

4.6 Piezoelétricos

Na seção anterior apelamos para o argumento “Deus é Brasileiro - portanto é bonzinho e deve ter feito o mundo de tal forma que a função que descreve a dependência da polarização \vec{P} do campo elétrico é amigável e pode ser escrita como série de Taylor”. Argumentamos ainda que nos nossos laboratórios modestos os campos elétricos são tão fracos que os termos quadráticos, cúbicos e de mais alta ordem podem ser desprezados. Daí pulamos para a conclusão que \vec{P} depende linearmente de \vec{E} . Mas uma série de Taylor começa com um termo de ordem zero e não com um termo linear! Será que poderia haver uma polarização que não é causada por um campo elétrico? Em certos cristais com baixa simetria isto pode de fato ocorrer. Nessas substâncias há um termo de ordem zero:

$$\vec{P} = \vec{P}_0 + \epsilon_0 \chi \vec{E} \quad (4.6.1).$$

Correspondentemente temos que modificar a relação entre \vec{D} e \vec{E} (fórmula 4.5.18):

$$\vec{D} = \vec{P}_0 + \epsilon_0 \kappa \vec{E} \quad (4.6.2)$$

O mais interessante nesta polarização de ordem zero é o fato de que ela pode ser modificada com a aplicação de força mecânica no cristal. Os irmãos Jacques¹ e Pierre² Curie descobriram este efeito em 1880. O efeito é chamado *efeito piezoelétrico*³ (do grego $\pi\acute{\epsilon}\zeta\epsilon\iota\nu$ = apertar). Jacques e Pierre Curie notaram que cristais de turmalina, de quartzo e de topázio apresentavam cargas elétricas nas superfícies quando submetidos a uma tensão mecânica [1, 2].



Fig. 4.6.1 Turmalina $\text{Na}(\text{Mg,Fe,F,Li,Mn,Al})_3\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH,F})_4$.



←Fig. 4.6.2 Quartzo SiO_2

Um ano depois Jonas Ferdinand Gabriel Lippmann⁴ mostrou com argumentos baseados na termodinâmica que deva existir também o efeito inverso, isto é, quando se aplica uma tensão elétrica nestes cristais, eles devem se



deformar [3]. Logo os irmãos Curie observaram este efeito inverso também.

Fig. 4.6.3 Topázio $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{F, OH})_2$

¹ Jacques Curie (29/10/1855 – 19/02/1941) Trabalhou com cristalografia e condutividade de cristais.

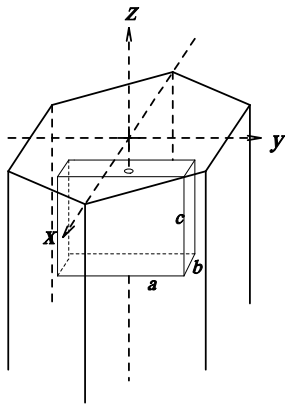
² Pierre Curie (15/05/1859 – 19/04/1906) fez importantes descobertas sobre magnetismo, trabalhou com cristalografia, introduziu os métodos da teoria de grupos na física, distinguiu vetores e pseudovetores e executou trabalhos heroicos sobre radioatividade e energia nuclear junto com sua esposa Marie Curie.

³ Este nome foi sugerido por Wilhelm Gottlieb Hankel em 1881 [6]. Hankel estudou este efeito experimentalmente na Universidade de Leipzig.

⁴ Jonas Ferdinand Gabriel Lippmann (16/08/1845 – 13/07/1921) Lippmann inventou um medidor de voltagem baseado em capilaridade e que consegue medir diferenças de potencial na ordem de 0,1 mV. Este instrumento foi usado no primeiro aparato de eletrocardiograma. Ele inventou ainda um dispositivo que ajusta telescópios para compensar a rotação da Terra. Sua invenção mais famosa é um método de fotografia colorida que não usa pigmentos, mas gera as cores por interferência.

Com o cristal de quartzo, veremos que mecanismo produz este efeito. No quartzo cada átomo de silício está no centro de um tetraedro cujos vértices são ocupados por um átomo de oxigênio (compare com a figura 4.6.4). Isto pode parecer estranho tendo em vista que a fórmula química do quartzo é SiO_2 e não SiO_4 . Mas cada átomo de oxigênio é compartilhado por dois tetraedros. No cristal, estes tetraedros são arrumados formando hélices que enrolam por volta de eixos paralelos ao eixo central do cristal hexagonal. Nas figuras 4.6.5 e 4.6.6 chamei este eixo de z . A figura 4.6.7 mostra uma fotografia de um modelo químico de um pedaço da hélice.

Fig. 4.6.4 Tetraedro de quatro oxigênios com um silício no centro. ↓



←Fig. 4.6.5 Parte de um cristal de quartzo com eixos de coordenadas e com um paralelepípedo de lados a , b , c no interior que pode servir como elemento piezoelétrico depois de cortá-lo do cristal.

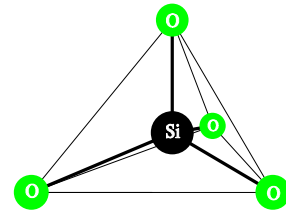


Fig. 4.6.6 Hélice de SiO_2 vista de cima. Andando no sentido anti-horário ($1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$) descemos a “escada caracol”. Os oxigênios perto do eixo da hélice ligam os elementos da própria hélice. Os oxigênios mais afastados do eixo ligam esta hélice nos seus vizinhos. No lado direito aparece a hélice deformada por pressão externa. As linhas finas de vermelho e azul permitem determinar os baricentros dos triângulos formados pela projeção dos Si e dos O da hélice no plano perpendicular ao eixo z .

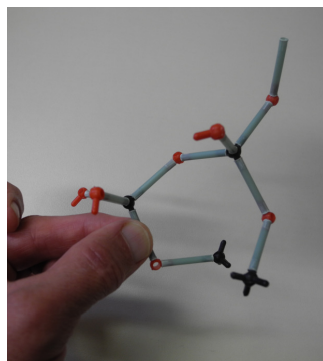
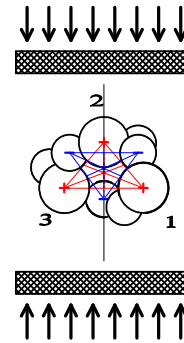
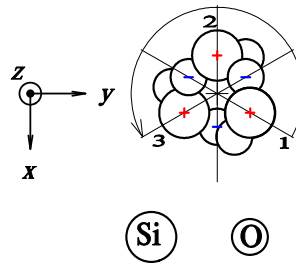


Fig. 4.6.7 Fotografia de um modelo da hélice. A direção de vista é quase paralela ao eixo z das outras figuras. Agradecemos a Flávia C. Machado (Dep. de Química –UFJF) pela ajuda com este modelo.

Se projetamos os átomos da hélice no plano $x-y$, obtemos dois triângulos; um formado pelos átomos de silício e outro pelos átomos de oxigênio. Notamos um fato importante: a figura da hélice muda se giramos tudo por 180° em torno do eixo z . Então para o cristal os dois lados do eixo x , o positivo e o negativo, não são equivalentes. Chama-se isto um eixo polar. O efeito piezoelétrico ocorre somente em cristais que

possuem um eixo polar.

A hélice se deforma quando se aplica pressão no cristal apertando na direção do eixo x . O lado direito da figura 4.6.6 mostra esta deformação de maneira muito exagerada. Na figura a deformação relativa é na ordem de 20%. As deformações relativas típicas nas experiências ficam na faixa de 10^{-6} . Devido ao tamanho menor dos átomos de oxigênio e devido a detalhes das ligações químicas, o triângulo dos oxigênios não sofre a mesma alteração relativa que o triângulo dos silícios. Como se percebe na figura, isto leva a um afastamento dos baricentros destes triângulos. Como os átomos de oxigênio são mais

negativos do que os de silício, este afastamento dos baricentros resulta na formação de um momento de dipolo. Então surge uma polarização \vec{P}_0 .

Para observar o efeito piezoelétrico, Jacques e Pierre Curie cortaram pedaços adequados dos cristais, como no caso do quartzo aquele paralelepípedo mostrado na figura 4.6.5, depositaram filmes de metal em duas faces formando um capacitor de placas paralelas e submeteram este capacitor a forças elevadas. As placas deste capacitor foram ligadas eletricamente a um medidor de tensão muito sensível. Este instrumento, conhecido como eletrômetro de quadrantes, tinha um condutor em forma de borboleta pendurado num fio de torção que pode girar dentro de uma caixa metálica redonda dividida em quatro partes. A figura 4.6.8 mostra o esquema deste instrumento. As partes A e C estão eletricamente interligadas e as partes B e D também. Cada par de partes representa um pólo deste voltímetro. Quando há uma diferença de potencial entre os pares, o condutor em forma de borboleta gira, e este giro é indicado com um feixe de luz que se reflete num espelho fixo no fio de torção.

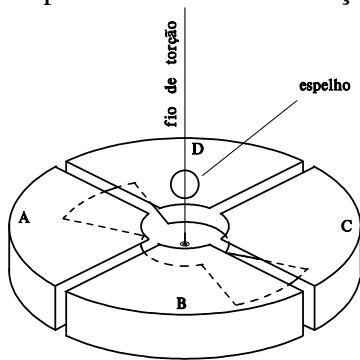
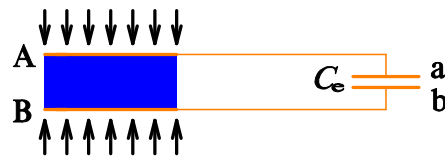


Fig. 4.6.8 Esquema de um eletrômetro de quadrantes como aquele usado pelos irmãos Curie.

Sem entrar nos detalhes do funcionamento deste instrumento, notamos que ele é também um capacitor. Então podemos descrever a experiência com o esquema elétrico mostrado da figura 4.6.9.

Fig. 4.6.9 Esquema elétrico de piezo-cristal ligado num eletrômetro de capacitância C_e .

A diferença de potencial $V_A - V_B$ entre os filmes metálicos A e B no cristal tem que ter o mesmo valor da diferença de potencial entre as placas do capacitor que representa o eletrômetro. Seja $d_{a.pe.}$ a distância das placas A e B da amostra piezoelétrica e $A_{a.pe.}$ a área destas placas. Vamos supor que o eixo x das figuras 4.6.5 e 4.5.7 aponte da placa A até a placa B da figura 4.6.9. Com a lei de Gauss na forma interfacial 4.5.12, obtemos para a carga na placa A



$$Q_A = A_{a.pe.} (\hat{x} \cdot \vec{P}_0) + A_{a.pe.} \epsilon_0 \kappa \frac{V_A - V_B}{d_{a.pe.}} \quad (4.6.3)$$

onde \vec{P}_0 é a polarização de ordem zero criada pela compressão do cristal. O condutor formado pelo filme A e o fio que liga A na placa **a** do capacitor externo está neutro. Então a carga q_a na placa **a** do capacitor tem o valor de $-Q_A$. Com $-Q_A / (V_A - V_B) = C_e$ podemos eliminar Q_A na fórmula (4.6.3)

$$-C_e (V_A - V_B) = A_{a.pe.} (\hat{x} \cdot \vec{P}_0) + A_{a.pe.} \epsilon_0 \kappa \frac{V_A - V_B}{d_{a.pe.}} \quad (4.6.4)$$

Com a capacitância

$$C_{a.pe.} = \frac{A_{a.pe.} \epsilon_0 \kappa}{d_{a.pe.}} \quad (4.6.5)$$

da amostra piezoelétrica podemos escrever o resultado (4.6.4) na forma

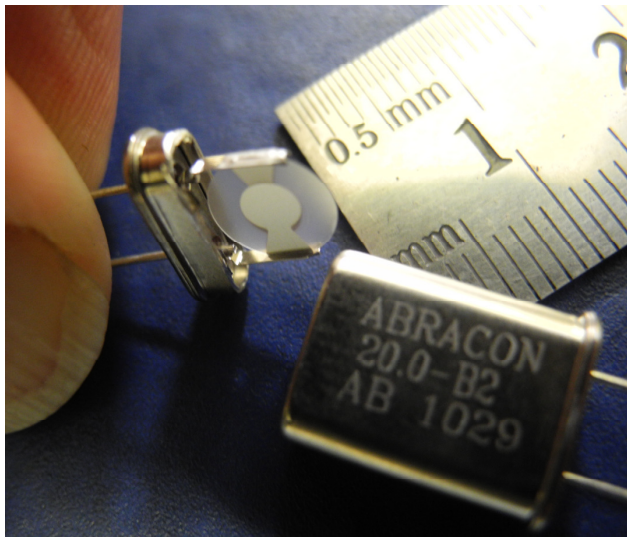
$$V_A - V_B = - \frac{A_{a.pe.} (\hat{x} \cdot \vec{P}_0)}{C_e + C_{a.pe.}} \quad (4.6.6)$$

Então na experiência aparece uma voltagem que permite determinar a componente x da polarização \vec{P}_0 .

Além de topázio, quartzo e turmalina existem outros materiais piezoelétricos, inclusive materiais sintéticos que foram desenvolvidos para aplicações específicas.

Descrevemos o efeito piezoelétrico com bastante detalhe porque este efeito tem muitas aplicações de suma importância na vida moderna. Em cada telefone celular, em cada computador, nos aparatos de GPS, nos relógios de pulso, em cada carro construído após 2000 e em inúmeros outros equipamentos há pelo menos um cristal de quartzo que oscila e, através do efeito piezoelétrico, gera um sinal elétrico oscilatório cujo período serve como base para medidas extremamente precisas de tempo. Como qualquer oscilação mecânica, a oscilação de um pedaço de quartzo sofre alguma perda de energia por amortecimento. Para manter a oscilação com a mesma amplitude, é necessário repor a energia perdida. Isto é feito com a ajuda do efeito piezoelétrico inverso. A oscilação elétrica é amplificada e é jogada de volta nos eletrodos nas faces do cristal.

Fig. 4.6.10 Quartzos de osciladores eletrônicos. Um foi aberto para mostrar a estrutura interna.



Estes cristais de quartzo usados em circuitos eletrônicos têm forma de placas finas com espessuras de aproximadamente 0,1 mm e eles vêm encapsulados num invólucro metálico hermeticamente fechado. A figura 4.6.10 mostra dois quartzos de oscilador. Num deles destruí o invólucro para poder mostrar o interior. Os eletrodos nas duas faces aparecem. O número 20.0 que aparece no invólucro intacto indica que este cristal oscila com a frequência de 20 MHz. No invólucro aparece apenas um zero após o ponto

decimal, mas estes quartzos geralmente tem uma tolerância relativa típica de 10^{-5} . Há relógios ainda muito mais precisos, a saber, os relógios atômicos cuja base de tempo é o período de oscilação de um átomo. Mas mesmo estes relógios atômicos usam relógios de quartzo. A eletrônica dos relógios atômicos conta oscilações de um quartzo e as oscilações do átomo são apenas usadas para corrigir minúsculos desvios. Os relógios atômicos não têm apenas aplicações científicas. Provavelmente a maioria dos usuários do sistema GPS não sabe disso, mas nos satélites que geram as coordenadas do sistema GPS há relógios atômicos. Todo este sistema de localização na superfície terrestre é baseado em medidas extremamente precisas de tempo. Os satélites emitem sinais e a medida dos tempos de recepção destes sinais permite calcular a posição do usuário.

Um cristal aberto como aquele na minha mão da figura 4.6.10 pode ser usado numa outra aplicação interessante. O físico Günter Sauerbrey⁵ desenvolveu um método de medir espessuras de filmes finos de metais durante o processo de evaporação dos filmes [6]. Imagine que queiramos depositar um filme metálico de apenas algumas dezenas de nanômetros numa amostra e que a espessura precisa ter um valor bem conhecido. Este processo é geralmente feito numa câmara de vácuo. Um estoque do metal a ser depositado é aquecido eletricamente e uma amostra é exposta ao vapor do metal. O vapor condensa na amostra fria. Neste processo, um cristal como aquele da figura 4.6.10 pode ser colocado ao lado da amostra com as “pernas” do cristal ligadas num circuito que mantêm o cristal oscilando. Na medida em que se deposita metal no cristal, aumenta a massa que oscila, e se altera a frequência. Medidas muito precisas da frequência permitem determinar a espessura do filme depositado. De certa forma temos com isto uma balança para massas incrivelmente pequenas.

O uso do efeito piezoelétrico para medidas de tempo não foi a primeira aplicação que este efeito encontrou. Na primeira guerra mundial o efeito piezoelétrico e seu inverso foram usados para detecção e geração de som em sistemas de localização de submarinos. Hoje todo sistema de geração de imagens por ultrassonografia usa piezoeletricidade para geração e captação de som. As aplicações não se limitam à área médica. Também em controles de qualidade de inúmeros objetos industriais, a ultrassonografia é implementada. Ondas sonoras geradas com piezoeletricidade são ainda aplicadas na medicina em ecocardiografia, litotripsia extracorpórea e para estímulo de circulação. Em outras áreas estas ondas são aplicadas para geração de aerossóis, homogeneização de misturas e até para levitação de peças com pressão de radiação sonora. Na óptica, ondas sonoras geradas com piezoelétricos são usadas para desviar feixes de luz. Algumas impressoras a laser usam este efeito, e alguns sistemas de chaveamento de fase⁶ de laser, também.

Com cristais piezoelétricos podemos transformar uma força num sinal elétrico. Consequentemente estes elementos podem ser usados como medidores de força.

Piezoeletricidade pode também ser usada para geração de alta tensão. Há acendedores de gás que geram uma faísca elétrica com uma batida de uma mola num pequeno elemento piezoelétrico.

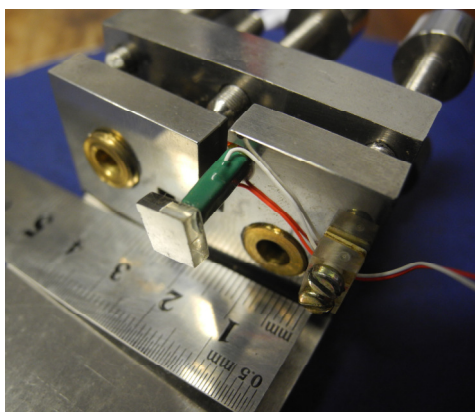


Fig. 4.6.11 Motor piezoelétrico (o bastão verde) que permite mover um pequeno espelho.

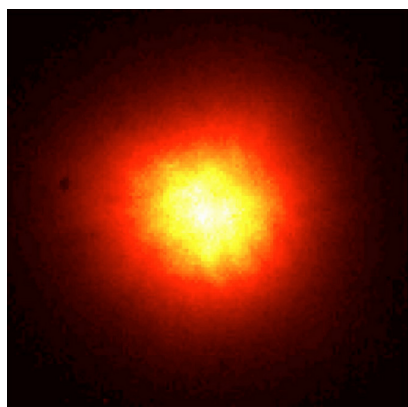
Há aplicações muito importantes do efeito inverso usando os piezoelétricos como motores. Em laboratórios de óptica espelhos e outros elementos ópticos podem ser deslocados com muita precisão usando motores piezoelétricos. A figura 4.6.11 mostra um pequeno espelho montado num motor piezoelétrico que usamos no nosso laboratório para uma aplicação em interferometria⁷. Na astronomia usam-se piezoelétricos para induzir minúsculas deformações nos espelhos de telescópios para

⁵ Günter Hans Sauerbrey 1933 – 2003 . De 1974 até 1998 Sauerbrey foi o diretor da PTB (Physikalisch Technische Bundesanstalt) instituição na qual Max Planck tinha descoberto a famosa constante de Planck no início de século XX.

⁶ Chaveamento de fase é um método de gerar pulsos de luz intensos de curta duração.

⁷ Interferometria é um método de medida que usa o efeito de interferência de ondas.

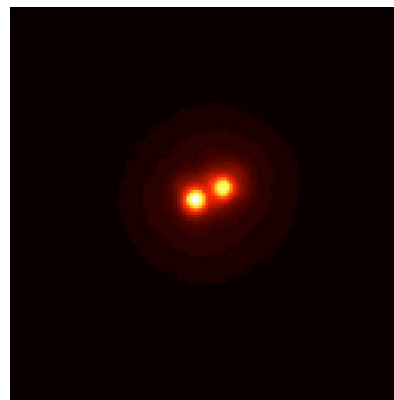
compensar defeitos de imagem induzidas por turbulências na atmosfera terrestre. As deformações necessárias são calculadas com um computador e são momentaneamente (em milissegundos) criadas no espelho. Claro que o computador precisa receber alguma informação daquilo que seria o correto para poder compensar aquilo que está errado. Então nestes telescópios há um laser potente que cria um ponto luminoso na alta atmosfera e este ponto é tomado como referência. As figuras 4.6.12 e 13 mostram imagens⁸ de uma estrela dupla sem e com correção.



The Star HIC 59206 (uncorrected image)

← Fig. 4.6.12 Imagem de uma estrela dupla com sistema de correção desligado.

Fig. 4.6.13 Imagem da estrela da figura 12 com o sistema de correção ligado. O borrão da fig.12 resulta ser uma estrela dupla com separação angular de 0,120 arcsegundos = $3,33 \times 10^{-5}$ graus. →



The Star HIC 59206 (AO corrected image)

Em 1981 Gerd Binnig, Heinrich Rohrer, Christoph Gerber e Edmund Weibel deram início a uma nova gama de aplicações dos piezo-motores com a invenção do microscópio de corrente de tunelamento. Eles combinaram três piezo-motores de tal forma que uma minúscula agulha pudesse ser deslocada nas direções x , y e z . A ideia era de obter informação sobre uma superfície de um objeto da mesma forma como um cego “enxerga” a superfície de um objeto tateando a superfície com o dedo. No caso do cego a captação da informação é feita com os nervos de tato na ponta do dedo. No caso do microscópio de corrente de tunelamento, ela é feita medindo uma corrente de tunelamento que passa da amostra para a agulha através de um espaço vazio de aproximadamente um nanômetro. Os piezo-motores movem a agulha em cima da superfície de uma amostra varrendo esta num zig-zag e sempre mantendo a distância regulada de tal forma que a corrente de tunelamento fique constante. Binnig, Rohrer, Gerber e Weibel montaram este instrumento nos laboratórios da IBM. Quando eles experimentaram o equipamento pela primeira vez, não conseguiam acreditar no que viram: na tela do computador que transformava as informações em imagem aparecia átomo por átomo da superfície da amostra. Esta foi uma das maiores invenções dos tempos modernos. A possibilidade de enxergar átomos individuais em superfícies revolucionou um ramo importantíssimo da química, a catálise heterogênea. Catalisadores são sumamente importantes na indústria química e envolvem volumes de valores gigantes na economia. Só para se ter uma ideia: 1% de toda energia gasta pela humanidade é por conta da fabricação de fertilizantes para a agricultura. Imaginem que diferença um catalisador pode fazer reduzindo o gasto de energia neste processo pela metade! Entender um catalisador depende crucialmente do conhecimento da estrutura exata de superfícies, e o microscópio de corrente de tunelamento é a ferramenta que fornece estes dados. Binnig, Gerber e Calvin Quate inventaram depois ainda microscópios que usam o mesmo sistema de varredura com piezo-motores, mas que

⁸ Fonte das imagens: <http://www.eso.org/gallery/v/ESOPIA/Stars/phot-12b-03-normal.jpg.html>

usam outros efeitos físicos para obtenção de informação, por exemplo, a força que átomos exercem sobre átomos muito próximos.

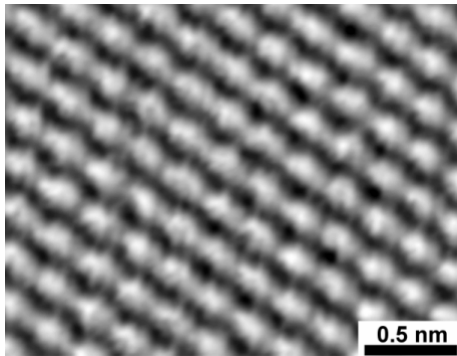


Fig. 4.6.14 Imagem de microscópio de corrente de tunelamento da superfície de grafite.

Além da piezoelectricidade há ainda outro efeito relacionado com a polarização de ordem zero. É o efeito piroelétrico que consiste na mudança da polarização de ordem zero provocada por uma mudança da temperatura de um cristal. Em 1824 Sir David Brewster⁹ deu o nome de piroelectricidade a este efeito. Primeiros fenômenos provocados por este efeito já tinham sido observados por Teofrasto¹⁰ em 314 antes de Cristo. Em 1707 e 1717 estes fenômenos foram redescobertos por Johann Georg Schidy e Louis Lemery. Em 1747 Carolus Linnaeus associava estes fenômenos com eletricidade e René Just Haüy investigou o efeito por volta de 1817 mais detalhadamente. O efeito piroelétrico é usado em certos medidores de potência de luz, mas a gama de aplicações é muito menor do que da piezoelectricidade.

Exercícios:

E 4.6.1: A componente x da polarização de ordem zero induzida por uma pressão P apertando as faces de uma placa de quartzo como aquela da figura 4.6.5 na direção x vale $\hat{x} \cdot \vec{P}_0 = d_{11} P$ onde a constante d_{11} vale $2,3 \times 10^{-12} \text{ m V}^{-1}$. Uma destas placas tem as seguintes dimensões (compare com a Fig. 4.6.5): $a = c = 10 \text{ mm}$, $b = 1 \text{ mm}$. Calcule a carga que aparece na face da placa quando esta for apertada com uma força de 10^4 N . Nas superfícies da placa há filmes metálicos que são ligados a um eletroscópio cuja capacitância vale 1 pF . A constante dielétrica do quartzo vale $\kappa = 4,5$. Calcule a diferença de potencial que a aplicação da força provocará.

E 4.6.2: Escreva os pontos de destaque desta seção.

Literatura Complementar:

[1] Jacques and Pierre Curie (1880) "Développement par compression de l'électricité polaire dans les cristaux hémihédres à faces inclinées" *Bulletin de la Société minéralogique de France*, vol. 3, p. 90 - 93. Reimpresso em: Jacques and Pierre Curie (1880) Développement, par pression, de l'électricité polaire dans les cristaux hémihédres à faces inclinées, *Comptes rendus ...*, vol. 91, p. 294 - 295.

[2] Jacques and Pierre Curie (1880) "Sur l'électricité polaire dans les cristaux hémihédres à faces inclinées" *Comptes rendus ...*, vol. 91, p. 383 - 386.

[3] Lippmann G. "Principe de conservation de l'électricité" *Ann. Chim. Phy.* **24**, (1881), 145-178.

Lippmann era especialista no assunto de combinar máquinas elétricas e termodinâmica. Já quatro anos antes da descoberta do efeito piezoeletrico ele publicou um trabalho sobre esta combinação.

⁹ Sir David Brewster (11/12/1781 – 10/02/1868) deu importantes contribuições na óptica.

¹⁰ Θεόφραστος; 371 – c. 287 AC Sucessor de Aristóteles na escola peripatética.

- [4] G. Lippmann: „Extencion du principe de Carnot à la théorie dès phénomène électrique. Équacions différentielles de l'équilibre et du mouvement d'um système électrique réversible quelconque.” *Comptes rendus* 81 (1876) 1425-1428.
- [5] Willhelm G. Hankel “Über die Aktino- und Piezoelektrischen Eigenschaften des Bergkristalls und ihre Beziehung zu den Thermoelektrischen“ *Leipzig Abhandlungen* 12, (1881) 459-547.
- [6] Sauerbrey, Günter (April 1959), "Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung", *Zeitschrift für Physik* **155** (2): 206–222, [Bibcode:1959ZPhy..155..206S](#), [doi:10.1007/BF01337937](#)