

Usando luz síncrotron para desvendar a cristalografia de materiais piezoelétricos e suas dinâmicas

Pesquisador responsável: Flávia Regina Estrada

Objetivo:

Construir um dispositivo para aplicação de campo elétrico em cerâmicas compatível com a medida de difração de raios X na linha de luz Paineira.

Introdução:

“Por que a água ferve a 100°C e o metano a -161°C, por que o sangue é vermelho e a grama é verde, por que o diamante é duro e a cera é macia, por que a geleira derrete e o ferro fica duro quando são martelados, como os músculos contraem, como a luz do sol faz as plantas crescerem, como organismos vivos são capazes de evoluírem formas cada vez mais complexas... As respostas para todos esses problemas vieram da análise estrutural.” Max Perutz, Julho 1996 (Churchill College, Cambridge).

Cristalografia é o ramo da ciência que descreve o arranjo dos átomos em um material sólido. Um exemplo de arranjo cristalino periódico é mostrado na Figura 1(a). Além de ser responsável pela análise estrutural, ela é a responsável por descrever os defeitos nos sólidos, i.e. posições em que a periodicidade do arranjo é quebrada. Neste trabalho usaremos cristalografia para explicar como o campo elétrico deforma a rede de diferentes cerâmicas piezoelétricas.

Materiais piezoelétricos são aqueles que sofrem uma deformação devido à aplicação de um campo elétrico [1]. Estes por sua vez geram eletricidade devido a variação de força mecânica. Por essas propriedades eles são aplicados em sensores, posicionadores, dispositivos ultrassônicos, entre outros. Para o caso das cerâmicas policristalinas, a piezoelectricidade tem origem na manipulação de dipolos elétricos naturais devido à descentralização entre cátions e ânions. Essa ausência de simetria entre as posições de cátions e ânions está mostrada na figura 1(b), onde a seta amarela indica o dipolo elétrico formado por essa descentralização. Desta forma, ao aplicar um campo elétrico este dipolo sofre deformação e/ou rotações, que resulta em deformação da rede cristalina. Tais deformações da rede cristalina muitas vezes são minúsculas, dependentes de direção e podem ser medidas usando a técnica de difração de raios X [2].

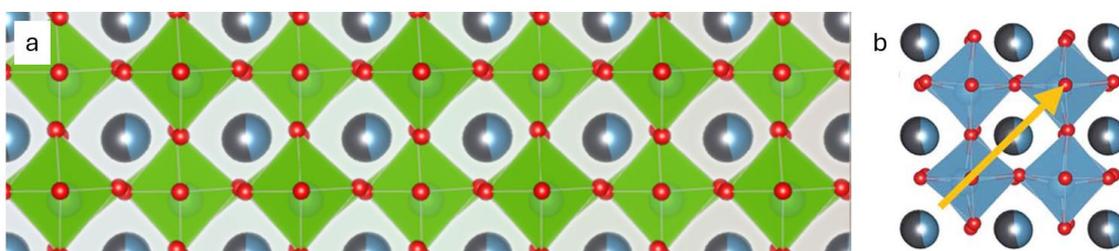


Figura 1: (a) rede cristalina de uma material com estrutura perovskita como o BaTiO_3 , onde os íons grandes são cátions e os íons vermelhos pequenos que formam um octaedro verde são os ânions de oxigênio. (b) exemplo se estrutura não centrossimétrica que possui dipolo elétrico (seta amarela).

Para utilizar as propriedades de piezoelectricidade, o material deve ser eletricamente polarizado. Esta regra se aplica a todas as classes: monocristais, cerâmicas policristalinas, filmes finos e polímeros. Neste projeto trabalharemos nas cerâmicas policristalinas.

Estado da arte:

O processo de polarizar eletricamente um material piezoelétrico é usado para alinhar aplicando um campo elétrico externo domínios com dipolos elétricos que estavam orientados aleatoriamente. Este é geralmente um processo empírico que aplica um campo elétrico DC alto (de 1 kV/mm até 4 kV/mm – que é 4 vezes maior que a quebra dielétrica do ar) a altas temperaturas (de 60°C a 150°C) por durações que variam de 1 à 30 minutos. Às vezes, tal polarização só pode ser alcançado aplicando pulsos elétricos [3,4,5,6]. Embora seja um método utilizado ao longo do último século, existem poucos estudos que relacionam a deformação e a polarização macroscópica elétrica aos coeficientes piezoelétricos resultantes. Portanto, a avaliação da deformação e da polarização espontânea em função do campo elétrico, temperatura ou tempo durante os processos de polarização são fundamentais para entender a piezoelectricidade [7]. Esse entendimento pode oferecer insights e otimizar suas aplicações.

A hipótese principal a estudada aqui é que durante e depois da aplicação de campo elétrico, a descrição da dinâmica da rede, suas deformações, fadigas e envelhecimento são parâmetros poderão otimizar a performance das cerâmicas piezoelétricas. Existem dois limites técnicos principais que descrever o estado da arte para a avaliação dessas hipóteses, são eles: 1- resolução temporal visto que essas dinâmicas podem acontecer em escala de segundos a minutos, e 2- resolução espacial, visto que muitas vezes essas deformações são minúsculas. Para atuar no estado da arte nesses sistemas piezoelétricos, difração de raios X coletada usando radiação síncrotron em alta energia e com detectores rápidos possibilitarão a avaliação detalhada desta hipótese.

Metodologia:

As medidas de difração de raios X com alta energia e com coleta rápida de dados serão feitas na linha de luz Paineira do Sirius. Neste caso, podemos usar tanto o detector de alta resolução angular (MAC) quanto o detector de coleta rápida (PIMEGA). Uma ilustração da linha de luz é mostrado na Figura 2 identificando todos os itens.

Para a aplicação de campo elétrico in-situ, será usada uma fonte de alta tensão do tipo Trek. A cela onde será aplicada alta tensão deve ser desenvolvida neste projeto. A partir de então os estudos e validação serão feitas em cerâmicas piezoelétricas clássicas como o BaTiO₃ e o PZT.

Um grande desafio aqui é a construção desde dispositivo de forma que seja ainda compatível com a linha de luz Paineira, a ser acoplado no interior do difratômetro e mantendo o campo de coleta do difratograma livre. Um desenho do difratômetro é mostrado na Figura 2(a) e um exemplo de caminho para o raios X espalhado é mostrado no esquema da Figura 2(b). Existem dispositivos na literatura que inspiram o que iremos contruir, como o apresentado por Iacomini *et al.* [8].

Metas:

1 - Desenvolver um dispositivo para aplicação de campo elétrico in-situ em cerâmicas durante a caracterização estrutural compatível com a geometria da linha de luz Paineira.

3 – Desenvolver um sistema de caracterização de histerese ferroelétrica in-situ com difração de raios X.

2 – Caracterizar a deformação de materiais ferroelétricos clássicos (BaTiO₃ e PZT) e de novos materiais como (K,Na)NbO₃ dopada com Fe e Cu.

Cronograma:

Atividade /bimestre	1	2	3	4	5	6
Revisão teórica	x	x	x	x	x	x
Prototipagem de dispositivo		x			x	
Implementação na linha de luz				x	x	
Discussão de resultados		x	x	x	x	x
Relatório			x			x

Bibliografia:

- [1] N. Setter, "What is a ferroelectric – a materials designer perspective," *Ferroelectrics*, vol. 500, no. 1, pp. 164–182, 2017.
- [2] F. R. Estrada, A. Moreno-Gobbi D. Damjanovic, D. Garcia, Polar orientation and extension in a novel crystallographic model for PbTiO₃-based perovskites explaining the experimental ferroelectric thermal anomalies, *J. App. Crystallography* 57 (2024).
- [3] L. Liu, T. Rojac, J. Kimpton, J. Walker, M. Makarovic, J.F. Li, J. Daniels, Poling-induced inverse time-dependent microstrain mechanisms and post-poling relaxation in bismuth ferrite, *Appl. Phys. Lett.* 116 (2020). <https://doi.org/10.1063/5.0002235>.
- [4] M. Habib, X. Zhou, L. Tang, G. Xue, A. Rahman, F. Akram, D. Zhang, Enhancement of Piezoelectricity by Novel Poling Method of the Rare-Earth Modified BiFeO₃–BaTiO₃ Lead-Free Ceramics, *Adv. Electron. Mater.* 2201210 (2023). <https://doi.org/10.1002/aelm.202201210>.
- [5] S. Gorfman, A.A. Bokov, A. Davtyan, M. Reiser, Y. Xie, Z.G. Ye, A. V. Zozulya, M. Sprung, U. Pietsch, C. Gutt, Ferroelectric domain wall dynamics characterized with X-ray photon correlation spectroscopy, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 115 (2018) E6680–E6689. <https://doi.org/10.1073/pnas.1720991115>.
- [6] C.X. Qian, H.J. Feng, Q. Zhang, J. He, Z.X. Chen, M.Z. Wang, X.C. Zeng, Domain Wall Conduction in Calcium-Modified Lead Titanate for Polarization Tunable Photovoltaic Devices, *Cell Reports Phys. Sci.* 1 (2020) 100043. <https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2020.100043>.
- [7] L. Liu, J. Yi, M. Tang, Y. Cui, N.H. Khansur, K.G. Webber, F. Zhu, X. Li, K. Wang, T. Rojac, J. Daniels, D. Damjanovic, S. Wang, Y. Wang, Piezoelectric Properties of BiFeO₃ Exposed to High Temperatures, *Adv. Funct. Mater.* (2024). <https://doi.org/10.1002/adfm.202314807>.
- [8] Antonio Iacomini, Davide Sanna, Marzia Mureddu, Laura Caggiu, Costantino Cau, Stefano Enzo, Edgar Eduardo Villalobos-Portillo, Lorena Pardo, Sebastiano Garroni, Multipurpose X-Ray Stage and Its Application for In Situ Poling Studies, *Materials* 2025. <https://doi.org/10.3390/ma18051004>