric constant as a function of the applied voltage (CxV). These tests are very important for evaluating the amount of volumetric energy stored and checking the possibility of construction of high voltage ceramic capacitors with reduced size. PZT ceramics samples (25mm x 2mm) were tested using a capacitance meter isolated from the HV DC power supply for the CxV measurements and a 60KV impulse generator for the HV breakdown tests. From the results obtained due to high dielectric strength (40 KV/cm) and the small variation of C with the applied voltage (<15%) measured one can conclude that these ceramics may be used as dielectric mediums in high voltage storage systems, when depolarized to avoid dielectric damage.

Key-Words: dielectric strength, ceramics, PZT.