

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
CENTRO DE CIÊNCIAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA  
LABORATÓRIO DE TELECOMUNICAÇÕES E CIÊNCIA E ENGENHARIA  
DE MATERIAIS – LOCEM**

**MUCIO COSTA CAMPOS FILHO**

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES DIELÉTRICAS E ÓPTICAS NA MATRIZ  
CERÂMICA  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  COM ADIÇÃO DE  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ .**

**FORTALEZA**

**2015**

## MUCIO COSTA CAMPOS FILHO

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES DIELÉTRICAS E ÓPTICAS NA MATRIZ  
CERÂMICA  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  COM ADIÇÃO DE  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Er}_2\text{O}_3/\text{Yb}_2\text{O}_3$ .**

Tese submetida à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Física, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Física. Área de concentração: Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra

**FORTALEZA**

**2015**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária  
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

C214e Campos Filho, Mucio Costa.

Estudo das propriedades dielétricas e ópticas na matriz cerâmica CaBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> com adição de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Mucio Costa Campos Filho. – 2015.  
170 f. : il. color.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Física , Fortaleza, 2015.

Orientação: Prof. Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra.

1. Cerâmicas ferroelétricas. 2. Ressoadores dielétricos. 3. Temperatura de freqüência ressonante. 4. Conversão ascendente de energia. I. Título.

CDD 530

---

**MUCIO COSTA CAMPOS FILHO****ESTUDO DAS PROPRIEDADES DIELÉTRICAS E ÓPTICAS NA MATRIZ  
CERÂMICA  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  COM ADIÇÃO DE  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Er}_2\text{O}_3/\text{Yb}_2\text{O}_3$** 

**Tese apresentada à Coordenação do Curso  
de Pós Graduação em Física Universidade  
Federal do Ceará, como parte dos  
requisitos para a obtenção do título de  
Doutor em Física.**

**Área de concentração: Física da Matéria  
condensada.**

**Aprovada em 09/02/2015**

**BANCA EXAMINADORA**

---

Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra (Orientador)

Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Dr. Mauro Miguel Costa

Universidade Federal do Mato Grosso - UFMT

---

Dr. José Wally Mendonça Menezes

Instituto Federal de Educação - IFCE

---

Dr. José Alves de Lima Júnior

Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire

Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dedico este trabalho aos meus pais, pela minha educação e sucesso, filhos por seres eternos e amáveis e minha adorável esposa Jocasta pela dedicação, paciência e companheirismo.

## AGRADECIMENTOS

À Deus pela Força durante essa grande jornada.

Ao Prof. Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra, pela orientação, pelo apoio e compreensão.

Ao Departamento de física, sob a coordenação do Prof.Dr. Antônio Gomes de Souza Filho do Programa de Pós-Graduação, pelo apoio e suporte do desenvolvimento deste trabalho.

Ao Dr. Júlio César Góes pela colaboração em projetos de pesquisa e por sua amizade.

A todos os colegas do Laboratório de Telecomunicações e Ciência e Engenharia de Materiais (LOCEM/UFC), pela colaboração incansável, discussões e idéias para este trabalho.

Ao Prof. Dr. José Marcos Sasaki do Laboratório de Raios-X do Departamento de Física da UFC.

Aos meus familiares e amigos, pelo apoio recebido para realização deste trabalho.

Aos demais funcionários e colegas do Departamento de Física e do Departamento de Engenharia de Teleinformática da UFC.

À Fundação Cearense de Apoio a Desenvolvimento Científico e Tecnológico (FUNCAP) pela bolsa concedida nos anos cursados de Doutorado vinculados ao Programa de Pós-Graduação em Física da UFC.

“Nada é tão maravilhoso que não possa existir, se admitido pelas leis da Natureza.”

(Michael Faraday)

## RESUMO

Uma forte demanda por materiais mais compactados, de baixo custo e de fácil fabricação são necessários para diversas aplicações tecnológicas, neste sentido diversos materiais cerâmicos são candidatos por suas propriedades dielétricas e ópticas. Neste presente trabalho, foram investigadas as propriedades estruturais, dielétricas e ópticas da fase ortorrômbica da matriz cerâmica ferroelétrica  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ , uma pseudo-perovskita de estrutura de camada de bismuto (BLSFs) do grupo espacial A21am da família aurivillius, preparada pelo método do estado sólido e sinterizada em baixas temperaturas. A preparação das amostras para análise estrutural e dielétrica, tiveram a adição de pentóxido de vanádio ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) à fase  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  calcinada, em proporções de 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 e 5.0 % em massa. Para obtenção das propriedades ópticas, a matriz cerâmica pura foi dopada com os íons terras raras érbio III ( $\text{Er}_2\text{O}_3$ ) e óxido de itérbio III ( $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ). O estudo da estrutura e composição das amostras foi feito através de difração de raios-X e a confirmação da fase única foi feita pelo Refinamento Rietveld. A caracterização vibracional foi obtida através da Espectroscopia Raman (SR). O estudo da morfologia, para análise de grão e contorno de grão, foi realizado através de Microscopia Eletrônica de Varredura. A caracterização dielétrica em radio freqüência foi realizada por Espectroscopia em Impedância a qual se verificou dois mecanismos de condutividade para todas as amostras analisadas, um em baixa freqüência e outro em alta freqüência. Os modelos de relaxação dielétrica se aproximam do modelo do tipo Cole-Cole. As medidas na faixa de microondas foram obtidas utilizando-se o método hakki-coleman e monopolo, chegou-se a um coeficiente de temperatura da frequência de ressonância ( $\tau_f$ ) próximo de zero com adição de  $\text{V}_2\text{O}_5$ . As medidas de permissividade dielétrica em radiofreqüência e microondas, realizadas em temperatura ambiente, tiveram um alto valor constante ( $\epsilon_r \approx 150$ ) com a adição de 1% de  $\text{V}_2\text{O}_5$ , e um valor da tangente de perda relativamente baixa em relação à família de Aurivillus ( $\tan[\delta] \approx 10^{-2}$ ) em 2 GHz. Uma simulação numérica foi realizada com cada amostra verificando-se aproximação com os dados experimentais. Nas amostras dopadas com terras raras foi verificado o fenômeno de conversão ascendente de energia com a presença de bandas intensas amostras de emissão de luz visível na região do verde e de bandas de menor intensidade na região do vermelho. O Material investigado tem potencial para aplicação em memórias voláteis, filtros capacitivos e componentes ópticos, como sensores, células fotoelétricas e *leds*.

**Palavras chaves:** Cerâmicas ferroelétricas; Ressoadores dielétricos; Temperatura de freqüência ressonante; Conversão ascendente de energia.

## ABSTRACT

A strong demand for compressed materials, low cost and easy to manufacture are needed for various technological applications, in this sense many ceramics are candidates for its dielectric and optical properties .In this work, structural, dielectric and optical phase of the orthorhombic ferroelectric ceramic matrix $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ were investigated, one pseudo-perovskite bismuth layer structure (BLSFs) of space group A21am of the aurivillius family, prepared by the solid state method and sintered in low temperatures. Sample preparation for structural analysis and dielectric, had the addition of vanadium pentóxido ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) to the phase  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  calcined in ratios of 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 and 5.0% by mass. To obtain optical properties of the ceramic matrix doped with rare earth ions erbiumIII ( $\text{Er}_2\text{O}_3$ ) and III ytterbium oxide ( $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ). The study of the structure and composition of the samples was done by X-ray diffraction and confirmation was made by single stage rietveld refinement. The vibrational characteristics was obtained by Raman spectroscopy (RS). The morphology study off or analysis of grain and grain boundary, was performed by scanning electron microscopy. The dielectric characterization of radio frequency spectroscopy was performed in impedance which occurred two conductivity mechanisms for all samples, one at low frequency and the on the rat high frequency. Models of dielectric relaxation approach the Cole-Cole type model. Measures in the microwave range were obtained using the hakki-coleman method and monopole, which gave a temperature coefficient of resonant frequency ( $\tau_f$ ) close to zero with the addition of  $\text{V}_2\text{O}_5$ . The dielectric permittivity measurements in radiofrequency and microwave, performe dat room temperature, had a high constant value ( $\epsilon_r \approx 150$ ) with the addition of 1% $\text{V}_2\text{O}_5$ , and a value of relatively low loss tangent for family aurivillus ( $\tan[\delta] \approx 10^{-2}$ ) at 2 GHz. A numerical simulation was performed with each sample verifying approach with the experimental data. In rare earth doped samples was checked energy up-conversion phenomenon with the presence of intense bands samples of visible light emission in the green region and a less intense bands in thered region.The investigated material has potential for application in volatile memories, capacitive filters and optical components such as sensors, solar cells and LEDs.

**Keywords:** ferroelectric ceramics, dielectric ressonators, resonant frequency temperature, up conversion energy.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Ciclo da histerese ferroelétrica de um dado cristal.....	26
<b>Figura 2</b> - Célula unitária da Estrutura Perovskita. ....	28
<b>Figura 3</b> - Estrutura do $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ no sistema Ortorrômbico. ....	28
<b>Figura 4</b> - Interferência entre os raios a nível planar .....	30
<b>Figura 5</b> - Foto de um picômetro para medida da massa aparente.....	34
<b>Figura 6</b> - Diagrama representativo dos níveis vibracionais de uma molécula.....	36
<b>Figura 7</b> - Processos de espalhamento Raman. ....	36
<b>Figura 8</b> - Vibrações presentes em moléculas isoladas .....	37
<b>Figura 9</b> - Exemplos de possibilidades de vibrações em uma rede cristalina .....	38
<b>Figura 10</b> - Modelo de Espectrômetro utilizado nas medidas de micro-Raman à temperatura ambiente. ....	39
<b>Figura 11</b> - Partes real e imaginária normalizadas da permissividade complexa em função da frequência normalizada. ....	45
<b>Figura 12</b> - Esquematização de um gráfico de impedância e respectivo circuito equivalente associado ( $R_g$ – resistência do interior do grão; $R_{fg}$ - resistência fronteira de grão; $C_{fg}$ - capacidade da fronteira de grão; $C_{el}$ - capacidade do eletrodo). ....	47
<b>Figura 13</b> - Representação do gráfico da permissividade imaginária sobre a real para equação de Dybye no gráfico Cole- Cole.....	48
<b>Figura 14</b> - Depressão dos arcos no plano complexo.....	49
<b>Figura 15</b> - Geometria de uma DRA cilíndrica .....	52
<b>Figura 16</b> - Campos dos modos $\text{TM}_{011}$ e $\text{HEM}_{011}$ .....	53
<b>Figura 17</b> - Ilustração do dispositivo utilizado na medida de Microondas pelo método Hakki-Coleman. ....	55
<b>Figura 18</b> - Elementos finitos distribuídos na DRA e no plano terra. ....	57
<b>Figura 19</b> - (a) Configuração da antena sobre o plano terra; (b) Vista de perfil; (c) Detalhe ampliado do gap de ar. ....	58
<b>Figura 20</b> - Representação da impedância através da carta de Smith .....	59
<b>Figura 21</b> - Largura de banda calculada através da perda de retorno.....	63
<b>Figura 22</b> - Esquema do processo de conversão ascendente para o sistema triplamente dopado com a emissão do azul ,verde e vermelho simultaneamente.....	69
<b>Figura 23</b> - Processos da conversão ascendente do íon $\text{Er}^{+3}$ envolvendo dois fôtons (ESA) e dois íons (ETU).....	69
<b>Figura 24</b> - Diagrama de níveis eletrônicos do íon $\text{Er}^{+3}$ com possíveis mecanismo de emissão destes íons. ....	70
<b>Figura 25</b> - Fluxograma do procedimento experimental.....	71
<b>Figura 26</b> - Moinho do tipo planetário da marca Fritsch.....	72
<b>Figura 27</b> - Forno resistivo da marca Jungle. ....	72
<b>Figura 28</b> - Peças cilíndricas sinterizadas para medidas de microondas.....	74
<b>Figura 29</b> - Peças cilíndricas sinterizadas a $900^{\circ}\text{C}$ de $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ com adições de pentóxido de Vanádio. ....	76
<b>Figura 30</b> - Peças cilíndricas de vanádio e terras-raras para medidas de radiofreqüência e luminescência.....	78
<b>Figura 31</b> - Difratograma da amostra $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ a) padrão ICSD 17352 b) amostra calcinada a $800^{\circ}\text{C}$ .....	79

<b>Figura 32-</b> A diferença dos valores observado e calculado obtido a partir do refinamento de Rietvield.....	81
<b>Figura 33 -</b> Amostras Sinterizadas de $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ : a) Pura a $900^{\circ}\text{C}$ , b) Padrão ICSD 17352 , c) adição de 0,5% $\text{V}_2\text{O}_5$ , d) adição de 1 % $\text{V}_2\text{O}_5$ , e) adição de 1,5% $\text{V}_2\text{O}_5$ , f) adição de 2% $\text{V}_2\text{O}_5$ . .....	84
<b>Figura 34 -</b> A diferença dos valores observado e calculado obtido a partir do refinamento de Rietvield das amostras puras e adicionadas.a) Amostra sinterizada a $1000^{\circ}\text{C}$ , b) Amostra sinterizada a $1100^{\circ}\text{C}$ , c) Amostra adicionada 0,5% de $\text{V}_2\text{O}_5$ , d) Amostra adicionada 1% de $\text{V}_2\text{O}_5$ , e) Amostra adicionada 1,5% de $\text{V}_2\text{O}_5$ , f) Amostra adicionada 2% de $\text{V}_2\text{O}_5$ . .....	86
<b>Figura 35 -</b> Difratogramas das amostras puras e dopadas com $\text{Er}^{+3}$ na estrutura $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ , a)Padrão ICSD 17352, b)Amostra pura sinterizada a $1100^{\circ}\text{C}$ , c) Amostra dopada com $\text{Er}^{+3}$ substituindo o elemento calcio, d) Amostra dopada com $\text{Er}^{+3}$ substituindo o elemento Titânio. ....	87
<b>Figura 36 -</b> Difratograma das amostras dopadas com $\text{Er}^{+3}$ com deslocamento de picos em relação a amostra pura.....	88
<b>Figura 37 -</b> Espectro Raman da amostra sinterizada a $900^{\circ}\text{C}$ de $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ .....	92
<b>Figura 38 -</b> Espectro Raman da amostra sinterizada a $1100^{\circ}\text{C}$ de $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ .....	92
<b>Figura 39 -</b> Espectro Raman das amostras sinterizada a $900^{\circ}\text{C}$ de $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ a) amostra pura de $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ b) amostra adicionada em massa de 0,5% de massa de $\text{V}_2\text{O}_5$ , c) amostra adicionada de 1.0% de massa de $\text{V}_2\text{O}_5$ , d) amostra adicionada de 1,5% de massa de $\text{V}_2\text{O}_5$ e e) amostra adicionada de 2,0% de massa de $\text{V}_2\text{O}_5$ .....	95
<b>Figura 40 -</b> Espectropia Raman da matriz cerâmica $\text{CaB}_{14}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ com a dopagem do $\text{Er}^{+3}$ substituindo o elemento Titânio. ....	96
<b>Figura 41-</b> Espectropia Raman da matriz cerâmica $\text{CaB}_{14}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ com a dopagem do $\text{Er}^{+3}$ substituindo o elemento Calcio .....	96
<b>Figura 42-</b> Espectropia Raman da matriz cerâmica $\text{CaB}_{14}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ com a dopagem do $\text{Er}^{+3}$ substituindo o elemento Bismuto. ....	97
<b>Figura 43 -</b> Micrografias da amostras da série CBT; a) CBT 900 b) CBT05V c) CBT1V d)CBT1,5V .....	98
<b>Figura 44 -</b> (a) amostra na qual foi utilizada medida de EDX de CBT com 0,5% vanádio (b) Os espectros correspondentes aos pesos moleculares. ....	99
<b>Figura 45 -</b> Permissividade real ( $\epsilon_r$ ) em função da frequência em temperatura ambiente das amostras de CBT sintetizadas a $900^{\circ}\text{C}$ .....	101
<b>Figura 46 -</b> Apresenta a parte real da impedância complexa( $Z'$ ) como função da frequência para várias temperaturas para as seis amostras cerâmicas da presente proposta, (a) CBT-PURA, (b) CBT 05V, (c) CBT 1V, (d) CBT 1,5V, (e) CBT 2V e (f)CBT 5V. ....	104
<b>Figura 47 -</b> Apresenta a parte imaginária da impedância complexa como função da frequência para várias temperaturas para as seis amostras cerâmicas da presente proposta, (a) CBT-PURA, (b) CBT 05V, (c) CBT1V, (d) CBT 1,5V, (e) CBT 2V e (f) CBT 5V.....	106
<b>Figura 48 -</b> Apresenta o Módulo real ( $M'$ ) como função da frequência para várias temperaturas para as seis amostras cerâmicas da presente proposta, (a) CBT-PURA, (b) CBT 05V, (c) CBT1V, (d) CBT 1,5V, (e) CBT2V e (f) CBT 5V. ....	108
<b>Figura 49 -</b> Apresenta o Módulo imaginário ( $M''$ ) como função da frequência para várias temperaturas para as seis amostras cerâmicas da presente proposta, (a) CBT-PURA, (b) CBT 05V, (c) CBT1V, (d) CBT 1,5V, (e) CBT 2V e (f) CBT 5V.....	110
<b>Figura 50 -</b> Permissividade real como função da frequência para várias temperaturas para as seis amostras cerâmicas da presente proposta, (a) CBT-PURA, (b) CBT 05V, (c) CBT1V, (d) CBT 1,5V, (e) CBT2V e (f)CBT 5V.....	112

<b>Figura 51-</b> A tangente de perda dielétrica como função da frequência para várias temperaturas para as seis amostras cerâmicas da presente proposta, (a) CBT-PURA, (b) CBT 05V, (c) CBT1V, (d) CBT 1,5V, (e) CBT 2V e (f)CBT 5V.....	114
<b>Figura 52-</b> Condutividade AC como função da frequência para várias temperaturas para as seis amostras cerâmicas da presente proposta, (a) CBT-PURA, (b) CBT 05V, (c) CBT1V, (d) CBT 1,5V, (e) CBT 2V e (f)CBT 5V.....	116
<b>Figura 53 -</b> Diagrama de Nyquist para amostra CBT-PURA em várias temperaturas ( $320^{\circ}\text{Ca}$ $450^{\circ}\text{C}$ ). .....	118
<b>Figura 54-</b> Diagrama de Nyquist para amostra CBT-05V em várias temperaturas ( $320^{\circ}\text{C}$ a $440^{\circ}\text{C}$ ). .....	119
<b>Figura 55 -</b> Diagrama de Nyquist para amostra CBT 1V em várias temperaturas ( $300^{\circ}\text{C}$ a $440^{\circ}\text{C}$ ). .....	119
<b>Figura 56 -</b> Diagrama de Nyquist para amostra CBT 1,5V em várias temperaturas ( $300^{\circ}\text{Ca}$ $440^{\circ}\text{C}$ ). .....	120
<b>Figura 57 -</b> Diagrama de Nyquist para amostra CBT 2V em várias temperaturas ( $300^{\circ}\text{C}$ a $440^{\circ}\text{C}$ ). .....	120
<b>Figura 58 -</b> Diagrama de Nyquist para amostra CBT 5V em várias temperaturas ( $300^{\circ}\text{C}$ a $440^{\circ}\text{C}$ ). .....	121
<b>Figura 59 -</b> Energia de ativação calculada pela condutividade DC e pelo modulo elétrico dando ênfase a separação dos gráficos em regiões de contorno de grão e caminho de fácil condução o (a) CBT-PURA, (b) CBT 05V, (c) CBT1V, (d) CBT 1,5V, (e) CBT 2V e (f)CBT 5V.....	122
<b>Figura 60 -</b> Modelo de circuito para uma representação por arcos de impedância Espectros de impedância, Z – ARC no plano complexo(Mcdonald-1987). .....	125
<b>Figura 61 -</b> Espectros de impedância experimental (dispersão) e seu respectivo ajuste teórico (curvas pontilhadas). (a) Impedância real para amostra CBT-PURA e (b) Impedância real para amostra CBT 0,5V, (c) Impedância imaginária para amostra CBT- PURA e (d) Impedância imaginária para amostra CBT 0,5V.....	125
<b>Figura 62 -</b> Diagrama de Nyquist das impedâncias para as amostras (a)CBT- PURA e (b) CBT 0,5V.....	127
<b>Figura 63 -</b> Circuito Sawer-Tower utilizado para gerar ciclos de Histerese Ferroelétrica.....	128
<b>Figura 64-</b> Diagrama esquemático do sistema para Caracterização ferroelétrica .....	129
<b>Figura 65 -</b> Curvas de histerese das amostras adicionadas em massa de $\text{V}_2\text{O}_5$ na matriz cerâmica $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ sinterizada a $900^{\circ}\text{C}$ .....	131
<b>Figura 66 -</b> Ajuste linear do coeficiente de temperatura ressonante( $\tau_f$ ) da cerâmica $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ sinterizadas a; a) $900^{\circ}\text{C}$ , b) $1000^{\circ}\text{C}$ e c) $1100^{\circ}\text{C}$ . .....	136
<b>Figura 67 -</b> Ajuste linear do coeficiente de temperatura ressonante ( $\tau_f$ ) da cerâmica $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ Adicionadas de : a) 05%, b) 1%, c)1,5% e d) 2% de $\text{V}_2\text{O}_5$ . .....	137
<b>Figura 68 -</b> Curva exponencial teórica do efeito da adição de vanádio em relação ao $\tau_f$ na matriz cerâmica CBT.....	138
<b>Figura 69 -</b> Perda de Retorno (experimental) para a amostra de 1,8% de de massa $\text{V}_2\text{O}_5$ da cerâmica $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ . sinterizada a $900^{\circ}\text{C}$ .....	139
<b>Figura 70 -</b> Ajuste linear do coeficiente de temperatura ressonante( $\tau_f$ ) da cerâmica $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ Adicionada de 1,8% de massa $\text{V}_2\text{O}_5$ sinterizadas a $900^{\circ}\text{C}$ . .....	139
<b>Figura 71 -</b> Ilustração das curvas de perda de retorno, simuladas e experimentais, das amostras: a) CBT 900, b) CBT 1100, c) CBT 05V, d) CBT 1V e e) CBT 2V.....	143
<b>Figura 72- Impedâncias real e imaginária, experimental versus simulado (amostra CBT900).</b>	144

<b>Figura 73</b> - Impedâncias real e imaginária, experimental <i>versus</i> simulado (amostra CBT1100).....	145
<b>Figura 74</b> - Impedâncias real e imaginária, experimental <i>versus</i> simulado (amostra CBT05V).....	145
<b>Figura 75</b> - Impedâncias real e imaginária, experimental <i>versus</i> simulado (amostra CBT 1V).....	146
<b>Figura 76</b> - Impedâncias real e imaginária, experimental <i>versus</i> simulado (amostra CBT 2V).....	146
<b>Figura 77</b> - Carta de Smith, experimental <i>versus</i> simulado; a) amostras CBT900, b) amostra CBT 05V, c) amostra de CBT 1V, d) amostra de CBT 2V e f) amostra CBT 11000.....	151
<b>Figura 78</b> - Padrões de radiação de ganho ( $G$ ) em $\phi = 0^\circ$ e $\phi = 90^\circ$ , em função de $\theta$ , com $\theta$ variando de zero a $360^\circ$ , para as amostras CBT 900, CBT05V, CBT1V, CBT2V e CBT 1100.....	152
<b>Figura 79</b> - Medidas de espectros de luminescência das amostras dopadas com $\text{Er}^{+4}$ em 4% de mol dos elementos Calcio, Bismuto e Titânio com potência do laser de 40mW .....	154
<b>Figura 80</b> - Medidas de Luminescência das amostras dopadas com $\text{Er}^{+4}$ em diferentes concentrações de 1, 2 3 e 4% de mol dos elementos do Titânio.....	155
<b>Figura 81</b> - Medidas de Luminescência das amostras dopadas com um valor fixo de 1% de mol $\text{Er}^{+4}$ em diferentes concentrações de 2.5%, 5%, 7,5% e 10% de mol $\text{Yb}^{+3}$ .....	156
<b>Figura 82</b> - Esquema do diagrama dos níveis de energia do $\text{Er}^{+3}$ e $\text{Yb}^{3+}$ para o mecanismo do <i>upconversion</i> da matriz $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ dopada com $\text{Er}^{+3}$ e $\text{Yb}^{3+}$ .....	157
<b>Figura 83</b> - Medidas de Luminescência das amostras dopadas com um valor fixo de 1% de mol $\text{Er}^{+4}$ em diferentes medidas de potência de excitação do laser. <sup>3</sup> .....	158
<b>Figura 84</b> - Ajuste da intensidade dos espectros versus potência de excitação do laser da emissão do verde.....	158
<b>Figura 85</b> - Ajuste da intensidade dos espectros versus potência de excitação do laser da emissão do vermelho.....	159

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Resumo dos principais modelos teóricos usados em espectroscopia de impedância 50	
<b>Tabela 2</b> - Denominações das amostras puras sinterizadas a 900, 1000 e 1100°C de CaBi <sub>4</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>15</sub> e informações sobre tempo de sinterização e moagem. ....	73
<b>Tabela 3</b> - Denominações das amostras adicionadas em 0,5%, 1%, 1,5%, 2,0% em massa de V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> de CaBi <sub>4</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>15</sub> sinterizadas a 900°C e informações sobre tempo de sinterização e moagem. ....	75
<b>Tabela 4</b> - Denominações das amostras substituídas em 1%, 2%, 3%, 4% em mol érbio do elemento Titânio de CaBi <sub>4</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>15</sub> calcinada a 800°C e substituições de em 2,5% , 5%, 7,5%, 10% de Itérbio também no elemento titânio e informações sobre tempo de sinterização e moagem. ....	77
<b>Tabela 5</b> - Parâmetros de refinamento de Rietveld obtidos para o CBT a 900°C .....	80
<b>Tabela 6</b> - As posições atômicas (x, y, z) e fator de ocupação ( $S_0$ ) dos átomos do CBT calcinado. ....	80
<b>Tabela 7</b> - Valores de tamanho de partícula e índice Miller.....	82
<b>Tabela 8</b> - Parâmetros obtidos a partir do refinamento da série CBT. ....	85
<b>Tabela 9</b> - Parâmetros cristalográficos das amostras com suas adições e dos padrões de acordo com a base de dados do ICSD.....	85
<b>Tabela 10</b> - Resultados obtidos para a picnometria de CBT sinterizada a 900, 1000 e 1100°C.89	
<b>Tabela 11</b> - Valores da densidade para a cerâmica CaBi <sub>4</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>15</sub> adicionada 0,5%,1%,1,5%e 2%V.....	90
<b>Tabela 12</b> - Frequências Raman do CaBi <sub>4</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>15</sub> .....	93
<b>Tabela 13</b> -. Constante dielétrica ( $\epsilon_r$ ) e a perda dielétrica ( $\tan[\delta]$ ) nas frequências de 1 kHz, 100 kHz e 1MHz sinterizadas a 900°C e medido a temperatura ambiente . ....	102
<b>Tabela 14</b> - Valores de polarização remanescente(Pr) e campo coercivo(Ec) para as amostras da série CBT. ....	131
<b>Tabela 15</b> - Valores das propriedades dielétricas obtidas para a cerâmica CaBi <sub>4</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>15</sub> .....	132
<b>Tabela 16</b> - Valores das propriedades dielétricas obtidas para amostras adicionadas com vanadio. ....	133
<b>Tabela 17</b> - Valores de $\tau_f$ obtidos para as amostras com e sem adição de V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . ....	135
<b>Tabela 18</b> - Parâmetros experimentais do material: $f_{HEM11\delta}$ (frequência de ressonância no pico), $\epsilon_r$ (permissividade elétrica), $\tan[\delta\epsilon]$ (tangente de perdas elétricas), gap laterais e dimensões das amostras simuladas.....	141
<b>Tabela 19</b> - Parâmetros de antena, experimentais e simulados: frequência de ressonância (fr), perda de retorno (S11), resistência na frequência de ressonância, além da largura de banda percentual (BW %). ....	141
<b>Tabela 20</b> - Parâmetros de antena, experimentais e simulados: composta da parcela real (Z) e imaginária (X), além do VSWR, do módulo do coeficiente de reflexão   $\Gamma$  , do ângulo de reflexão (em radianos) e da eficiência de reflexão (%). ....	149
<b>Tabela 21</b> - Parâmetros de antena, experimentais e simulados: ganho e direitividade das antenas, da eficiência deradiação e das potências radiadas e incidentes .....	149

## LISTA DE SIMBOLOS

$h$	Altura do Resssoador
$A$	Área de um capacitor de placas planas paralelas
$E$	Campo elétrico aplicado
$Q$	Carga elétrica
$\tau_f$	Coeficiente de temperatura da frequênciade ressonância
$\lambda$	Comprimento de onda
$\sigma$	Condutividade
$\sigma_0$	Condutividade DC
$k$	Constante de Boltzmann
$\tau$	Constante de tempo
$I$	Corrente elétrica
$J_n'$	Derivada de ordem $n$ da função de Bessel de primeira ordem
$h$	Distância entre as placas de um capacitor
$E_A$	Energia de ativação
$Q$	Fator de qualidade
$\omega$	Frequência angular
$f_0$	Frequência de ressonância
$f_{npm}$	Frequência de Ressonância do modo $npm$
$J_n$	Função de Bessel de ordem $n$ de primeira ordem
$M^*$	Função <i>modulus complexa</i>
$M'$	Função <i>modulus</i> (parte imaginária)
$M''$	Função <i>modulus</i> (parte real)
$Y^*$	Admitânciacomplexa
$\bar{Y}$	Admitâncianormalizada
$Y''$	Admitânciapaŕte imaginária)
$Y'$	Admitânciapaŕte real)
$Z^*$	Impedânciacomplexa
$\bar{Z}$	Impedâncianormalizada
$Z''$	Impedânciapaŕte imaginária)
$Z'$	Impedânciapaŕte real)
$Z_0$	Impedânciacaracterística de uma linha de transmissão.
$L$	Indutânci

$\Delta f_0$	Largura de banda
$S_{11}$	Perda de Retorno
$e_0$	Eficiência total
$e_r$	Eficiência reflexão
$e_c$	Eficiência de condução
$e_d$	Eficiência dielétrica
$\epsilon_0$	Permissividade elétrica no vácuo
$\epsilon$	Permissividade elétrica absoluta
$\epsilon_r$	Permissividade elétrica relativa (valor complexo)
$\epsilon'_r$	Permissividade elétrica relativa (parte real)
$\epsilon''_r$	Permissividade elétrica relativa (parte imaginária)
$P_d$	Potência dissipada
$\psi_{TEnpm}$	Potencial elétrico do campo do ressoador
$c$	Raio do ressoador
$R$	Resistência elétrica
$\rho$	Resistividade
$\tan[\delta]$	Tangente de perda dielétrica
$T$	Temperatura
$U$	Tensão elétrica
$c$	Velocidade da luz
$\mathbf{P}$	Vetor polarização elétrica
$P_r$	Polarização remanescente
$P_s$	Polarização de saturação

## LISTA DE SIGLAS

AC	Corrente Alternada (Alternate Current).
BLFS	Bismuted Layered Structure Ferroelectrics.
BW	Largura de Banda (Band Width).
DC	Corrente Contínua (Direct Current).
DR	Ressoador Dielétrico (Dielectric Ressonator).
DRA	Antena Ressoadora Dielétrica (Dielectric Ressonator Antenna).
HEM	Modo Elétrico Híbrido.
ICDD	International Center for Diffraction Data.
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database.
IEEE	Instituto de Engenheiros Eletricistas e Eletrônicos.
LOCEM	Laboratório de Telecomunicações e Ciência e Engenharia de Materiais.
LTCC	Low Temperature Co-fired Ceramic.
MEMS	Micro-Electro-Mechanical Systems.
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura.
MW	Microondas.
PVA	Álcool Polivinílico.
RD	Ressoador Dielétrico (Dielectric Ressonator).
RF	Rádio-Frequênciा.
$R_{wp}$	Erro residual Ponderado (weighted residual error).
S	Fator de qualidade do ajuste.
TCC	Coeficiente de Temperatura de Capacitância
TE	Modo transversal elétrico.
TM	Modo transversal magnético.
VSWR	Voltage Standing Wave Radio.

## SUMÁRIO

RESUMO .....	8
ABSTRACT .....	9
LISTA DE FIGURAS .....	10
LISTA DE TABELAS .....	14
LISTA DE SIMBOLOS .....	15
LISTA DE SIGLAS .....	17
SUMÁRIO .....	18
1. INTRODUÇÃO .....	20
2. OBJETIVOS .....	23
2.1 Objetivo Geral .....	23
2.2 Objetivos Específicos.....	23
3. ESTUDO TEÓRICO .....	24
3.1. Materiais Cerâmicos.....	24
3.2. Características Das Cerâmicas Ferroelétricas .....	25
3.3 Estudo Do Material Ferroelétrico $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ .....	27
3.4. Difração De Raios-X.....	30
3.4.1. Introdução .....	30
3.4.2. Raios-X e o Método Rietveld.....	31
3.5 Picnometria .....	33
3.6 Espectroscopia Raman .....	35
3.7 Microscopia Eletrônica De Varredura (MEV) .....	40
3.8. Medidas Elétricas e Dielétricas .....	41
3.8.1. Introdução a Materiais Dielétricos .....	41
3.8.2. Permissividade e Perda Dielétrica.....	41
3.8.3 Espectroscopia Dielétrica Em Radiofrequência.....	43
3.8.4 Modelos De Relaxação.....	48
3.8.4.1 Modelo Debye.....	48
3.8.4.2 Modelos Não-Debye .....	49
3.9. Caracterização Dielétrica Em Microondas.....	51
3.9.1 Frequência De Ressonância .....	51
3.9.2 Análise De Uma Antena Dielétrica Ressonante.....	52
3.9.3 Medidas Dielétrica Em Microondas.....	55
3.10 Simulação Por HFSS .....	57
3.11 Características Do Material Luminescente.....	64
3.11.1 Os Elementos Terras Raras .....	66

3.11.2 Influência Da Matriz Hospedeira .....	67
3.11.3 Conversão Ascendente De Energia (“ <i>UPCONVERSION</i> ”) .....	67
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E FABRICAÇÃO.....	71
4.1 Métodos Utilizados .....	71
4.2 Preparação Da Cerâmica CaBi <sub>4</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>15</sub> (CBT) .....	72
4.3 Adição De Pentóxido De Vanádio .....	74
4.4 Dopagem Do CaBi <sub>4</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>15</sub> Com Íons Terras-Raras Er <sup>3+</sup> e Yb <sup>+3</sup> .....	77
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	79
5.1 Difração De Raios -X.....	79
5.2 Adição De Pentóxido De Vanádio .....	83
5.3 Adição De Er <sup>+3</sup> /Yb <sup>+3</sup> .....	86
5.4 Picnometria .....	89
5.5 Adição De Pentóxido De Vanádio .....	90
5.6 Espectroscopia Raman .....	91
5.6.1 Adição De Pentóxido De Vanádio (V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) .....	94
5.6.2 Adição De Terra Raras ( Er <sup>3+</sup> ).....	96
5.7 Microscopia Eletrônica De Varredura .....	97
5.8 Propriedades Dielétricas.....	101
5.8.1 Espectroscopia Dielétrica Em Temperatura Ambiente. ....	101
5.8.2 Espectroscopia Dielétrica Variando a Temperatura.....	103
5.8.3 Simulação Dos Modelos De Relaxação Das Amostras CBT-PURA e CBT 0,5V.....	124
5.9 Histerese Elétrica.....	128
5.10 Análise De Microondas.....	132
5.10.1 Adição De Pentóxido De Vanádio .....	133
5.10.2 Coeficiente De Temperatura Da Frequência Ressonante .....	135
5.11 Simulação Com HFFS.....	140
5.12 Estudo Das Propriedades Ópticas .....	153
6. CONCLUSÕES.....	160
7. ETAPAS FUTURAS .....	163
8. TRABALHOS DECORRENTES DA TESE.....	164
REFERÊNCIAS .....	166

## 1. INTRODUÇÃO

Existe uma forte demanda nos processos de fabricação de cerâmicas dielétricas nas faixas de temperatura de sinterização inferiores a 1000<sup>0</sup>C, por esta razão, para o mercado de telecomunicações, menores temperaturas e tempo de calcinação e sinterização significam menores custos. Além destes fatores, podemos destacar o processo de fabricação pelo método da reação do estado sólido, que é um método simples e funcional. Exemplos destas cerâmicas dielétricas são as utilizados na fabricação de elementos compactados como capacitores eletrônicos que podem trabalhar em altas temperaturas para aplicação em automóveis, no qual o circuito fica envolto de uma temperatura de 250<sup>0</sup>C, e também outras dispositivos eletrônicos como resistores e transistores onde necessitam de uma estabilidade térmica e alta permissividade.

A cerâmica CaBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> é dielétrica, ferroelétrica e piezoelétrica da família de Aurivillus, formada por camadas intercaladas de bismuto e blocos de pseudo- perosviskita. Ela tem sido amplamente estudada por diversos autores devido a sua transição de fase ferroelétrica ocorrer em altas temperaturas, em razão disso, ela é aplicada na construção de: sensores para altas temperaturas; memórias não voláteis, dispositivos optoeletrônicos, sensores piroelétricos, capacitores eletrônicos, transdutores piezoelétricos, atuadores, resistores, transistores e ferramentas fotônicas (KUMAR,S.,2012; TANWAR, A.,2011 ROUT,S.K., 2009).

Existem relatos de sua excelente estabilidade térmica associada ao coeficiente de temperatura de capacitância (TCC) assumindo valores menores que 100ppm/K, podendo ser usado em capacitores em altas temperaturas (NODA, M.,2012).

Referentes aos parâmetros dielétricos, muitos autores mediram a permissividade elétrica e perda dielétrica;  $\epsilon_r = 147$  e  $\tan[\delta] = 8 \times 10^{-2}$  em 1 MHz e sinterizada a 1000<sup>0</sup>C ( KUMAR.S.,2012), ;  $\epsilon_r = 160$  e  $\tan[\delta] = 5 \times 10^{-3}$  em 1 MHz sinterizada a 1250<sup>0</sup>C (TANWAR. A, 2009),  $\epsilon_r = 145$  e  $\tan\delta = 2 \times 10^{-1}$  em 1 MHz sinterizada a 1200<sup>0</sup>C com adição de cobre ( KWOK, K.W.,2009).

Segundo (ZENG, J.,2004), ao estudar propriedades ferroelétricas e piezoelétricas da cerâmica  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ , verificou que ao dopar com valores superiores 1%  $\text{V}_2\text{O}_5$  a estrutura apresentava uma fase secundária desconhecida. Foram também medidos valores de: densidade relativa de 80%, permissividade em torno de 140 e perda dielétrica de  $10^{-1}$ . Conclui-se que esta dopagem fez com que o cátion  $\text{V}^{+5}$  substituisse o cátion  $\text{Ti}^{+4}$  correspondente ao sítio **B** da estrutura CBT provocando uma deformação na rede, aumentando da polarização remanescente e diminuindo o campo coercivo.

As propriedades dielétricas em radio frequência foram apresentados por (ROUT,S.K,2010) onde estudou efeito da orientação do grão, contorno do grão, estudo da impedância, processos ativos termicamente, mecanismo de condução associados vacância de oxigênio e os processos de relaxação. A energia de ativação obtida pelo gráfico de Arrhenius foi em torno de 0,89 eV.

As propriedades ópticas do CBT, utilizando o processo de fabricação através da reação do estado sólido, foram estudados por (PENG,D., 2013) que apresentou este material como excelente hospedeiro para fluorescência da conversão de alta energia fazendo a substituição da terra rara Erbio ( $\text{Er}^{+3}$ ) nas proporções de 0,1 a 0,36 em mol do sitio **A** da estrutura  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  que corresponde ao cátion  $\text{Ca}^{+2}$ . Este hospedeiro apresentou intensos espectros de emissão do visível no verde e no vermelho.

Neste trabalho, nós teremos uma proposta de uma adição de pentóxido de vanádio ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) com o objetivo de entrada em fase líquida na estrutura e como consequência a densificação do material. Espera-se com esta atitude de melhorar as características dielétricas, estabilidade térmica e mecânica do material.

Com adição de pentóxido de vanádio ao material cerâmico  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  tem-se promover uma diminuição da temperatura de sinterização do material cerâmico, isto é, o mesmo entrará como fase líquida ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) de ponto de fusão  $690^{\circ}\text{C}$ .

Outra justificativa da escolha deste adicionante é o seu conhecido desempenho catalítico, que é multiplicado quando suportado sobre o óxido de titânio. Existem na literatura relatos que há uma forte interação do vanádio/titânio incentivado pela oxidação do pentóxido de vanádio ( $\text{V}^{+5}$ ) para valência de  $\text{V}^{+4}$  (SHIMADA,,S.,1997). Com isso foi efetuado varias rotas de execução do material puro e adicionado, e etapas pelas quais se faz necessário percorrer para a efetiva aplicação da cerâmica em microondas e radiofrequênciа.

A garantia da reproduzibilidade da síntese é validada por meio das técnicas de caracterização: Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia Raman, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), histerese elétrica e medidas de densidade. Já com respeito às medidas de espectroscopia dielétrica em radiofreqüência e microondas, as propriedades dielétricas das amostras podem ser usadas em modelos simulados de antenas cilíndricas com a intenção de verificar se a amostra atende aos parâmetros de antena estipulados em projeto. Características como, ganho, diretividade, padrões de campo, eficiência de radiação, largura de banda, estabilidade da freqüência de ressonância com a temperatura, etc. são essenciais em caracterizar em qual banda a antena pode operar, em que percentual a freqüência é estável com a temperatura, a que taxa ela poderá transmitir dados e se a mesma estará perfeitamente casada com a linha de transmissão acoplada ao circuito do projeto da antena. Também, ciente do fato de que amostras com maiores permissividades dielétricas podem favorecer a miniaturização e que menores permissividades dielétricas garantem maiores larguras de banda, deve-se sempre buscar uma Figura de mérito que favoreça o uso consciente destas características de acordo com a solicitação do projeto de antena.

A segunda parte do trabalho está relacionada em analisar o comportamento como hospedeiro da matriz cerâmica  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  em função da concentração de íons terras raras  $\text{Er}^{+3}$  e  $\text{Yb}^{+3}$ . Com o propósito de verificar o fenômeno da conversão ascendente de energia (*upconversion*). As amostras serão excitadas por um laser de comprimento de onda do infravermelho ( $\lambda = 980\text{nm}$ ). Este estudo irá verificar as propriedades fluorescentes, físicas e estruturais da matriz cerâmica dopada com os íons terras como; os espectros de emissão, processos de transferência de energia e transições energéticas.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

Estudar o efeito da adição do pentóxido de vanádio ( $V_2O_5$ ) sobre as propriedades estruturais e dielétricas da matriz cerâmica  $CaBi_4Ti_4O_{15}$ . Investigar o fenômeno da luminescência demonstrado pela matriz  $CaBi_4Ti_4O_{15}$ , após dopagem com íons terras-raras.

### 2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar e caracterizar a matriz  $CaBi_4Ti_4O_{15}$ , obtida a partir dos óxidos  $CaCO_3$ ,  $Bi_2O_3$  e  $TiO_2$  por moagem;
- Verificar a ocorrência de possíveis mudanças estruturais na cerâmica  $CaBi_4Ti_4O_{15}$ , após a adição de pentóxido de vanádio ( $V_2O_5$ );
- Identificar a estrutura do material, características vibracionais e as fases nele presentes, através de Difração de Raios-X e Espectroscopia Raman;
- Observar o efeito da dopagem dos íons terras-raras sobre a estrutura da cerâmica de  $CaBi_4Ti_4O_{15}$ ;
- Avaliar morfológicamente a superfície das amostras produzidas, por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- Estudar as propriedades dielétricas das amostras produzidas (constante dielétrica, tangente de perdas, etc.) em radiofrequência (RF) e em microondas (MW), através de analisadores de impedância e de rede;
- Analisar o comportamento das propriedades dielétricas das amostras adicionadas com  $V_2O_5$ ;
- Simular comportamentos de tempo de relaxação e impedância utilizando o programa HFFS das amostras adicionadas com  $V_2O_5$ , e por último;
- Estudar as propriedades luminescentes do material obtido após dopagem com íons terras-raras  $Er^{+3}$  e  $Yb^{+3}$ .

### **3. ESTUDO TEÓRICO**

#### **3.1. Materiais Cerâmicos**

A denominação da palavra cerâmica é proveniente do grego *kéramos*, significa objeto ou mercadoria queimada, feita a partir de barro ou argila. Uma cerâmica pode ser definida como um composto sólido formado pela ação de calor ou de calor e pressão, tendo em sua estrutura a presença de pelo menos dois elementos químicos diferentes. Necessariamente um destes elementos é um não metal e o outro, pode ser um metal ou mesmo um não metal (BARSOUM,2003).

Por muito tempo, o uso das cerâmicas tinha como principal objetivo a fabricação de utensílios como vasos, louças, azulejos, porcelanas, vidros, dentre outros objetos.

O uso de cerâmicas na área de telecomunicações surgiu a partir do momento em que foram realizados estudos e obteve-se um melhor entendimento da natureza das propriedades destes materiais. A partir daí passou-se a em empregar termos; cerâmicas avançadas ou eletrocerâmicas para designar esse tipo de material.

Depois de muitas pesquisas, tornou-se possível produzir cerâmicas com propriedades distintas de acordo com a necessidade e a aplicação desejada. Logo, as cerâmicas poderiam ser desenvolvidas a fim de satisfazerem necessidades particulares, como por exemplo, maior resistência à temperatura, boas propriedades mecânicas, propriedades elétricas especiais, maior estabilidade química (MOULSON,2003).

Atualmente, com o rápido crescimento de tecnologias sem fio para celulares, *smartphones*, *tablets*, *internet*, *GPS*, a indústria de telecomunicações tem buscado constantemente materiais que possuam excelentes características dielétricas para a base de novos dispositivos (RICHARD,2007).

Dentre essas características destacam-se o alto fator de qualidade, estabilidade térmica, alto valor de constante dielétrica, baixo custo de produção e a possibilidade de miniaturização dentre outras vantagens para serem utilizados em circuitos eletrônicos. (MOULSON, 2003 ).

Devido a essa demanda cada vez maior, pesquisas em busca de novos e melhores materiais cerâmicos têm ocupado cada vez mais um lugar de destaque no interesse da comunidade científica mundial.

### 3.2. Características Das Cerâmicas Ferroelétricas

As cerâmicas ferroelétricas são aquelas que exibem uma polarização espontânea e uma reversibilidade dos dipolos elétricos na presença de um campo elétrico externo. Os ferroelétricos são caracterizados por adquirir uma polarização espontânea mesmo na ausência de campo elétrico externo. Esta característica ocorre devido ao deslocamento dos átomos na estrutura cristalina, por conta de uma assimetria de cargas. A orientação dos vetores polarização espontânea pode ser alterada pela aplicação de um campo elétrico externo (N. W. Ashcroft, 1976, C. Kittel, 1978).

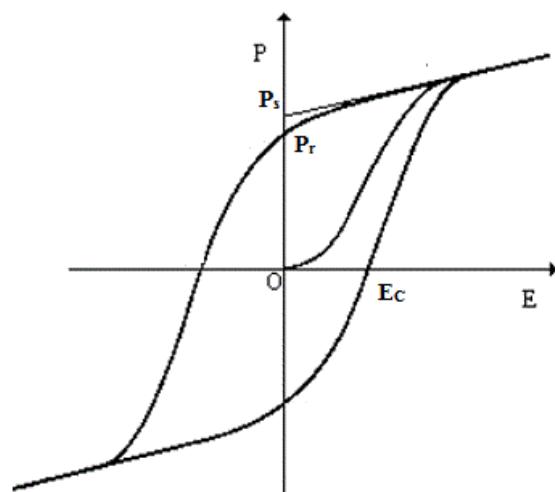
Diversas propriedades são associadas aos materiais ferroelétricos, destas podemos destacar: a histerese elétrica (usadas em memórias voláteis), alta permissividade (usados em capacitores), efeitos piezoeletricos (usados em atuadores, sensores sensíveis a esforço mecânicos e dispositivos ressonantes) efeitos piroelétricos (utilizados em sensores infravermelhos, ou seja, sensores térmicos), efeitos eletro-ópticos (interruptores ópticos) e lembrando que a ferroeletricidade é um subgrupo da piroeletricidade e a piroeletricidade é subgrupo da piezoelectricidade (M. E. Lines e A. M. Glass, 2001).

Em forma geral, os materiais ferroelétricos, em temperatura inferiores a temperatura chamada temperatura de Curie, possuem uma estrutura distorcida devida a pequenos deslocamentos dos íons no interior da célula unitária. Tais deslocamentos fazem com que o centro de cargas positivas da célula unitária não coincida com o centro de cargas negativas, dando origem o momento dipolo elétrico permanente e reversível no interior do material. Na temperatura de Curie, os materiais apresentam uma transformação de fase, chamada de transição ferro-paraelétrica, onde a fase polar de baixas temperaturas se transforma em uma fase não polar com maior simetria (centrossimétrica) (Y. XU, 1991).

A ferroeletricidade é caracterizada, principalmente, pela curva de histerese da polarização do material em função de um campo elétrico externo oscilante (AC), como ilustrado na Figura 1. Inicialmente (ponto O) as polarizações espontâneas de cada célula estão aleatoriamente orientadas pelo material. À medida que um campo elétrico é aplicado os dipolos tendem a se alinhar com o campo (curva saindo da origem). Para

campos mais intensos, todos os dipolos ficam alinhados na mesma direção, resultando na Polarização de Saturação ( $P_s$ ). Fazendo o campo aplicado retornar a zero, muitos dipolos continuarão configuração anterior e isso resultará em uma polarização para  $E=0$ , denominada de Polarização Remanescente ( $P_r$ ). Aplicando o campo na direção oposta em relação à direção inicial polarização resultante anula-se para um valor de campo ( $E_c$ ), denominado de Campo Coercivo. Aumentando o campo, todos os dipolos estarão orientados na direção oposta ao alinhamento inicial. Conforme ilustrada na Figura1.

**Figura 1- Ciclo da histerese ferroelétrica de um dado cristal.**



**Fonte:** Guarany 2009

### 3.3 Estudo Do Material Ferroelétrico $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$

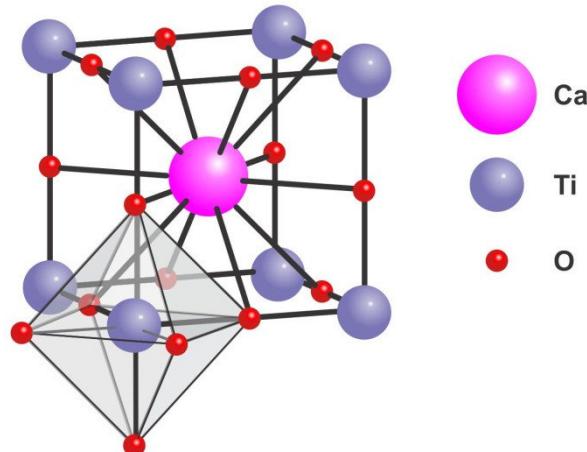
O  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  (CBT), que tem uma estrutura cristalina de uma série de cerâmicas ferroelétricas do tipo pseudoperovskita com deficiência de cátion  $\text{A}_5\text{B}_4\text{O}_{15}$  ( $\text{A} = \text{Ca, Ba, Sr e Pb. B} = \text{Nb, Ti, Ta, W...}$ ) têm sido extensivamente estudados pelas suas características de piezoelétricas e pirolelétricas (K.W. KWORK,2009).:

Referente às características piezoelétricas, o CBT das cerâmicas ferroelétricas com estrutura baseada em camadas de bismuto é que geralmente têm a menor condutividade elétrica, Essa característica faz com que facilite a polarização desses materiais para torná-los piezoelétricos. O que dificulta é o alto campo coercitivo (~9kV/mm), pois, dependendo da qualidade do material (em termos de densidade aparente, homogeneidade microestrutural) pode ocorrer a ruptura dielétrica sem ser atingida uma polarização satisfatória (SHUJUN ZHANGA,2006).

O CBT é uma ferroelétrica com estrutura de Camada de Bismuto (BLSFs) onde é um membro da família chamada aurivillius com fórmula geral  $\text{Bi}_2\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+3}$ . Ao longo do eixo **C**, intercaladas por uma perovskita  $(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^2$ , onde **A** pode ser um elemento mono, di ou trivalente permitindo coordenação dodecaédrica, **B** é um representação de pequenos íons de alta valência e de transição adequada para coordenação octaédrica e **m** é um inteiro que representa o número de perovskita intercaladas (AURIVILLIUS, B). Sua alta temperatura de Curie ( $T_c = 790^\circ\text{C}$ ) faz com que seja mais útil em uma ampla faixa de temperatura em relação a cinco tipos de cerâmicas associada a sua família;  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$  ( $m=1$ ),  $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  ( $m=2$ ),  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ( $m=3$ ),  $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  ( $m=4$ ) e  $\text{Bi}_6\text{Ti}_3\text{F}_{12}\text{O}_{18}$  ( $m=5$ ) (K.W.KWORK,2009).

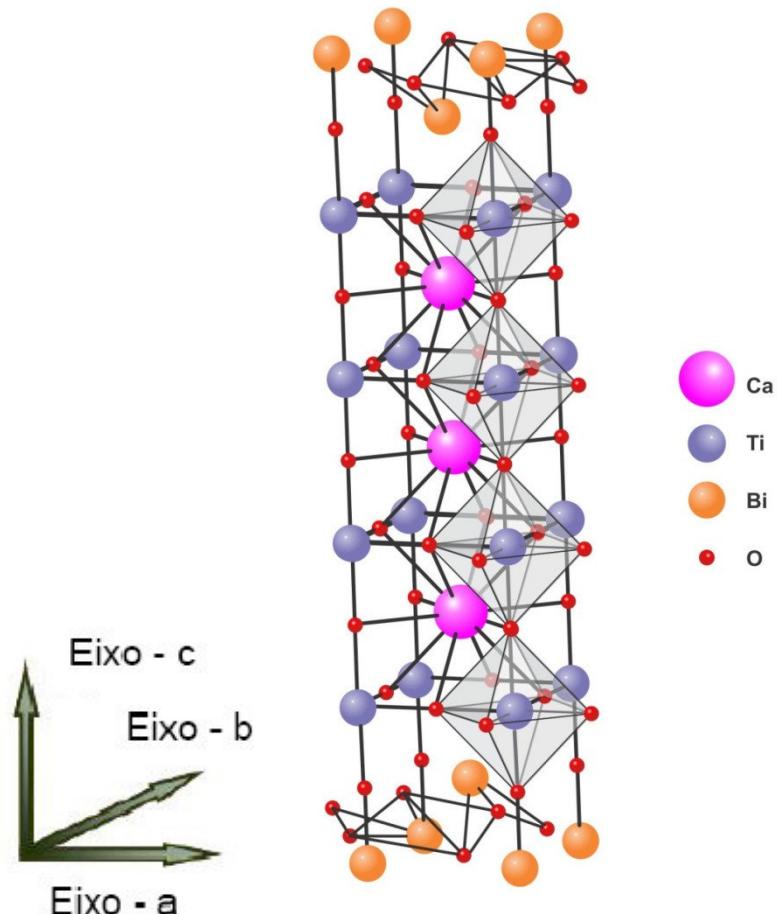
A Figura 2 representa a estruturas cerâmicas do tipo perovskita da família Aurivillius. A Figura 3 mostra a representação da estrutura do óxido de Aurivillius de  $m= 4$   $\text{ABi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ,  $\text{A} = \text{Ca, Sr, Ba e Pb. O diagrama ilustra a titulação dos octaedros}$   $\text{TiO}_6$ .

Figura 2-Célula unitária da Estrutura Perovskita.



Fonte: Próprio Autor

Figura 3 - Estrutura do  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  no sistema Ortorrômbico.



FONTE: Próprio Autor

É relatado na literatura que o CBT quando sinterizado na temperatura de 1100°C possui excelentes propriedades dielétricas, tais como um valor de permissividade em torno de 140; tangente de perda de  $2,75 \times 10^{-2}$  medidos na faixa de frequência de 10 kHz em temperatura ambiente (J.ZENG,2005).

Além das propriedades dielétricas citadas, o CaBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> possui características que fazem com que esse material tenha diversas aplicações em diferentes áreas, tais como uso em células-solares; sensor de hidrogênio; optoeletrônicas. (DENGFENG.P,2013).

Devido às diversas aplicações apresentadas por essa cerâmica, ela vem sendo muito estudada por diversos grupos de pesquisa, a fim de se obter novos aprimoramentos e aplicações para esse material.

### 3.4. Difração De Raios-X

#### 3.4.1. Introdução

A região do espectro eletromagnético entre a luz ultravioleta e os raios gama é chamada de região de raios-X. Os raios-X têm uma faixa de comprimento de onda entre os valores  $10^{-12}$  m e  $10^{-8}$  m e podem ser produzidos quando átomos de um material são bombardeados por fontes de elétrons de alta energia. Esse bombardeamento arranca elétrons das camadas internas desses átomos. Para minimizar a energia do átomo, as lacunas das camadas internas são preenchidas por elétrons oriundos de camadas exteriores. Essa transição é muitas vezes seguida pela emissão de raios-X.

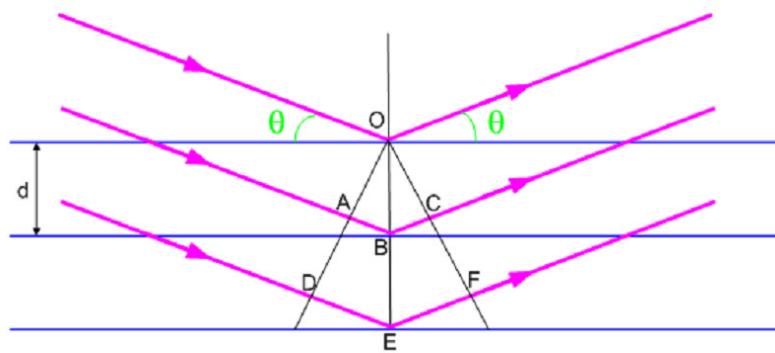
Quando um feixe de raios-X incide num cristal, os raios-X são espalhados em todas as direções por toda estrutura cristalina. Em algumas direções as ondas espalhadas, sofrem interferência destrutiva, resultando em mínimos de intensidade; em outras direções, a interferência é construtiva, resultando em máximos de intensidades. Esse processo de espalhamento e interferência é uma das formas de difração. Observa-se que para que haja uma interferência construtiva das ondas espalhadas, é necessário que seja obedecida na condição mostrada abaixo (onde  $\theta$  é o ângulo de incidência):

$$N\lambda = 2d \sin\theta. \quad (3.1)$$

Essa equação é conhecida como Lei de Bragg. Salientamos que ela deve ser utilizada a nível atômico, pois só assim ela poderá ser novamente aplicada ao nível de planos cristalinos. Determinar como um átomo irá difratar um feixe de raios-X é um problema probabilístico.

A formação de picos de difração se deve justamente a lei de Bragg quando vista em níveis de planos cristalinos. A Figura4 a seguir representa o fenômeno:

**Figura 4- Interferência entre os raios a nível planar .**



Fonte: SASAKI, J. M,2000

Um instrumento tradicional de medida pelo método do pó é o difratômetro. Nesse equipamento, a captação do feixe difratado é feita por meio de um detector, disposto de acordo com um arranjo geométrico denominado geometria parafocal Bragg–Brentano (MARTINS, R. A,1998).

Normalmente, os difratômetros permitem a coleta de difratogramas na forma digitalizada, o que viabiliza o seu armazenamento no computador, possibilitando a identificação, refinamento de estruturas cristalinas e a qualificação de compostos polifásicos (SASAKI, J. M,2000).

### 3.4.2. Raios-X e o Método Rietveld

Desenvolvido por H. Rietveld no final da década de 1960, o método que leva seu nome permite a realização simultânea do refinamento de cela unitária, refinamento de estrutura cristalina, análise quantitativa de fase, e determinação de orientação preferencial, com precisão maior que qualquer outro método separadamente. Talvez a análise microestrutural ainda não tenha a precisão do método Double-Voigt ou de Warren-Averbach, mas há no método potencialidade para que o mesmo possa ser futuramente equiparado.

O modelo estrutural adaptado por Rietveld inclui vários tipos de parâmetros, entre os quais: parâmetros de estrutura cristalina, parâmetros do perfil das reflexões, parâmetros globais, parâmetros de intensidade (PAIVA SANTOS, C. O,2002).

Os parâmetros da estrutura cristalina incluem as coordenadas ( $x,y,z$ ) das posições dos átomos na cela unitária; os deslocamentos atômicos; a densidade

ocupacional das posições atômicas; as dimensões (a,b,c) da cela unitária e os ângulos ( $\alpha, \beta, \gamma$ ) entre os vetores; tensões e deformações; textura; tamanhos de cristalitos; discordância e defeitos planares.

Os parâmetros de perfil das reflexões englobam a largura das reflexões e a forma do pico. Os parâmetros globais incluem a função da radiação de fundo e parâmetros de correção que abrangem o zero da escala  $2\theta$ , deslocamento da amostra e absorção. Os parâmetros de intensidade compreendem o fator de escala que ajusta a altura de toda as reflexões do padrão difratométrico às do difratograma.

Esses parâmetros permitem calcular, através de um algoritmo, um padrão difratométrico (registrado na forma digitalizada) adequado à(s) fase(s) que se pretende(m) estudar, o qual é comparado a todo difratograma observado; a diferença entre ambos é então minimizada fazendo variar os parâmetros no modelo estabelecido, utilizando um processo de minimização baseado no princípio dos mínimos quadrados. Esta operação é denominada refinamento estrutural (PAIVA SANTOS, C. O,2002).

Em geral, para aplicação desse método se faz necessário o conhecimento da estrutura das fases que compõem a mistura com um bom grau de aproximação, além de se ter posse de padrões difratométricos de boa qualidade.

As fases foram identificadas com o uso do programa X'Pert Highscore, da Panalytical B.V., na faixa  $2\theta$  de  $20^\circ$  a  $80^\circ$ , com um passo de 0,013, na qual foram usadas as fichas cristalográficas disponíveis no banco de dados ICDD (International Center for Diffraction Data). A seguir, obteve-se por meio do portal da CAPES (acessado através do endereço [www.portaldapesquisa.com.br](http://www.portaldapesquisa.com.br)), os arquivos de referência com informações estruturais, a princípio compatíveis com os das amostras. Foi então utilizado o programa DBWS Tools 2.4 para Windows customizado pelo laboratório de Raios-X da UFC (YONG, SAKTHIVEL et al., 1995; SASAKI et al., 2000) a fim de se realizar a análise quantitativa das amostras. Neste programa, é aplicado o método de Rietveld (RIETVELD, 1967; RIETVELD,1969; YOUNG, 1995).

### 3.5 Picnometria

A picnometria é um método usado para medida de densidade, também conhecido como método de Arquimedes. Tal procedimento foi utilizado neste trabalho para determinar a densidade das cerâmicas sinterizadas e para comparar suas densificações com os resultados teóricos. A densidade é dada pela massa dividida pelo volume:

$$\rho = \frac{m}{V},$$

Ao utilizar o princípio de Arquimedes na picnometria tem-se que o volume do sólido é igual ao volume da água deslocada com a adição do sólido:

$$V_s = V_a,$$

a massa da água deslocada será;  $m'_a = m_a + (m_s - m_{p(a+s)})$  e finalmente teremos a equação para o cálculo da densidade da amostra:

$$\rho_s = \frac{m_s \cdot \rho_a}{m_a + (m_s - m_{p(a+s)})} \quad (3.2)$$

onde:

$\rho_a$  = densidade da água a 25°C (g/cm<sup>3</sup>);

$\rho_s$  = densidade do sólido (g/cm<sup>3</sup>);

$m_a$  = massa de água (g);

$m_s$  = massa do sólido (g);

$m_{p(a+s)}$  = massa do sistema água e sólido contidos no picnômetro (g);

$m'_a$  = massa de água deslocada (g);

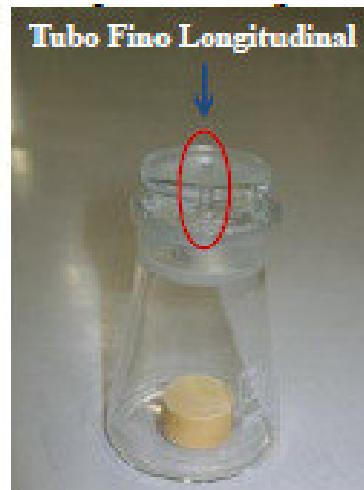
$V_a$  = volume da água (cm<sup>3</sup>);

$V_s$  = volume do sólido(cm<sup>3</sup>);

$V'_a$  = volume de água deslocada com adição do sólido no picnômetro (cm<sup>3</sup>).

A massa do sólido foi determinada utilizando uma balança analítica de precisão, bem como a massa do picnômetro vazio e do mesmo contendo água destilada e então transfere o sólido para um picnômetro, parcialmente cheio com água destilada, onde foi feita uma nova pesagem (BARBOSA,2006). Detalhes sobre a medida efetuada conforme a Figura5 abaixo:

**Figura 5 - Foto de um picnômetro para medida da massa aparente**



**Fonte: próprio Autor**

### 3.6 Espectroscopia Raman

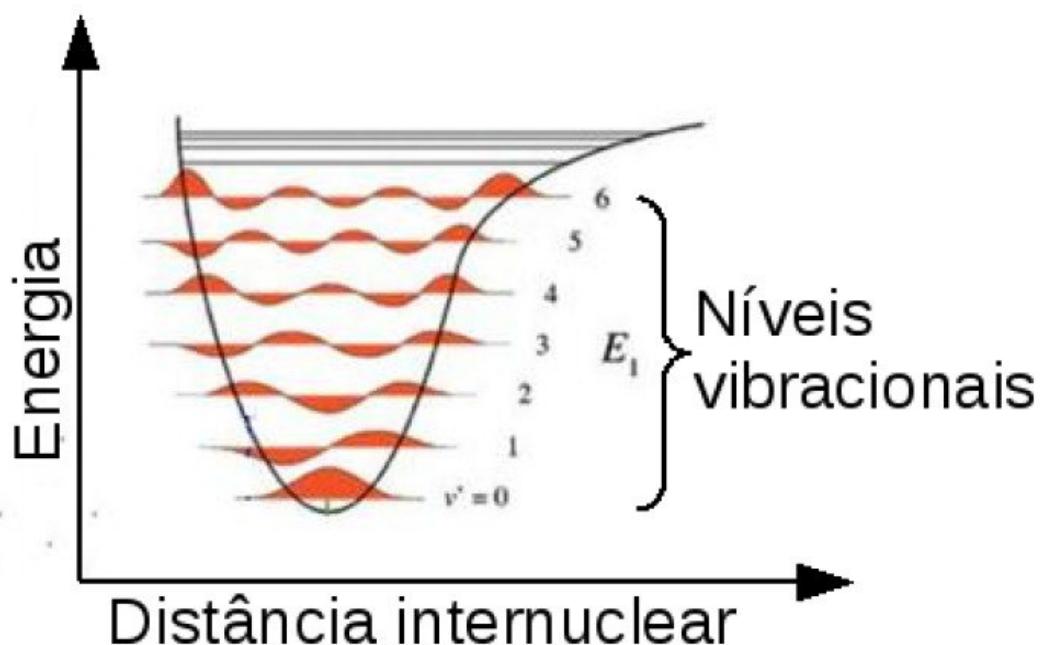
A espectroscopia Raman é um método de estudo da interação da radiação eletromagnética com a matéria focando na determinação dos modos vibracionais dos sistemas envolvidos. No caso de moléculas, a região espectral onde estas transições são observadas, depende crucialmente dos estados envolvidos que podem ser: eletrônicos, vibracionais ou rotacionais. Normalmente as transições eletrônicas estão situadas na região do ultravioleta ou visível; as vibracionais na região do infravermelho e as rotacionais na região de microondas.

Existem duas técnicas experimentais que estudam estas vibrações no espectro infravermelho são elas: a espectroscopia de infravermelho que consiste em observar e quantificar a quantidade de radiação eletromagnética transmitida por uma amostra radiada por uma fonte de infravermelho, a outra técnica de caracterização dos modos vibracionais de uma amostra é a espectroscopia Raman, que consiste em irradiar uma amostra com laser e observar o espalhamento da energia pelos modos vibracionais da amostra.

Uma maneira indireta de observar os espectros vibracionais é transferir para a região do visível as informações que seriam normalmente obtidas no infravermelho. Essa transferência é possível em alguns casos através do espalhamento Raman, ou seja, do espalhamento inelástico da radiação eletromagnética monocromática que interage com as moléculas ou sólidos. As frequências vibracionais são determinadas pelas diferenças entre as freqüências das radiações espalhadas e a da radiação incidente.

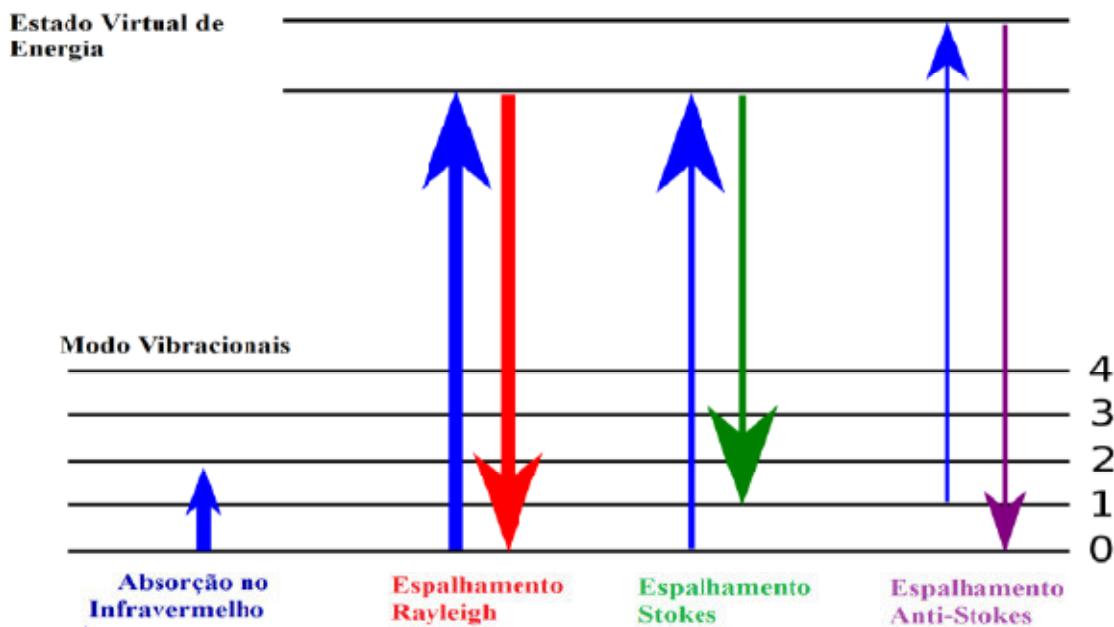
Transições energéticas em um material podem acontecer em vários níveis aonde as magnitudes destas transições irão ser determinadas de acordo com o tipo de transição envolvida; na Figura 6 observar-se estas transições. Uma transição eletrônica envolve quantidades de energia superiores a transições vibracionais, que por sua vez possuem energia superior a transições a nível rotacional. Como observado na Figura 6, pode-se ter certo número de possibilidade de transições vibracionais que são previstas através do estudo através da teoria de grupo do composto em questão.

Figura 6- Diagrama representativo dos níveis vibracionais de uma molécula.



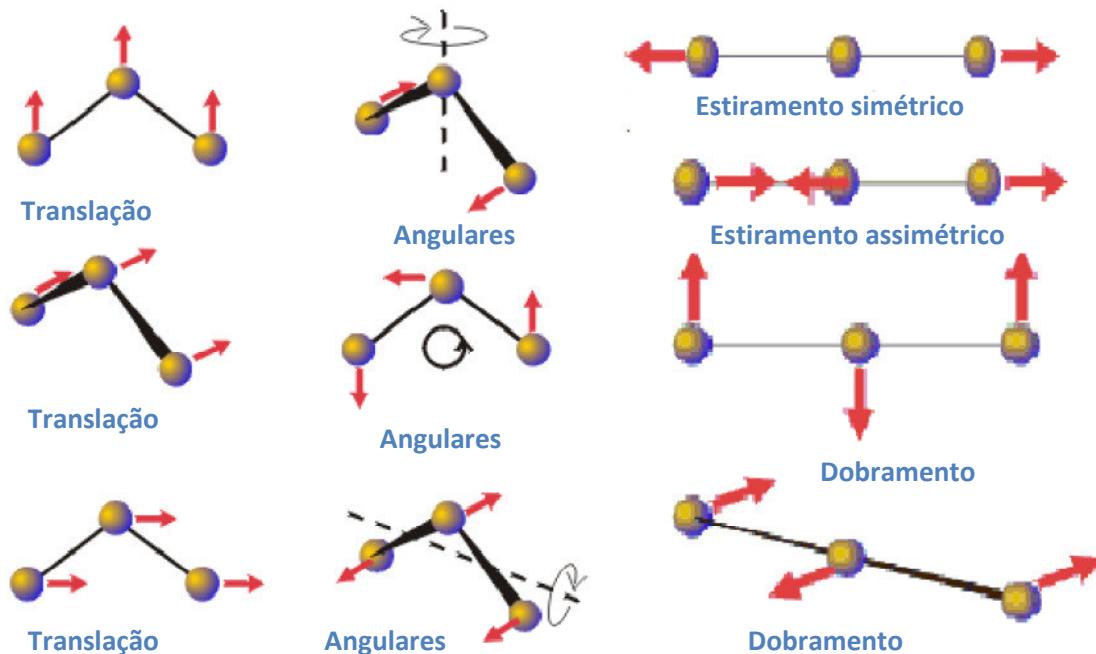
Fonte:[http://en.wikipedia.org/wiki/Franck-Condon\\_principle](http://en.wikipedia.org/wiki/Franck-Condon_principle)

Figura 7 - Processos de espalhamento Raman.



Fonte:[http://cemufabc.wikia.com/wiki/Expectrometro\\_RAMAN](http://cemufabc.wikia.com/wiki/Expectrometro_RAMAN)

Figura 8 - Vibrações presentes em moléculas isoladas



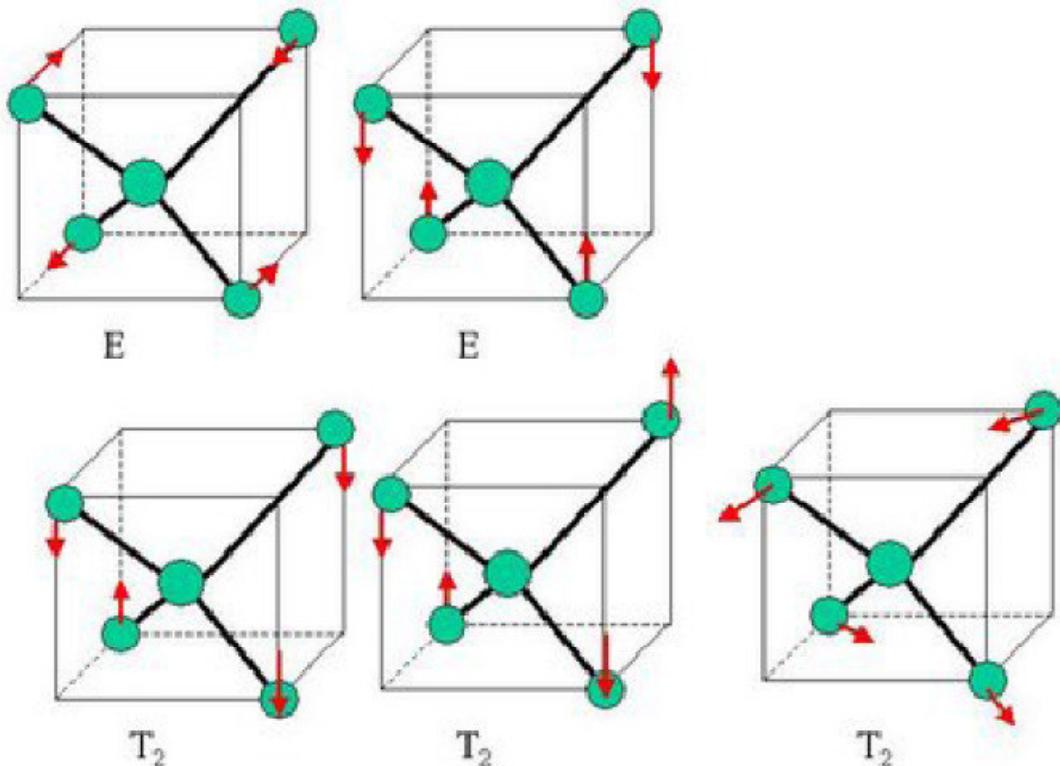
Fonte :[http://quimicanova.saq.org.br/imagebank/pdf/Vol30No2\\_497\\_45-ED06100.pdf](http://quimicanova.saq.org.br/imagebank/pdf/Vol30No2_497_45-ED06100.pdf)

A espectroscopia Raman é uma poderosa ferramenta na caracterização de materiais. Em uma definição mais simples, a Espectroscopia Raman estuda o espalhamento de energia proveniente dos níveis vibracionais presente numa molécula.

Diferentemente da espectroscopia de infravermelho que excita diretamente os modos vibracionais da molécula através de uma fonte de infravermelho, a espectroscopia Raman bombardeia a amostra com um feixe de laser com comprimento de onda monocromática de luz a qual, ao atingir um objeto, é espalhada por ele, gerando luz de mesma energia ou de energia diferente da incidente gerando uma transição vibracional. O processo de espalhamento de energia é representado na Figura 7, onde dependendo do material pode ter três processos de espalhamento.

Em moléculas isoladas obtém-se vibrações como exposto na Figura 8, onde se observa algumas das possibilidades de vibrações para moléculas tri atômicas com geometrias angulares e lineares. Pode-se observar que a geometria da molécula influencia bastante na quantidade de possíveis modos de vibrações encontradas. Para grupos de átomos em reticuló cristalinos as possibilidades de vibrações são mostradas na Figura 9;

**Figura 9- Exemplos de possibilidades de vibrações em uma rede cristalina**



**Fonte:**<http://www.ciul.ul.pt/~luisa/PLDTR/Espectroscopia%20Raman2.pdf>

No laboratório, um espectro Raman é obtido fazendo-se a luz monocromática de um laser incidir sobre a amostra em estudo. A luz espalhada é dispersa por redes de difração no espetrômetro e suas componentes são recolhidas em um detector que converte a intensidade da luz (em geral pequena) em sinais elétricos que são interpretados em um computador na forma de espectro Raman.

Os espectros Raman foram obtidos por meio do sistema *WiTec Alpha 500 Raman*. A fonte de excitação foi uma linha de laser de 633 nm operando com uma potência aproximada de 0,5 mW sobre as amostras. Uma objetiva com um fator de ampliação de 100X e uma abertura numérica (NA) de 0,95 foi utilizada para obtenção de espectro Raman apropriado. Para obter a imagem Raman as amostras foram colocadas sobre uma base *x – y* sobre a qual foi focalizado o feixe do laser. Assim foram registrados os espectros Raman de cada local pontual destas amostras. O movimento da base e a aquisição de dados foram realizadas utilizando o *software Scan Ctrl Spectroscopy Plus* da WiTec, de origem alemã. A análise dos dados foi feita por meio do *software WiTec Project*. Em termos gerais, não houve dificuldades com luminescência nas amostras adicionadas com vanádio. A Figura 10 ilustra o

espectrômetro utilizado nas medidas de Raman à temperatura ambiente da marca WITec alpha 300 AR Plus

**Figura 10 - Modelo de Espectrômetro utilizado nas medidas de micro-Raman à temperatura ambiente.**



**Fonte :<http://www.rdmag.com>**

### 3.7 Microscopia Eletrônica De Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma ferramenta de investigação muito útil no estudo e na caracterização de materiais, devido a correlação a microestrutura com várias características e propriedades dos materiais.

A superfície da amostra ao ser examinada é rastreada com feixes de elétrons, e o feixe de elétrons refletido (ou retroespelhado) é coletado e então mostrado à mesma faixa de varredura sobre um tubo de raios catódicos. A imagem na tela, que pode ser fotografada, representa as características da superfície da amostra. A superfície pode ou não estar polida e ter sido submetida ao ataque químico, porém ela deve ser necessariamente condutora de eletricidade. Um revestimento metálico muito fino deve ser aplicado sobre as superfícies das amostras não-condutoras. (MOULSON,2003).

Para análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi usado o microscópio da marca SHIMADZU modelo SUPERSCAN SSX-550 acoplado com Emissor de Raios – X. Este equipamento permitiu, além da microscopia eletrônica, medidas de EDX. A unidade de microscopia eletrônica tem uma resolução de 3,5 nm com um fator de ampliação que varia de x20 a x300.000. O campo aplicado pode ser habilitado por potenciais que vão de 0,5 a 30 kV com passos de 10V. O sistema possui uma função de processamento de imagem no qual a resolução pode ser escolhida convenientemente de acordo com a aplicação. Isso permite optar por imagens de menor resolução (640 x 480 pixels) ou maior resolução (1280 x 960 pixels). Essas características possibilitam observação de todas as regiões possíveis até o diâmetro máximo de 125 milímetros. Já a unidade de EDX conta com um detector UTW com resolução de 144 eV ou menos para uma área de 10 mm<sup>2</sup>e 4.000 canais MCA operando em diversas funções específicas, tais como, análise qualitativa ou quantitativa, análise de linha (máximo de 15 elementos) ou mapeamento (máximo 15 elementos, onde uma das imagens é uma imagem de MEV) e processamento de dados.

As medidas das amostras cerâmicas de CBT foram feitas com o equipamento operando na temperatura ambiente (cerca 294 K) nos potenciais de 15kV, 25kV e 30kV, nos respectivos grupos de fatores de ampliação, (x3600), (x1400, x7000, x10000, x48000, x60000) e (x1400, x3600, x60000), condições que possibilitaram obter-se imagens com fator de escala de 500 nanômetros a 20 micrômetros.

## 3.8. Medidas Elétricas e Dielétricas

### 3.8.1. Introdução a Materiais Dielétricos

Dielétricos ou isolantes, são substâncias nas quais os elétrons estão presos aos núcleos dos átomos, isto é, não existem cargas livres na estrutura interna destes materiais. Qualquer material tem uma condutividade elétrica que é finita e há sempre um campo elétrico entre cargas de sinais opostos. Por isso as cargas tendem a neutralizar-se pelo deslocamento de portadores de carga dentro do material. A distribuição de cargas aproxima-se ao estado de equilíbrio neutro com o tempo de decaimento também chamado de tempo de relaxação. O material é isolante se o tempo de decaimento for menor que o tempo de observação e condutor no caso oposto. É claro que o tempo de decaimento relaciona-se à condutividade (E. KROUMOVA,2003).

### 3.8.2. Permissividade e Perda Dielétrica

Baseado na grandeza da permissividade dielétrica é possível prever o comportamento de um material quanto a sua polarização. Define-se por polarização um deslocamento reversível dos centros de cargas positivas e negativas na direção do campo elétrico externo aplicado. As perdas dielétricas ou simplesmente, fator de perdas, também estão relacionadas à polarização dos materiais, pois, com a polarização ocorrida em um isolante, acarreta uma elevação de temperatura no mesmo, devido a transformação de orientação dos dipolos em calor. Qualquer amostra de um isolante, que se localiza entre duas partes condutoras, entre as quais exista uma diferença de potencial, pode ser encarado como um capacitor, com capacitância específica (MOULSON,2003).

Numa visão geral, o formato típico dos capacitores consiste em dois eletrodos ou placas que armazenam cargas opostas. Quando o espaço entre as placas de está completamente preenchido com um material dielétrico, a capacitância fica aumentada por um fator  $\epsilon$  chamado de permissividade elétrica absoluta, que é característica do material. A propriedade que esses dispositivos têm de armazenar energia elétrica sob a forma de um campo eletrostático é chamado de capacitância  $C$  (cuja unidade no SI é Faraday) no dielétrico e é medida pelo quociente da quantidade de carga total  $Q$

(Coulomb) armazenada pela diferença de potencial ou voltagem  $V$  (cuja unidade no SI é o Volt).

$$C = \frac{Q}{V}, \quad (3.3)$$

$$C = \epsilon_r \frac{A}{d}, \quad (3.4)$$

$$C_0 = \epsilon_0 \frac{A}{d}, \quad (3.5)$$

Onde  $A$  é a área do dielétrico,  $d$  a espessura do dielétrico,  $\epsilon_0$  é a permissividade elétrica do vácuo =  $8.85 \times 10^{-12}$  F/m,  $\epsilon_r$  é a permissividade relativa e  $C_0$  é a capacitância no vácuo. Portanto temos:

$$\epsilon_r = \frac{C}{C_0}, \quad (3.6)$$

Para o caso de  $V$  ser senoidal, podemos dizer que:

$$V = V_0 e^{j\omega t}, \quad (3.7)$$

Assim,

$$I = \frac{dQ}{dt} \cdot j\omega C V = j\omega C_0 \epsilon_r V. \quad (3.8)$$

onde,  $\omega = 2\pi f$  ( $f$  = freqüência) e  $I$  representa o fluxo de corrente na descarga do capacitor em um tempo  $t$ . Contudo, para um dielétrico real a corrente  $I$  possui componentes de vetor  $I_C$  e  $I_R$ , para as condições de uma perda dielétrica, representada pelo circuito análogo a uma resistência em paralelo com um capacitor. O vetor  $I_C$  representa uma corrente capacitiva proporcional ao armazenamento de carga no capacitor. A mesma é dependente da freqüência e seu inicio é na voltagem de  $90^\circ$ . A corrente  $I_R$  é uma corrente de condução, em campo alternado, em fase com a voltagem  $V$ , que representa a perda de energia ou energia dissipada no dielétrico. Essa condição pode ser representada pela permissividade complexa, em ordem para dar uma corrente de perda, como segue:

$$I = w \cdot C_0 (\epsilon'_r - j \epsilon''_r) V, \quad (3.9)$$

$$I = w \cdot C_0 \epsilon'_r - j w \cdot C_0 \epsilon''_r V, \quad (3.10)$$

$$I = I_C + I_R, \quad (3.11)$$

Pela magnitude dessa corrente o fator de dissipação ( $\tan [\delta]$ ) pode ser definido como:

$$D = \tan[\delta] = \left| \frac{IR}{IC} \right| = \frac{\epsilon''_r}{\epsilon_r}, \quad (3.12)$$

As perdas dielétricas, medidas pela potência consumida por unidade de volume, ou, mais comumente, pela tangente do ângulo de perdas, ou seja,  $\tan [\delta]$ . Esse ângulo é definido com segue: entre as duas superfícies externas de um isolante, a corrente que flui através do dielétrico está defasada em relação a corrente aplicada de modo capacitivo. Estabelece-se assim, um ângulo  $\phi$ , cujo cosseno representa o fator de potência desse circuito de corrente. Esse ângulo será de  $90^\circ$ , quando o efeito capacitivo for puro, sem perdas. Essas perdas, porém existem e vêm caracterizadas pelo ângulo  $\delta$ . Logo,  $90 - \phi = \delta$ . Assim, quanto maior as perdas, menor será o efeito capacitivo.

### 3.8.3 Espectroscopia Dielétrica Em Radiofrequênciа

Medida dielétrica em radiofrequência, também chamada de espectroscopia de impedância complexa é utilizada para analisar as propriedades dielétricas dos cristais policristalino. É uma técnica muito poderosa para caracterizar o comportamento de cristais simples, policristalino e materiais cerâmicos amorfos. Aplicamos uma perturbação no conjunto a ser medido que consiste na maioria dos casos, numa tensão alternada e como resultado mede-se a corrente através da amostra com ou sem variação da temperatura.

A partir desta corrente avaliamos a resposta dielétrica a tensões aplicadas em função da frequência. Estas propriedades complexas são representadas em termos da permissividade relativa complexa  $\epsilon_r$ , impedância complexa  $Z^*$  e o módulo imaginário  $M^*$ , no qual são representados pelas expressões  $Z^* = Z' - jZ''$ ;  $M^* = M' + jM''$  onde; ( $Z'$ ,  $M'$ ) e ( $Z''$ ,  $M''$ ) são componentes reais e imaginárias da impedância e do módulo imaginário.

Em relação a componente real da impedância, esta associada, os comportamentos resistivos que se apresentam em maior evidência em baixas freqüências, por outro lado, o comportamento reativo (capacitivo ou indutivo) é

característico do regime de altas frequências. Com isso, a justificativa para se trabalhar com impedância, visto que as medidas se estendem, de forma geral, na faixa de frequência de 1 Hz a 1 MHz.

A técnica de espectroscopia de impedância consiste basicamente em se colocar a amostra a ser testada entre dois eletrodos, sob os quais se aplica uma tensão alternada senoidal, e registrar as medidas de impedância real e imaginária da impedância complexa em função da frequência. Assim, como a impedância está relacionada com a energia dissipada e armazenada em cada ciclo é possível atribuir em que grau uma amostra cerâmica é mais resistiva que reativa por meio do fator de perda dielétrica. A superfície irregular do eletrodo, devido à rugosidade da superfície ou a propriedades não uniformemente distribuídas, conduz a uma dispersão dos parâmetros.

A resposta de impedância de um material em campo alternado (AC) pode ser modelada por várias células paralelas de circuito R-C (resistência R e capacitância C), onde cada célula representa a contribuição da resposta global de um fenômeno possivelmente presente.

A impedância ( $Z^*$ ) associada com uma célula R-C é dada por:

$$1/Z^* = 1/R + 1/Z_C; \quad (3.13)$$

Veja que,  $Z_C = 1/j\omega C$ ;

$$Z^* = \frac{R}{1+jRC\omega}, \quad (3.14)$$

fazendo o conjugado temos;

$$Z^* = \frac{R}{1+(RC\omega)^2} - j \frac{R^2 C \omega}{1+(RC\omega)^2} \quad (3.15)$$

Ajustando e ficando na forma de um círculo que é:

$$Z_x^2 - (Z_R - R/2)^2 = (R/2)^2, \quad (3.16)$$

Os dados elétricos onde descreve as relações da impedância com outras grandezas são descritas pela permissividade relativa complexa ( $\epsilon_r$ ), admitância complexa ( $Y^*$ ) modulo complexo ( $M^*$ ), e condutividade ( $\sigma$ ):

$$\epsilon_r' - j\epsilon_r'' = 1/j\omega C_0 Z^*, \quad (3.17)$$

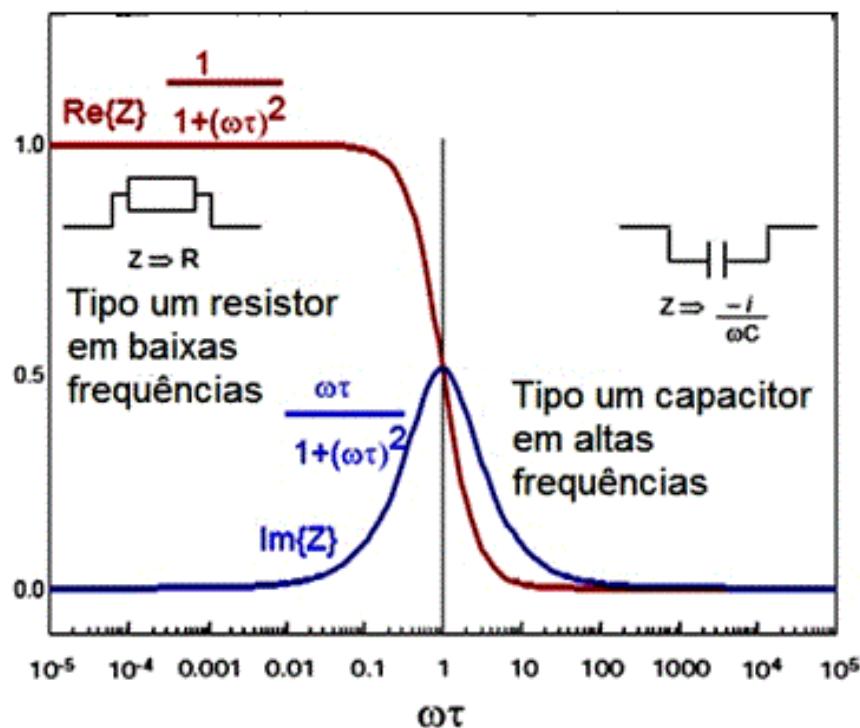
$$M^* = jC_0 Z^* = 1/\epsilon_r = M' + jM'', \quad (3.18)$$

$$Y^* = Y' + jY'' = j\omega C_0 \epsilon_r, \quad (3.19)$$

$$\sigma = Y_R \frac{t}{A}, \quad (3.20)$$

onde;  $t$  e  $A$  são espessura e área da amostra, respectivamente. O gráfico que representa uma célula paralela associada ao modelo de camada pode ser representado por um circuito RC, com resistor e capacitor em paralelo, como mostrado na Figura 11 ;

Figura 11 – Partes real e imaginária normalizada da permissividade complexa em função da frequência normalizada.



Fonte: Propria

Podemos representar a configuração dos modelos de círculos da impedância complexa no plano de Argand – Gauss , que é conhecido como diagrama de “Nyquist”, pode-se avaliar, e é uma prática bem difundida em espectroscopia de impedância, os efeitos de grão e contorno de grão presentes nas amostras cerâmicas é bem conhecidas na literatura. Pode-se representar no plano complexo de Argand – Gauss a permissividade ou o modulo elétrico, no entanto, nos casos em que os efeitos de contorno de grão são dominantes, o espectro de impedância é o melhor ponto de partida, enquanto que para as misturas de fases com condutividade diferentes, o módulo é mais útil. Para alguns autores, o valor da representação por meio do módulo tem sido muitas

vezes subestimado, e os pesquisadores são encorajados a usá-lo de forma mais ampla, especialmente onde há fases mistas (McDonald, 1987).

(Schouler, Mesbahi e Vitter) encontraram que o efeito da densificação por meio da sinterização de eletrólito policristalino reduz a magnitude da resistência através do contorno de grão e simultaneamente decresce a área superficial associada à capacidade de interface. Em materiais policristalinos espera-se que a estrutura da rede e os processos de transporte sejam fortemente perturbados próximos a uma fronteira de grão (Schouler, 58 Mesbahiet *et al.*, 1983; McDonald, 1987). Assim um material policristalino tem seus efeitos reduzidos em relação a um monocrystal pelo simples fato de que a sua densidade é menor que a teórica e também devido à anisotropia dos grãos. Bauerle (1969) encontrou que a presença de uma segunda fase em um material denso o efeito de contorno de grão leva a introdução de uma segunda constante de tempo no circuito equivalente. Declara que esta segunda impedância é ausente em materiais de pureza muito alta. A condutividade intragrão tem também a mesma energia de ativação de materiais monocrstais, mas havendo ainda, no entanto, uma diferença relativamente pequena entre os valores de condutividade absoluta, muito provavelmente devido aos efeitos geométricos introduzidos pela anisotropia do material e orientação preferencial nas amostras prensadas (McDonald, 1987). A condutividade de contorno de grão tem uma maior energia de ativação, no entanto ela desaparece em altas temperaturas (McDonald, 1987). É possível então, por meio do espectro de impedância, diferenciar entre duas situações: a condutividade de grão com bloqueio de contorno de grão ou pobre condutividade de grão com contorno de grão altamente condutor.

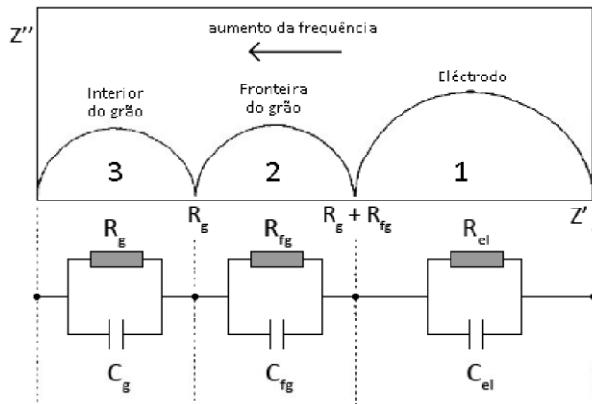
Analizando modelos, McDonald (1987) argumenta que o efeito da porosidade do material pode ser visto nos espectros de impedância, mas isto não implica que seja possível prevê a porosidade do material pelo espectro de impedância. É importante, portanto, escolher a representação correta para cada material.

Com relação à faixa de frequência e impedância no qual deve ser feita a análise por espectroscopia de impedância, de acordo com McDonalds (1987), a faixa de frequência escolhida depende da frequência de relaxação das fases presentes na amostra em estudo e também da microestrutura.

Bauerle (1969) para uma zircônia estabilizada com eletrodos de platina a polarização de interior de grão, contorno de grão e interface eletrodo – eletrólito pode ser resolvido por uma admittância plana. Ele apresentou um circuito equivalente para

este arranjo que foi aplicado a muitos outros sistemas com elementos RC correspondendo a interior de grão, contorno de grão e eletrodo, conectados em série. A Figura 12 mostra o circuito equivalente apresentado por Bauerle (1969).

**Figura12 - Esquematização de um gráfico de impedância e respectivo circuito equivalente associado ( $R_g$ - resistência do interior do grão;  $R_{fg}$  - resistência fronteira de grão;  $C_{fg}$ - capacidade da fronteira de grão;  $C_{el}$ - capacidade do eletrodo).**



Fonte ( Bauerle,1969)

McDonalds (1987) declara que uma migração do contorno de grão durante o processo de crescimento do grão leva partículas de fases secundárias ao interior do grão, onde a influência da condutividade iônica é menor, segundo ele, este efeito, de acordo com alguns modelos, descreve o efeito da inclusão de alta resistividade na resistividade da cerâmica.

Assim uma análise complementar a formação dos arcos de impedância para efeito de grão e contorno de grão para o estudo da condutividade e ativação térmica, seria o realizado por meio da reta obtida por regressão linear do gráfico do logaritmo da condutividade que é função do inverso da temperatura absoluta, conhecido como diagrama de Arrhenius:

$$\sigma = \sigma_0 \exp[-E_a/k_B T], \quad (3.21)$$

Onde  $\sigma_0$  é o valor da condutividade na corrente contínua (faixa aproximadamente constante),  $E_a$  é a energia de ativação relatada no processo de condução,  $k_B$  é constante de Boltzman e  $T$  é a temperatura em kelvin. A contribuição desta análise alternativa vem do fato de que se as impedâncias complexas devidas a

contribuição de grão e contorno de grão mudem, por exemplo, quando se compara matrizes com adições diferenciadas, as inclinações das retas obtidas no diagrama de Arrhenius também mudarão, entretanto, descontinuidade de contorno de grão pode levar a pequenas incoerências no resultados (McDonald, 1987).

A discussão de todos os modelos apresentados acima envolve o entendimento de que a resposta elétrica de condutores iônicos tem raramente uma característica de relaxação do tipo Debye (1929), que só ocorre no caso limite. Portanto deve ser incluída a dispersão que é observada em muitas situações práticas. Portanto, com esse intuito, discute-se, a seguir, de forma mais detalhada.

### 3.8.4 Modelos De Relaxação

#### 3.8.4.1 Modelo Debye

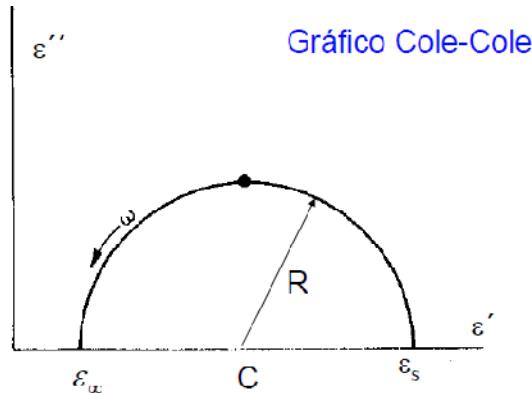
O modelo de Debye considera um sistema constituído de moléculas polares grandes dissolvidas em um líquido não polar (DEBYE, 1929). A concentração molecular é baixa com intuito de minimizar as interações intermoleculares. Na ausência de campo elétrico externo, a posição e a orientação das moléculas são aleatórias devido à agitação térmica do sistema que age sobre as moléculas.

A permissividade relativa  $\epsilon_r$  obtida pelo modelo da equação de Debye tem a forma;

$$\epsilon_r(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + i\omega\tau_0}, \quad (3.22)$$

Uma maneira conveniente de visualizar os resultados experimentais permissividade elétrica relativa imaginária  $\epsilon_r''$  e permissividade elétrica relativa real  $\epsilon_r'$  pode ser feito usando o diagrama de Argand, que torna mais fácil a interpretação dos resultados, para tanto usaremos uma representação na forma da equação do círculo conforme a Figura 13 . Verificando que para  $\omega=0$  teremos  $\epsilon_r'=\epsilon_\infty$  e para  $\omega=\infty$  teremos  $\epsilon_r'=\epsilon_s$

**Figura 13 - Representação do gráfico da permissividade imaginária sobre a permissividade real para equação de Debye no gráfico Cole-Cole.**



Fonte (KAO, 2004)

$$\text{Onde o raio } R = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)}{2} \text{ e o centro } C = \left[ \left( \frac{(\epsilon_s + \epsilon_\infty)}{2}, 0 \right) \right]$$

### 3.8.4.2 Modelos Não-Debye

Os dielétricos reais não apresentam um comportamento descrito por Debye, com um único tipo de relaxação. Vários pesquisadores têm proposto funções empíricas, nos quais descrevem distribuições de tempos de relaxação, como; a) Cole-Cole, b) Cole-Davidson, c) Havriliak-Negami, etc. ( SANTOS, 2009).

a) Equação de Cole - Cole:

$$\epsilon_r(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (1\omega\tau_{cc})^{1-\alpha}} , \quad (3.23)$$

b) Equação de Cole-Davidson;

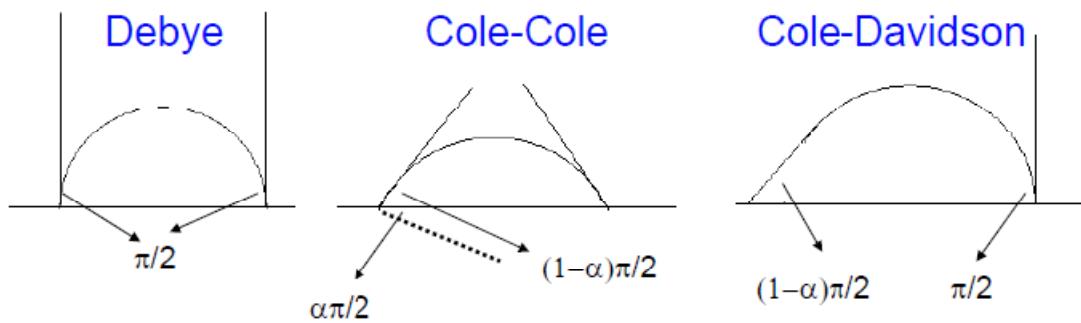
$$\epsilon_r(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{(1 + 1\omega\tau_0)^{1-\alpha}}, \quad (3.24)$$

c) Equação de Havriliak-Neggami;

$$\epsilon_r(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{(1 + (1\omega\tau_0)^{1-\alpha})^\beta} , \quad (3.25)$$

Quando  $0 \leq \alpha < 1$ , a Eq. (3.50) provoca uma depressão do arco no plano complexo, como mostrado nas Figuras 14 a seguir;

Figura 14 - Depressão dos arcos no plano complexo



Fonte :Internet

A Tabela 01 apresenta um resumo das características dos principais modelos teóricos:

**Tabela 1 Resumo dos principais modelos teóricos usados em espectroscopia de impedância**

Modelo	Parâmetro A	Parâmetro β	Aspecto da Curva no Gráfico $\epsilon_r''$ versus $\epsilon_r'$
Debye	0	1	Semicírculo Perfeito
Cole-cole	$0 < \alpha < 1$	1	Semicírculo Deslocado
Davidson-Cole	0	$0 < \beta < 1$	Arco Assimétrico
HavrilaK-Negami	$0 < \alpha < 1$	$0 < \beta < 1$	Arco Assimétrico deslocado

Fonte: próprio Autor

Vários autores (Sandifer, 1974; McDonald, 1987), sugeriram de forma independente, que os arcos de impedância rebaixados representados no plano complexo dos espectros de impedância seguem a equação a seguir:

$$Z^* = R_\infty + \frac{R_s - R_\infty}{(1 + (1/\omega\tau_0)^{1-\alpha})^\beta} \quad (3.26)$$

## 3.9. Caracterização Dielétrica Em Microondas

### 3.9.1 Frequência De Ressonância

Na região de microondas, as propriedades dielétricas foram deduzidas a partir da geometria das amostras e dos valores de frequência de ressonância, utilizando o experimento desenvolvido por Hakki e Coleman.

Os principais modos de ressonância são: Transversal Elétrico (TE) e Transversal Magnético (TM). Além deles, pode aparecer o modo eletromagnético híbrido (HEM) (AUDA, H. A, 1986). Uma definição do modo TE a um eixo é aquele que a componente de campo elétrico na direção deste eixo é nula, ou equivalentemente, dois campos elétricos transversais (perpendiculares) ao mesmo. Já o modo TM a um eixo possui o campo magnético na direção deste eixo é nula, similarmente ao acontecido para o campo elétrico no modo TE. O modo híbrido HEM, por sua vez, é o caso em que nem o campo elétrico nem o magnético são transversais à direção de propagação.

Cada um desses três grupos possui uma variedade infinita de modos individuais. Os índices subscritos em cada modo ( $TE_{mnp}$ ) se referem a variações nas direções azimutal ( $m = \phi$ ), radial ( $n = r$ ) e axial ( $p = z$ ). O valor de  $\delta$  no índice subscrito pode variar de zero até um. Geralmente, os modos utilizados para aplicações em que o ressoador é o elemento radiante são os  $TM_{01\delta}$ ,  $TE_{01\delta}$  e  $HE_{11\delta}$ . O modo de operação depende da geometria do ressoador e do perfil da radiação solicitado (PETOSA, A., 2007).

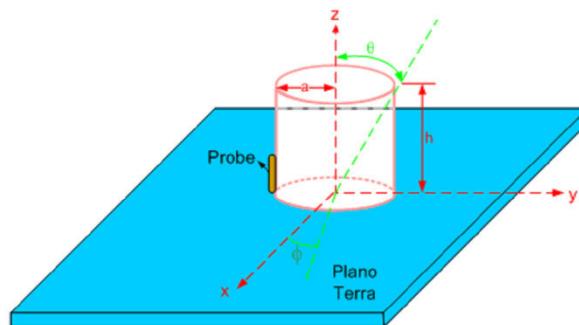
A frequência de ressonância é medida para um ressoador de raio e altura conhecidos, pelo método de transmissão, de um dado modo, preferencialmente o  $TE_{011}$ . O modo  $TE_{011}$  ou sua variante é o tipo de oscilação que carrega consigo a maior porção de energia, e por isso, é o mais adequado para aplicação em telecomunicação (CASTRO, P. J., 1999).

Com o valor da medida da frequência de ressonância ( $fr$ ) determina-se a permissividade elétrica relativa ( $\epsilon_r$ ), a perda dielétrica ( $\tan[\delta]$ ) e o fator de qualidade ( $Q$ ). Esse procedimento foi primeiramente introduzido por Hakki e Coleman. Na determinação de  $\epsilon_r$ , é necessário as soluções das equações de Maxwell para a propagação de ondas eletromagnética numa cavidade cilíndrica é simplificada considerando-se os modos de propagação de um guia de onda circular.

### 3.9.2 Análise De Uma Antena Dielétrica Ressonante

Analisando uma antena dielétrica ressonante (DRA) cilíndrica que é caracterizada pela altura ( $h$ ), pelo raio ( $a$ ) e pela permissividade elétrica relativa ( $\epsilon_r$ ), conforme ilustra a Figura 16. A geometria cilíndrica oferece grande flexibilidade durante a especificação, uma vez que a relação ( $a=h$ ) permite o controle de características como frequência de ressonância e fator de qualidade. Além disso, este ressoador é amplamente utilizado por sua facilidade de construção, o qual é bem mais simples do que uma DRA hemisférica, além de possuir um grau de liberdade a mais que a DRA hemisférica. A geometria apresentada na Figura 15, fornece a propagação de três tipos de modos: TE e TM (em relação a  $z$ ) e o modo híbrido (HEM), dependente de  $\phi$ .

Figura 15 - Geometria de uma DRA cilíndrica .



Fonte: Silva , M. A. S., 2012.

Dentro deste modelo, considera-se que as paredes são perfeitamente condutoras e que o contato do alimentador com o ressoador é ignorado. Para uma cavidade nestas condições, as funções de Onda Transversal Elétrica (TE) e a Transversal Magnética (TM) na direção  $z$  podem ser escritas por:

$$\Psi_{TE_{npm}} = J_n\left(\frac{xnp}{a}\rho\right) \left\{ \frac{\sin n\phi}{\sin n\phi} \right\}^{\sin\left[\frac{(2m+1)\pi z}{2d}\right]}, \quad (3.27)$$

$$\Psi_{TE_{npm}} = J_n\left(\frac{xnp}{a}\rho\right) \left\{ \frac{\sin n\phi}{\sin n\phi} \right\}^{\cos\left[\frac{(2m+1)\pi z}{2d}\right]}, \quad (3.28)$$

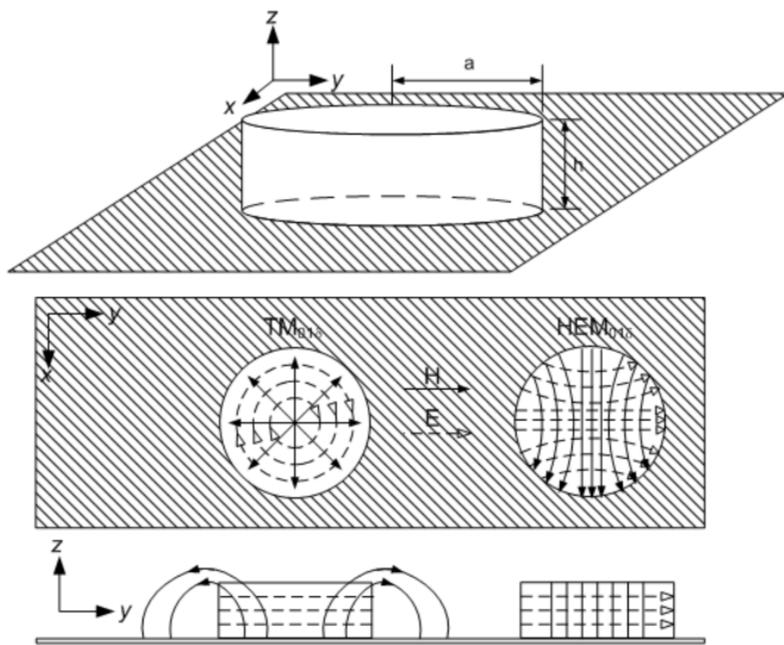
em que  $J_n$  é a função de Bessel de primeira espécie e de ordem  $n$ ; onde  $n, p$  e  $m$  são números inteiros positivos. A seleção do  $\sin(n\phi)$  ou  $\cos(n\phi)$  depende da posição de alimentação.  $X_{np}^{TE}$  e  $X_{np}^{TM}$  são raízes que satisfazem as Equações 3.26 e 3.27, respectivamente:

$$J_n(X_{np}^{TE}) = 0, \quad (3.29)$$

$$J_n(X_{np}^{TM}) = 0, \quad (3.30)$$

em que  $J'_n$  é a derivada de ordem  $n$  da função de Bessel de primeira ordem em relação a  $r$ . Os campos da DRA cilíndrica operando nos modos  $TM_{011}$  e  $HEM_{011}$  são ilustrados na Figura 16. Estes gráficos possibilitam a visualização dos campos elétricos e magnéticos dos principais modos, sendo de fundamental importância para determinar a escolha do tipo do excitador e posição que maximizará a excitação da DRA.

**Figura16 - Campos dos modos  $TM_{011}$  e  $HEM_{011}$**



**Fonte: PETOSA, A,2007**

Através da equação de onda é possível obter a freqüência de ressonância:

$$K_r^2 + K_z^2 = K^2 = \left(\frac{2\pi f}{c}\right)^2, \quad (3.31)$$

em que  $f$  é a freqüência de ressonância e  $c$  a velocidade da luz.  $k_r$  e  $k_z$  são os números de onda dentro do ressoador na direção  $r$  e  $z$ , respectivamente. Assumindo que as paredes são perfeitamente magnéticas, os números de onda são dados pelas Equações 3.31 e 3.32:

$$\mathbf{k}_r = \frac{1}{A} \begin{Bmatrix} X_{np}^{TE2} \\ X_{np}^{TM2} \end{Bmatrix}, \quad (3.32)$$

$$K_z = \frac{(2m+1)}{2d}. \quad (3.33)$$

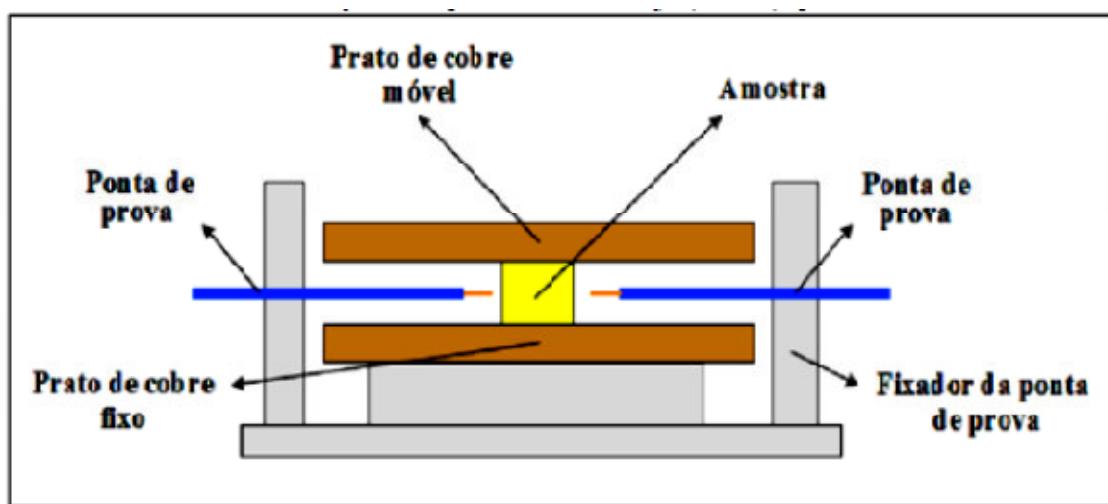
Substituindo as Equações 3.31 e 3.32 na Equação 3.30 e separando a frequência ( $f$ ), a frequência de ressonância para o modo  $npm$  é dada através da Equação 3.33:

$$f_{npm} = \frac{1}{2\pi a \sqrt{\mu \epsilon}} \sqrt{\left( \begin{Bmatrix} X_{np}^{TE2} \\ X_{np}^{TM2} \end{Bmatrix} + \left[ \frac{\pi a}{2d} (2m+1) \right] \right)}, \quad (3.34)$$

### 3.9.3 Medidas Dielétrica Em Microondas

O ressoador dielétrico pode ser representado por uma cavidade cilíndrica, com o seu volume todo preenchido por material dielétrico (amostra). Uma das configurações de interesse prático para um dielétrico ressonante é a do tipo Hakki-Coleman , onde o ressoador é colocado entre duas placas condutoras tal como representado pela Figura 17.

Figura17- Ilustração do dispositivo utilizado na medida de Microondas pelo método Hakki-Coleman.



Fonte : COURTNEY, W. E. 1970

As microondas produzidas por um analisador de rede são incididas e depois captadas de volta para o analisador através de duas antenas de ponta de prova (probes) localizadas próximo à amostra e perpendicular ao seu eixo longitudinal, conforme ilustra a Figura 17. O sinal de microonda é sempre transmitido quando as frequências produzidas pelo analisador coincidem com as frequências de ressonância naturais da amostra, por isso a amostra, é chamada de ressoador dielétrico. O analisador de rede interpreta os sinais detectados pela antena receptora e, com auxílio de um *software* é analisado o espectro característico da amostra para determinar os modos de ressonância do ressoador, a permissividade elétrica relativa ( $\epsilon_r$ ), a perda dielétrica ( $\tan[\delta]$ ) e o fator de qualidade do material ( $Q = 1/\tan[\delta]$ ). Dependendo da frequência e da natureza da excitação do campo, muitos modos são possíveis nesse experimento (KAJFEZ, D.,1986). A determinação das propriedades dielétricas é feita considerando-se o modo TE<sub>011</sub> do ressoador dielétrico. Para as medidas com o método Hakki-Coleman, utiliza-se o *software* Courtney da Damascos, Inc, para realizar os cálculos das propriedades

dielétricas do ressoador. A constante dielétrica para vários materiais foram encontrados resultados bastante consistentes. Ele pode estimar uma precisão de  $\pm 1\text{MHz}$  para a medida de freqüência e um erro menor que 0,3 % para o cálculo da permissividade elétrica(COURTNEY, W. E. 1970).

As propriedades dielétricas, físicas e mecânicas das cerâmicas usadas comercialmente dependem profundamente da temperatura (AUDA, H. A.,1986). Esses materiais podem estar sujeitos a mudanças de temperatura, é imprescindível conhecer a variação das propriedades citadas em função da temperatura. Essa avaliação é importante para o funcionamento de um dispositivo que funciona em faixas de frequências definidas, como no caso de uma DRA, pois se houver uma mudança na temperatura, a frequência de ressonância ( $f_r$ ) também pode mudar por causa das mudanças na constante dielétrica e nas dimensões do ressoador (dilatação térmica). Assim, um importante parâmetro que serve para avaliar o comportamento térmico do material é o coeficiente de temperatura da frequência de ressonância ( $\tau_f$ ) que pode ser calculado, para um intervalo de temperatura  $\Delta t$ , da seguinte forma (MOUSON, A. J,1990):

$$\tau_f = \frac{\Delta f}{f_i \cdot \Delta t} \cdot 10^2, \quad (3.35)$$

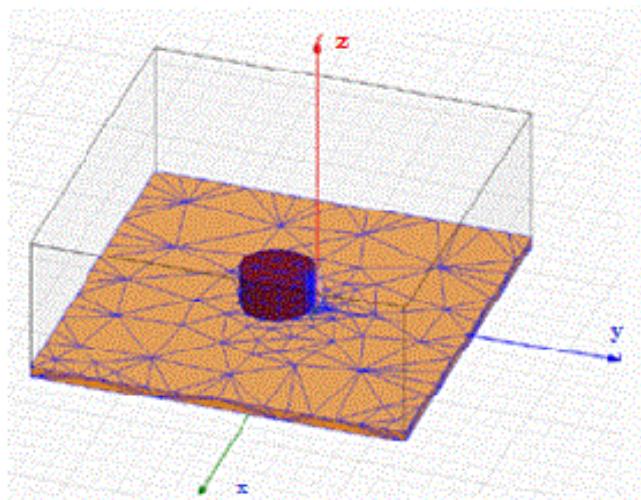
onde,  $\Delta f$  é a diferença entre as frequências final e inicial,  $\Delta t$  é a variação de temperatura e  $f_i$ é a frequência de ressonância no inicio do processo, em geral tomada como sendo a frequência de ressonância em temperatura ambiente. O valor de  $\tau_f$ , nesse caso, é dado em ppm/ $^{\circ}\text{C}$  (partes por milhão por graus celsius). Para aplicações em dispositivos de microondas, onde a estabilidade térmica é característica fundamental, é interessante que o módulo de  $\tau_f$  seja próximo de zero (MOUSON, A. J ,1990).

### 3.10 Simulação Por HFSS

As simulações foram feitas utilizando o HFSS. Tendo como objetivo deste estudo realizar uma validação numérica dos resultados experimentais, podendo estimar parâmetros importantes da antena como, por exemplo, diagramas de radiação, diretividade, ganho, dentre outros. O HFSS é um programa que calcula os parâmetros S de estruturas passivas e a distribuição tri-dimensional dos campos dentro de uma estrutura.

O HFSS utiliza como base os métodos de elementos finitos (FEM). Este divide os objetos presentes no modelo em um grande número de pequenas regiões (elementos). Cada elemento é um tetraedro formado por quatro triângulos equiláterais. Essa coleção de tetraedros é denominada de malha (mesh) do elemento finito. O valor do vetor campo elétrico (ou campo magnético), nos pontos internos a cada tetraedro é interpolado a partir dos valores obtidos nos vértices do tetraedro conforme Figura18

**Figura18 - Elementos finitos distribuídos na DRA e no plano terra.**



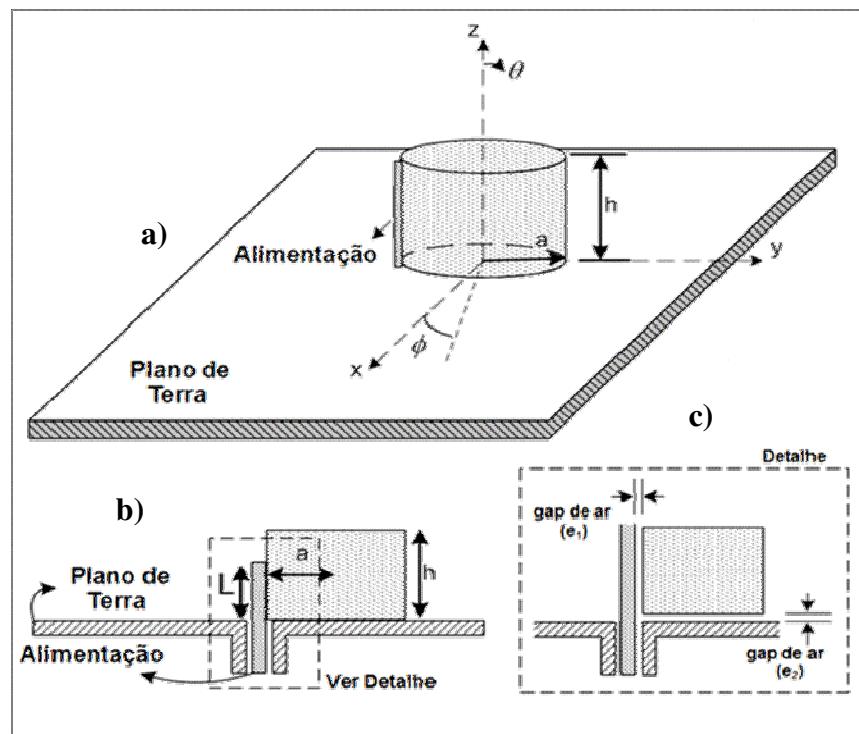
**Fonte : fonte Própria**

A componente do campo vetorial no ponto intermediário das arestas selecionadas, que for tangencial à face e normal à aresta, pode também ser armazenada. O campo dentro de cada tetraedro é então interpolado a partir destes valores, denominados nodais. Representando os campos desta forma, as equações de Maxwell podem ser transformadas em equações matriciais, as quais são resolvidas usando métodos numéricos tradicionais. Através de regiões de contorno absorvente ao redor da estrutura simulada, os campos distantes da antena podem ser obtidos. A convergência é

obtida para uma variação da frequência menor do que 1 % com uma variação da resposta (perda de retorno) inferior que 0,02%. Para aumentar a precisão, são realizados três repetições deste processo.

Inicia-se a simulação através da geometria, dos dados da constante dielétrica e perdas dielétricas obtidas através do método de Hakki-Coleman. Vários valores de constante dielétrica são testados. Além da constante dielétrica, os *gaps* de ar lateral ( $e_1$ ) e horizontal ( $e_2$ ) são variados procurando a melhor combinação que se aproximem aos dados experimentais conforme Figura 19. Após a simulação ser realizada pelo HFSS, dados importantes sobre a antena são obtidos como: perda de retorno, impedância complexas associadas a carta de Smith, eficiência ,diretividade, ganho e largura de banda.

**Figura 19 - (a) Configuração da antena sobre o plano terra; (b) Vista de perfil; (c) Detalhe ampliado do gap de ar.**



Fonte : PETOSA, A. 2007

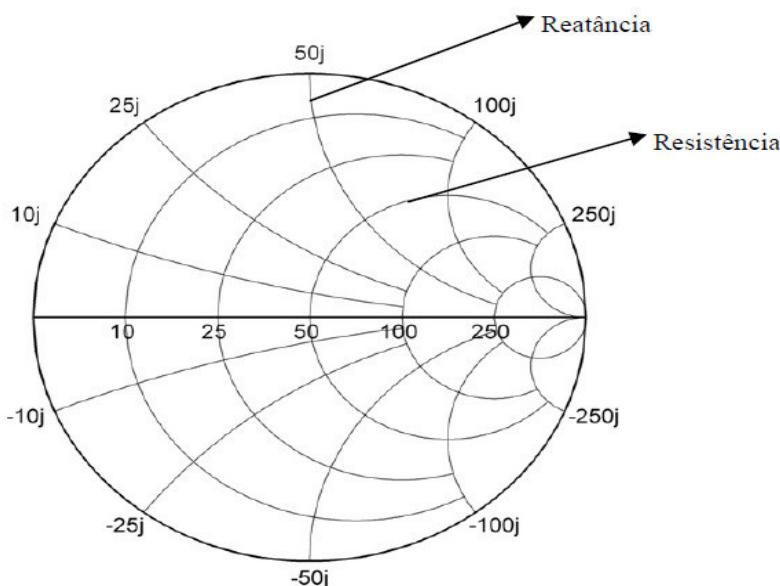
A carta de Smith é um recurso gráfico que permite realizar cálculos de linhas de transmissão. Esse recurso foi idealizado por Phillip Hagar Smith em 1939 (Augusto, 2001).

Essa carta permite relacionar coeficientes de reflexão complexos com impedâncias complexas. Além disso, pode ser utilizada para a determinação de

impedâncias, de coeficiente de reflexão e de onda estacionária (Almeida, 2011). Na carta de Smith estão desenhadas circunferências de resistência e reatância constante em número suficiente para permitir uma precisão razoável na leitura de impedâncias (Augusto, 2001; Almeida, 2011). Na Figura 20 estão representadas as impedâncias, onde cada circunferência é o lugar geométrico de impedância para um dado valor de resistência e cada curva é o lugar geométrico de impedância com um dado valor de reatância (Augusto, 2001; Almeida, 2011).

Quando as reatâncias correspondem às curvas localizadas acima do eixo real são indutivas, enquanto que curvas localizadas abaixo do eixo real correspondem reatâncias são capacitivas. Contudo, as resistências são sempre positivas (Chang, 2000; Augusto, 2001; Almeida, 2011).

**Figura 20- Representação da impedância através da carta de Smith**



**Fonte:** ( Almeida,2011 )

Pode-se definir a impedância normalizada (Chang, 2000) como:

$$\bar{Z} = \frac{\bar{Z}^*}{Z_0} = \bar{R} + j\bar{X}, \quad (3.36)$$

Onde,  $Z_0$  é a impedância característica de uma linha de transmissão.

O coeficiente de reflexão na forma complexa (Chang, 2000), pode ser definido como,

$$\Gamma = \Gamma_r + j\Gamma_i \quad (3.37)$$

Escrevendo o coeficiente de reflexão na forma polar, temos

$$\Gamma = |\Gamma| e^{j\phi} \quad (3.38)$$

Onde,

$$|\Gamma| = \sqrt{\Gamma_r^2 + \Gamma_i^2} \quad (3.39)$$

$$\phi = \operatorname{arctg} \frac{\Gamma_i}{\Gamma_r} \quad (3.40)$$

A relação do coeficiente de reflexão com a impedância (Chang, 2000) dada por:

$$\Gamma = \frac{Z - Z_0}{Z + Z_0} \quad (3.41)$$

Usando a equação (3.36) podemos reescrever a equação (3.41) como:

$$\Gamma = \frac{\bar{Z} - 1}{\bar{Z} + 1} \quad (3.42)$$

Conhecendo o coeficiente de reflexão pode-se calcular o coeficiente de onda estacionária de tensão (VSWR) que para um bom casamento de impedância geralmente é necessário ter um valor baixo, próximo de 1 (Almeida, 2011; Chang, 2000). O VSWR é definido como a razão da máxima voltagem pela mínima voltagem

$$VSWR = \frac{V_{\max}}{V_{\min}} = \frac{1 + |\Gamma|}{1 - |\Gamma|} \quad (3.43)$$

Quando  $|\Gamma| = 0$  ocorre ou  $VSWR = 1$ , neste caso toda a potência é transmitida pela antena e não há reflexão. Contudo, esse caso seria um caso ideal, tipicamente,  $VSWR \leq 2$  é aceitável para muitas aplicações (Chang, 2000).

A perda de retorno (Chang, 2000) é obtida a partir do coeficiente de reflexão pelas seguintes relações.

$$RL(dB) = 10 \log \frac{P_i}{P_r} (\text{em dB}). \quad (3.45)$$

$$RL(dB) = -20\log|\Gamma| \text{ (em dB).} \quad (3.45)$$

Onde  $P_i$  e  $P_r$  são respectivamente potência incidente e potência refletida, e  $|\Gamma|$  corresponde a coeficiente de transmissão.

O valor de 20 na segunda equação é porque a potência é proporcional ao quadrado da voltagem, parâmetro utilizado para cálculo do coeficiente de reflexão

As perdas em uma antena estão associadas às reflexões entre os terminais da antena para a linha de transmissão, causadas pelo descasamento entre elas, assim como, com a condução e a polarização na estrutura interna da própria antena. Desta forma a eficiência total pode ser dada como:

$$e_0 = e_r e_c e_d, \quad (3.46)$$

Onde  $e_0$  é a eficiência total,  $e_r$  é eficiência de reflexão,  $e_c$  é a eficiência de condução e  $e_d$  é a eficiência dielétrica, todas adimensionais. Todavia devido à dificuldade de se determinar as eficiências de condução e dielétrica, o produto de ambas é mais usual,

$$e_{cd} = e_c e_d = \frac{R_r}{R_r + R_L}, \text{ e como a eficiência de reflexão está relacionada ao coeficiente}$$

de reflexão pela relação  $e_r = 1 - |\Gamma|^2$ , a equação anterior pode ser reescrita na seguinte forma:

$$e_0 = (1 - |\Gamma|^2) \frac{R_r}{R_r + R_L} \quad (3.47)$$

Onde  $e_{cd}$  é mais conhecida como eficiência de radiação da antena. Já o  $R_L$  está relacionado às perdas dielétricas e por condução, assim ele é denominado de resistência de perda condutor-dielétrico, enquanto  $R_r$  é a conhecida resistência de radiação. Assim a eficiência pode também ser definida pela relação entre a potência entregue a resistência de radiação e a potência entregue ao sistema formado pela resistência de radiação e resistência de perda dielétrica.

A diretividade de uma antena é definida como a razão da intensidade de radiação em uma dada direção de uma antena pela intensidade de radiação média sobre todas as

direções. A diretividade é uma medida que está associada às propriedades direcionais da antena (BALANIS,2009). Matematicamente, a diretividade pode ser definida como:

$$D = \frac{U}{U_0} = \frac{4\pi U}{P_{rad}}, \quad (3.48)$$

onde:

$U$  é a intensidade de radiação (W/unidade de ângulo sólido),

$U_0$  é a intensidade de radiação de uma fonte isotrópica (W/unidade de ângulo sólido)

$P_{rad}$  é a potência radiada total (W).

O ganho é útil para descrever o desempenho de uma antena, embora o ganho de uma antena seja aproximadamente relacionado a diretividade, este é uma medida que leva em consideração tanto eficiência como as propriedade direcionais da antena.

Ganho de uma antena (em uma dada direção) é definido como; a razão entre a intensidade de radiação, em uma dada direção e a intensidade da radiação que seria obtida se a potencia aceita pela antena fosse radiada isotropicamente e dividida por  $4\pi$ . Quando a direção não é especificada, o ganho de potencia é em geral calculado na direção de máxima radiação:

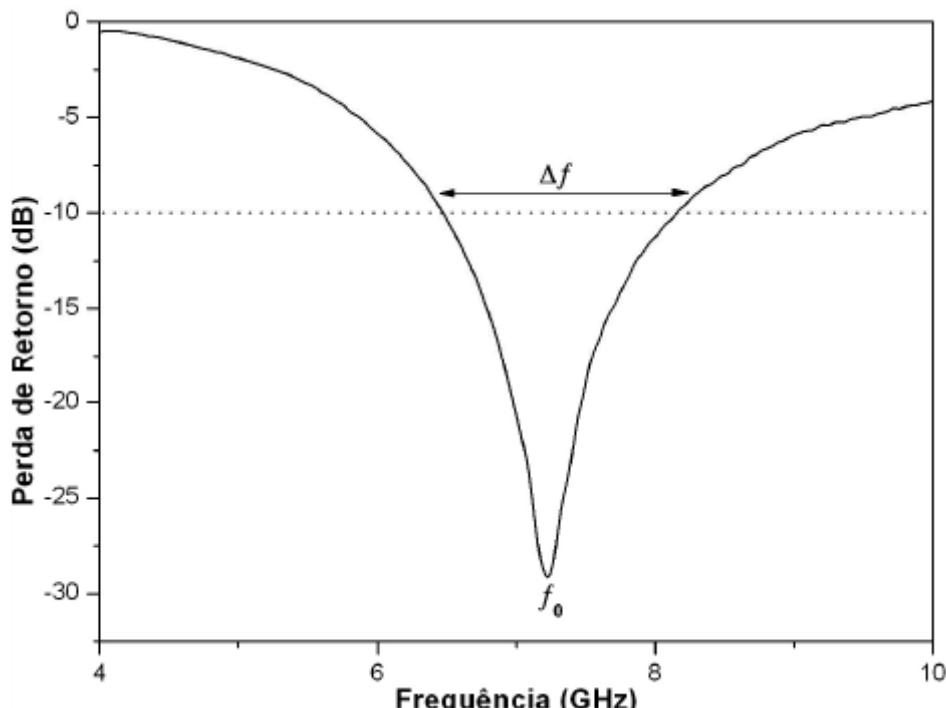
$$\text{Ganho} = 4\pi \frac{\text{intensidaded eradiação}}{\text{potencia total de entrada (aceita)}} = 4\pi \frac{U(\theta, \phi)}{P_{in}}, \quad (3.49)$$

A largura de banda de uma antena é definida como a faixa de frequência na qual um desempenho da antena, referido a algumas características atende a um padrão especificado. A largura de banda pode ser considerada a faixa de frequências, nos dois lados de uma frequência central (no caso de um dipolo, sua frequência de ressonância ), na qual as características da antena (como impedância de entrada, ganho direção do feixe, eficiência da radiação) tem valores dentro de limites aceitáveis, definidos a partir dos correspondentes valores na frequência central.Assim o percentual de largura de banda indica a diferença de operação aceitável em relação à frequência central da banda. Esse percentual de largura de banda é determinado a partir da relação:

$$BW = \frac{\Delta f}{f_0} \quad (3.50)$$

Onde  $f_0$  é a frequência central da banda analisada e  $\Delta f$  é o tamanho da banda, dado geralmente em MHz ou GHz, nas faixas de radiofrequência e microondas respectivamente, e a relação entre ambas multiplicada por 100 nos dá o percentual de largura de banda. O valor de  $\Delta f$  e  $f_0$  é normalmente medido de forma otimizada com a perda de retorno em torno de -10dB podendo ser medida em -6dB (Aplicação em celular) conforme a ilustração da Figura 21:

**Figura 21- Largura de banda calculada através da perda de retorno**



Fonte : próprio ator

### 3.11 Características Do Material Luminescente

Luminescência era estudada bem antes da quantização do átomo formulada por Bohr e Rutherford. O Espectro da Luminescência se origina da informação sobre a natureza, estrutura e o estado excitado do átomo e da molécula do sólido. A luminescência é relatada em diversas aplicações ópticas, cintilador (é um dos dispositivos de detecção de partículas mais frequente e amplamente utilizado em física nuclear e de partículas atualmente), ferramentas de eletroluminescência, e outros. O processo de luminescência é de excitação de átomos ou moléculas por emissão da absorção de energia da luz. É toda forma de energia emitida por um material luminescente, onde temos como final de etapa transição eletrônica entre dois níveis de energia (Kwan Chin Kao,2011)

A luminescência é classificada de acordo com o modo de excitação. A fotoluminescência é gerada por radiação eletromagnética (freqüentemente ultravioleta), catodoluminescência por um feixe de elétrons, eletroluminescência por uma tensão elétrica, triboluminescência por energia mecânica (por exemplo, trituração), luminescência de raios-X, quimiluminescência pela energia de uma reação química, e assim por diante. Notar que termoluminescência não se refere à excitação térmica, mas sim à estimulação de uma forma diferente de luminescência. Em certos minerais não metálicos e anidros, sobretudo os que contêm elementos alcalino-terrosos, como o cálcio, esta propriedade é normalmente demonstrada apenas durante o primeiro aquecimento, e não no reaquecimento.

A luminescência na maioria dos sólidos inorgânicos envolve impurezas ou defeitos estruturais que são denominados ativadores. Estas imperfeições são de diversos tipos, atômicas e moleculares, as quais as características dependem da natureza e estrutura da imperfeição e dos estados eletrônicos da matriz sólida. Os estados eletrônicos devido às impurezas envolvidas na luminescência estão relacionados com a estrutura de bandas dos sólidos semicondutores são caracterizados por uma banda de valência e uma banda de condução, separados por um “gap” de energia. A luminescência ocorre pela excitação de elétrons para a banda de condução vazia deixando buracos na banda de valência. A emissão ocorre pela recombinação do par elétron-buraco. Esta recombinação se dá devido uma proximidade ou à presença de defeitos na estrutura cristalina.

Nos últimos anos, várias pesquisas têm sido realizadas empregando cerâmicas com o intuito de obter novos materiais fluorescentes. O emprego desse tipo de materiais pode ser justificado devido à alta estabilidade química e ao fato de que as cerâmicas possuem uma síntese relativamente simples (LI, Y.; WEI, X, and PANG, X. I.; *et AL, 2011*).

Materiais fluorescentes possuem as mais diversas aplicações, como por exemplo: lasers, que em alguns casos podem ser usados na área médica; *LED's*; como fonte de luz, que poderiam substituir as lâmpadas incandescentes e fluorescentes. Outras aplicações incluem ainda o uso como sensores; estocagem de dados óticos, dentre muitos outros (PANG, X. I.; *et AL, 20011 and PEENG, DENG FENG.2013*).

Nos últimos anos, muitas pesquisas têm sido focadas na busca de materiais que apresentem fluorescência do tipo “upconversion”. Ou seja, materiais que tenham a capacidade de emitir luz em um comprimento de onda menor do que a fonte excitante (DENGFENG PEENG, 2013 AND RAI, V. K,2007).

São relatados na literatura, alguns estudos das propriedades luminescentes empregando a fase cerâmica carbonato de bismuto e titânio ( $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ) pura e dopada com diferentes elementos químicos (PEENG,DENGFENG. 2013).

Em alguns desses estudos de luminescência, são realizadas em dopagens usando outros íons do tipo terra-rara. Isso porque a substituição do íon titânio ou cálcio e a inserção deste íon na rede da cerâmica teoricamente seria facilitada devido a compatibilidade de carga e tamanho entre o íons e o íon dopante (RAI, V. K,2007).

### 3.11.1 Os Elementos Terras Raras

Os Elementos terras raras (TR) ou lantanídeos refere-se a uma classificação da tabela periódica de elementos quimicamente semelhantes que tem, em comum, uma camada 4f não totalmente preenchida. As camadas que participam das ligações do elemento são as camadas mais externas 5d e 6s. Desta forma, a camada 4f, ainda que incompleta, fica blindada pelas mais externas. Geralmente os íons terras raras apresentam na configuração trivalente. Em razão disso que aparecerão suas propriedades ópticas. Os Íons Terras raras possuem um grande número de níveis que podem proporcionar emissões de fótons desde o infravermelho até o ultravioleta. As transições ópticas dos íons Terras raras são muitas vezes atribuídas ao mecanismo do dipolo elétrico.

Os Íons terras raras apresentam diversas aplicações como materiais luminescentes fabricação de lâmpadas fluorescentes e tubos de raios catódicos de aparelhos de televisão, como pigmentos em diversos materiais, além do uso em fabricação de lasers, dopagem de guias de ondas planares e fibras ópticas, dentre outras (MARTINS; ISOLANI, 2005). As propriedades químicas e físicas destes elementos são muito semelhantes; sendo consequências de suas respectivas configurações eletrônicas. Os lantanídeos neutros apresentam configurações dos gases nobres, seguidas pelo preenchimento variável dos níveis da camada 4f (com exceção do lantânio, que não possui nenhum elétron f no seu estado fundamental). Tais configurações podem ser resumidas como  $[Xe] 4f^n 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2$ , e quando analisadas as curvas de distribuição radial, é nítida a proteção dos orbitais f pelos orbitais 5s, 5p, 5d e 6s (SHRIVER; ATKINS, 2003). Embora blindados, elétrons de orbitais 4f sofrem certas perturbações pelo campo ligante, ocasionando a variação no número de componentes *starks* e nas intensidades relativas de emissão, de acordo com a matriz hospedeira onde teremos a simetria dos sítios ocupados por estes íons. A simetria de sítios, juntamente com o índice de refração e a energia fonônica da matriz, determinam as propriedades luminescentes destes elementos químicos, a partir de processos de decaimento radiativos e não radiativos. Dentre os estados de oxidação que íons lantanídeos apresentam, o estado trivalente é o mais comumente encontrado.

### 3.11.2 Influência Da Matriz Hospedeira

Se considerarmos um determinado centro luminescente em diferentes matrizes hospedeiras, geralmente o centro luminescente apresenta diferentes propriedades ópticas. Portanto, compreender como as propriedades ópticas de um centro luminescente dependem da matriz hospedeira é de fundamental importância para o desenvolvimento de materiais luminescentes.

Consideremos agora os principais fatores responsáveis pelas diferentes propriedades espectrais de um determinado íon em diferentes matrizes hospedeira. O primeiro fator a ser mencionado é a covalência. Ao aumentar a covalência, que é caracterizada pelo compartilhamento de um ou mais pares de elétrons entre átomos, causando uma atração mútua entre eles e que mantêm a molécula resultante unida, a interação entre os elétrons é reduzida, uma vez que a distância entre os orbitais é mais ampla. Outro fator responsável pela influência da matriz hospedeira sobre as propriedades ópticas de um íon é o campo cristalino. Este gera um campo elétrico ao redor do íon em questão.

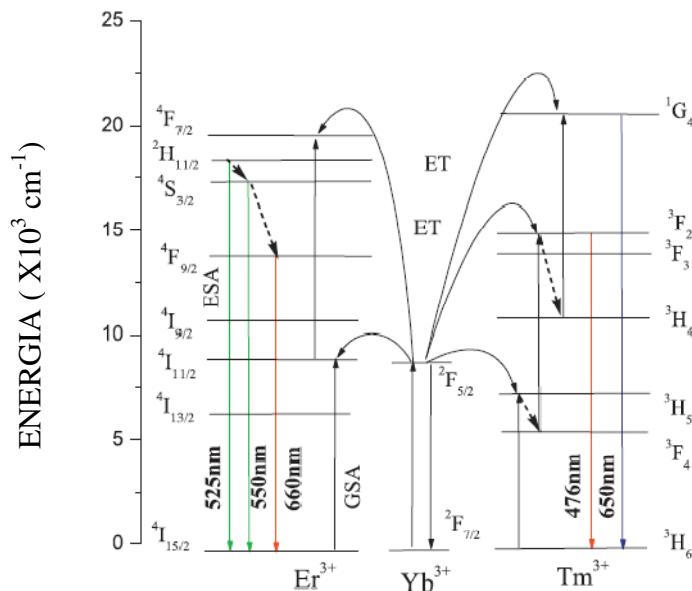
### 3.11.3 Conversão Ascendente De Energia (“UPCOVERSION”)

Embora, para muitos sistemas, a existência do processo de conversão ascendente de energia (AUZEL, 1990) seja um fator competitivo para a emissão no infravermelho próximo, este pode ser explorado para aplicações diversas como conversores de energia (excitando no infravermelho e emitindo no visível) para a geração de lasers, detectores na região do infravermelho, marcadores em sistemas biológicos (Biofotônica), confecção de *displays*, pigmentos inorgânicos luminescentes especiais para sistema de segurança, armazenagem e leitura de dados ópticos de alta densidade, dentre outras. O processo de conversão ascendente de energia foi inicialmente investigado por Bloembergen, em 1959. Auzel (1966) abordou os princípios de fóton para o conhecimento dos processos básicos de transferência de energia entre íons lantanídeos, sendo tal mecanismo de conversão ascendente de energia estudado até hoje, visando à obtenção de materiais ópticos com melhores propriedades luminescentes. Auzel (1973) pesquisando sistemas duplamente dopados  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ , relatou que as interações entre íons terras raras nos sólidos podem induzir, além de transferências de energia, efeitos cooperativos. Auzel (1984) estudou o processo de conversão cooperativa em sistemas contendo  $\text{Er}^{3+}$ , acarretando uma redução

espectral, frente a sistemas que apresentam transferência de energia pelo efeito APTE. Alguns trabalhos são reportados na literatura sobre a presença do fenômeno de conversão ascendente de energia (*upconversion*) em sistemas dopados somente com um único tipo de íon terra-rara. Entretanto inúmeros trabalhos na literatura são reportados sobre a utilização de um íon terra-rara como codopante, que por sua vez aumenta a eficiência desse fenômeno, ou até mesmo promove o aparecimento deste em matrizes que nunca apresentaram tal efeito (LIU *et al.*, 2007). Como exemplo pode ser citado o lantanídeo  $\text{Yb}^{3+}$  que apresenta intensa emissão em 980 nm, devido a sua elevada seção de choque de absorção, apresentando uma absorção de fótons provenientes da fonte cerca de 10 vezes maior que a absorção do  $\text{Er}^{3+}$ . Tal comportamento pode garantir eficientes emissões de íons  $\text{Er}^{3+}$  através da transferência de energia entre níveis ressonantes entre  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ . Embora existam inúmeras pesquisas relacionadas com tais processos de conversão ascendente de energia desde a década de 60, tais processos ainda são muito estudados principalmente em sistemas eletrocerâmicos dopados com íons  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ .

Além dos sistemas descritos com dopagem de  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ , para emissão de luz verde e vermelha, há sistemas dopados com  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ , para emissão de luz azul e ainda um sistema triplamente dopado ( $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ) para emissão de luz branca, que foram estudados anteriormente pelo grupo (RAI, V. K, 2013). Tal sistema triplamente dopado é muito favorável para emissão de luz branca por processo de conversão ascendente de energia. Os mecanismos levantados neste estudo são apresentados na Figura 22.

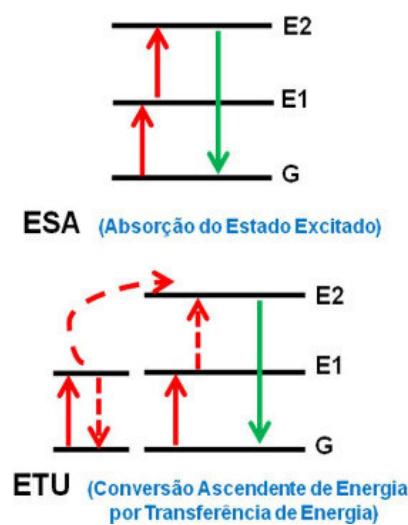
Figura 22- Esquema do processo de conversão ascendente para o sistema triplamente dopado com a emissão do azul ,verde e vermelho simultaneamente



Fonte RAI, V. K, 2013

A escolha de uma matriz eficiente para a emissão do íon  $\text{Er}^{3+}$  é de suma importância para o desenvolvimento de dispositivos conversores de luz, além da concentração do dopante, migração de energia entre os íons ativos e da própria simetria do íon na própria matriz onde o mesmo está incorporado (LIU *et al.*, 2007). A Figura 23 apresenta os diferentes mecanismos que podem levar ao processo de conversão ascendente: processo envolvendo dois íons e o processo envolvendo dois fótons.

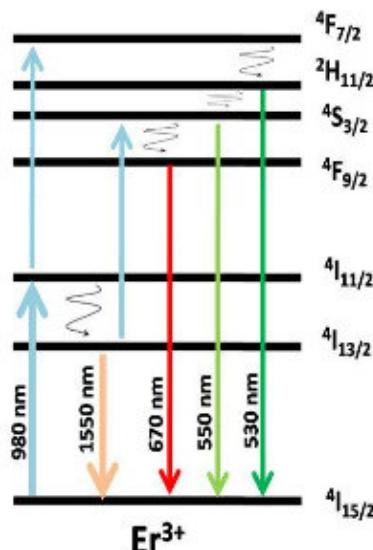
Figura 23 - Processos da conversão ascendente do íon  $\text{Er}^{3+}$  envolvendo dois fótons (ESA) e dois íons (ETU).



Fonte: Lima, K. O., 2012

O primeiro mecanismo envolve *absorção do estado excitado*, ESA *Absorption* na qual um íon Er<sup>3+</sup> é levado ao nível excitado  $^4I_{11/2}$  e um segundo fóton chega levando o mesmo íon Er<sup>3+</sup> para outros estados excitados, que dependendo dos processos simultâneos não-radiativos pode levar a emissão de luz verde ou vermelha a partir dos estados  $^2H_{11/2}$  e  $^4S_{3/2}$  ou  $^4F_{9/2}$ , como apresentado na Figura 24.

Figura 24 - Diagrama de níveis eletrônicos do íon Er<sup>3+</sup> com possíveis mecanismos de emissão destes íons.



Fonte: Lima , k.O, 2012

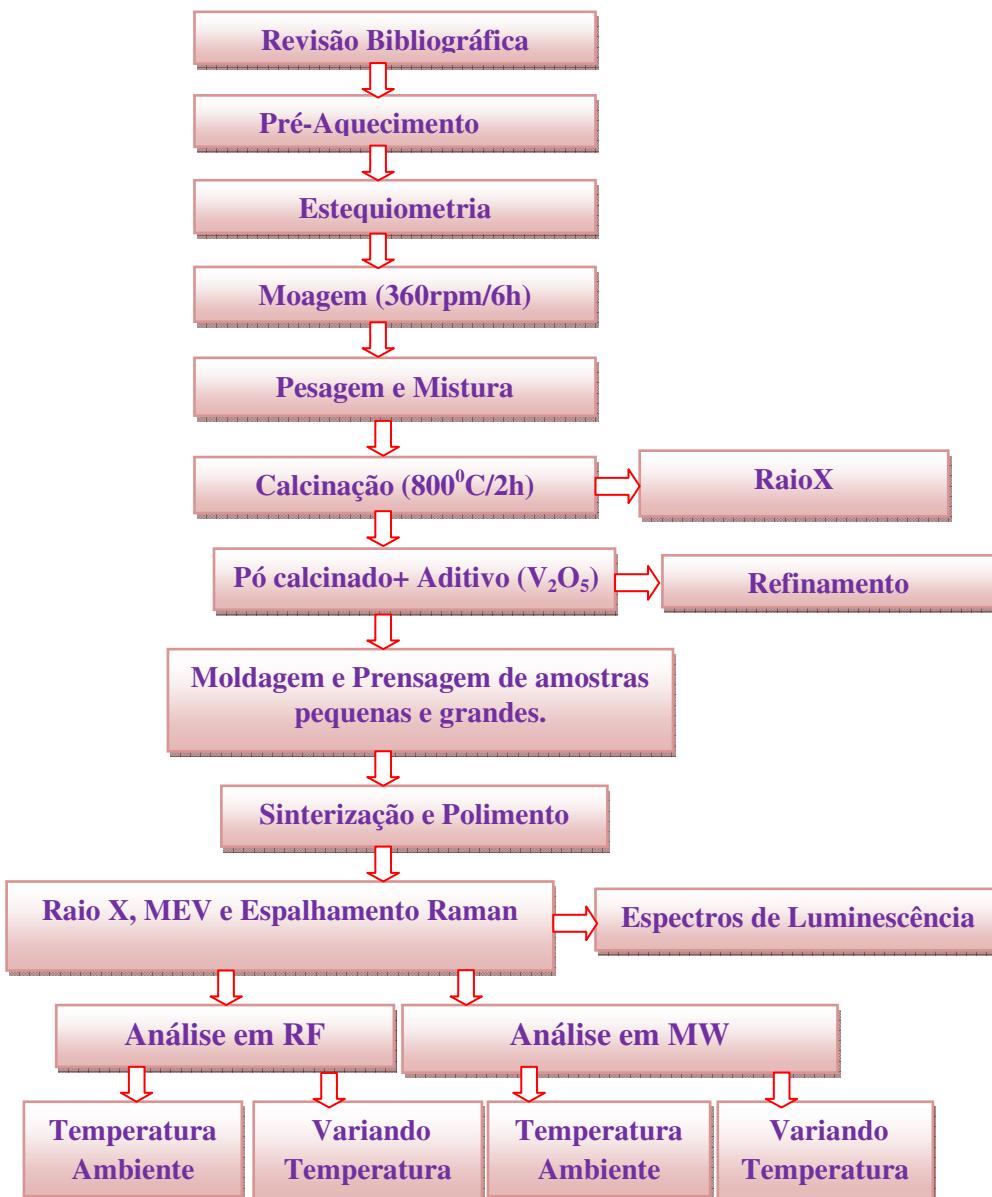
Já o segundo processo, intitulado como ETU - *Energy Transfer Upconversion*, trata de um processo de transferência de energia entre dois íons Er<sup>3+</sup> no estado excitado, com consequente emissão na região do verde ou vermelho (AUZEL, 1990).

## 4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E FABRICAÇÃO

### 4.1 Métodos Utilizados

Nesta seção serão apresentados os procedimentos experimentais empregados. De início apresentamos a Figura 25 que representa o procedimento experimental desenvolvido. Nesta Figura podemos observar os passos descritos, que vão da revisão bibliográfica até as etapas finais de confecção das peças e posteriores medidas de rádio frequência (RF) e microondas (MW).

**Figura 25- Fluxograma do procedimento experimental**



Fonte: próprio Autor

## 4.2 Preparação Da Cerâmica CaBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> (CBT)

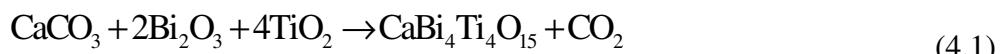
A síntese do composto CaBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> foi realizada pelo método cerâmico através da reação do estado sólido onde os pós de óxido de bismuto (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [ALDRICH 99,9%], Óxido de Titânio (TiO<sub>2</sub>) (VETEC 99,9%) e carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>) (ALDRICH 99,9%) foram pré-aquecidos a 500<sup>0</sup>C por 2 horas e pesados em quantidades estequiométricas. Em seguida foram colocados em reatores de poliacetal junto com esferas de óxido de zircônio (ZrO<sub>2</sub>) para que fossem homogeneizados e ativados por moagem. O moinho utilizado na síntese foi do tipo planetário da marca *Fritsch*, modelo *PULVERISETTE 5* conforme Figura26;

**Figura 26 - Moinho do tipo planetário da marca Fritsch**



**Fonte : próprio Autor**

O tempo de moagem otimizado foi de 6 horas com velocidade de 370 rpm. A reação de formação do CBT é sugerida na equação 4.1 abaixo:



Após as sequências de moagens dos óxidos (4, 5 6, e 7 horas) o material obtido na forma de pó foi submetido a uma etapa de calcinações (750, 800 e 850<sup>0</sup>C) por 2 horas em um forno resistivo da marca *JUNGLE* conforme Figura 27 e com uma taxa de aquecimento de 5°C/min com o objetivo maior da obtenção da fase requerida.

**Figura 27- Forno resistivo da marca Jungle.**



Fonte : próprio Autor

Depois das etapas de calcinações, foi efetuado em todas as amostras, análises de raios X e EDX. Chegando a fase, obtida a 800°C, foi preparada através do pó calcinado, peças cerâmicas na forma de cilindro. Para isso, os materiais foram colocados dentro de um molde de aço inox e usando-se uma prensa isostática e foram submetidos à aplicação de uma pressão uniformemente aplicada até chegar valores de 220 megapascal. Cada peça permanecia durante dez minutos com esta pressão máxima para que este fosse compactado e assumisse a forma geométrica de um cilindro. Depois de submetido a essa pressão, as peças cilíndricas foram levadas de forma sequencial a um forno resistivo *JUNGLER* para serem sinterizada à temperatura de, 900, 1000 e 1100°C por um período de 4 horas conforme representado na tabela 02.

**Tabela 2- Denominações das amostras puras sinterizada a 900, 1000 e 1100°C de CaBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> e informações sobre tempo de sinterização e moagem.**

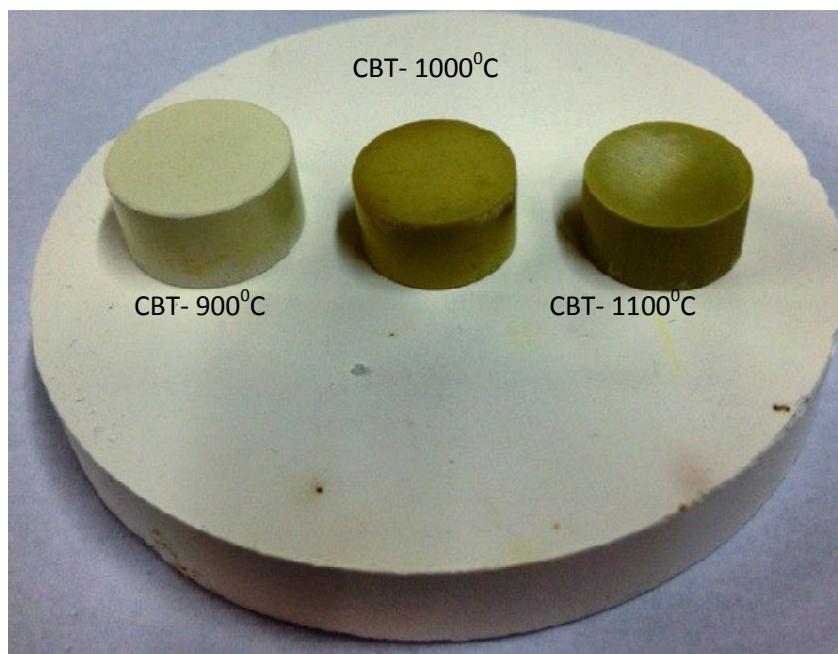
Denominação	Constituição e tempo de	Tempo de	Temperatura e tempo de
-------------	-------------------------	----------	------------------------

	calcinação	moagem	sinterização
CBT 900	CaBi <sub>4</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>15</sub> a 800°C	6 horas	900°C por 2 horas
CBT 1000	CaBi <sub>4</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>15</sub> a 800°C	6 horas	1000°C por 4 horas
CBT 1100	CaBi <sub>4</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>15</sub> a 800°C	6 horas	1100°C por 4 horas

Fonte Próprio autor

Após a temperatura do forno atingir à temperatura ambiente, as peças cilíndricas foram retiradas conforme Figura 28 e usadas para medidas das propriedades dielétricas nas região de microondas e medidas de densidade. O controle da temperatura é necessário para evitar possíveis trincas que poderiam ser causados por choque térmico.

Figura 28 - Peças cilíndricas sinterizada para medidas de microondas



Fonte : próprio Autor

#### 4.3 Adição De Pentóxido De Vanádio

Neste trabalho, foram realizadas adições em massa de pentóxido de vanádio ( $V_2O_5$ ) sobre a matriz cerâmica CBT, em seis diferentes concentrações: 0,5 %, 1,0%, 1,5%, 2,0% e 5,0%, sobre a massa do material conforme informações na tabela 03.

**Tabela 3 - Denominações das amostras adicionadas em 0,5%, 1%, 1,5%, 2,0% em massa de  $V_2O_5$  de  $CaBi_4Ti_4O_{15}$  sinterizadas a  $900^0C$  e informações sobre tempo de sinterização e moagem.**

Denominação	Constituição	Tempo de moagem	Temperatura e tempo de sinterização
CBT 05V	$CaBi_4Ti_4O_{15} + 0,5\%$ de adição $V_2O_5$	6 horas	$900^0C$ por 2 horas
CBT 1V	$CaBi_4Ti_4O_{15} + 1\%$ de adição de $V_2O_5$	6 horas	$900^0C$ por 2 horas
CBT 1,5V	$CaBi_4Ti_4O_{15} + 1,5\%$ de adição de $V_2O_5$	6 horas	$900^0C$ por 2 horas
CBT 2V	$CaBi_4Ti_4O_{15} + 2\%$ de adição de $V_2O_5$	6 horas	$900^0C$ por 2 horas
CBT 5V	$CaBi_4Ti_4O_{15} + 5\%$ de $V_2O_5$	6 horas	$900^0C$ por 2 horas

**Fonte : próprio Autor**

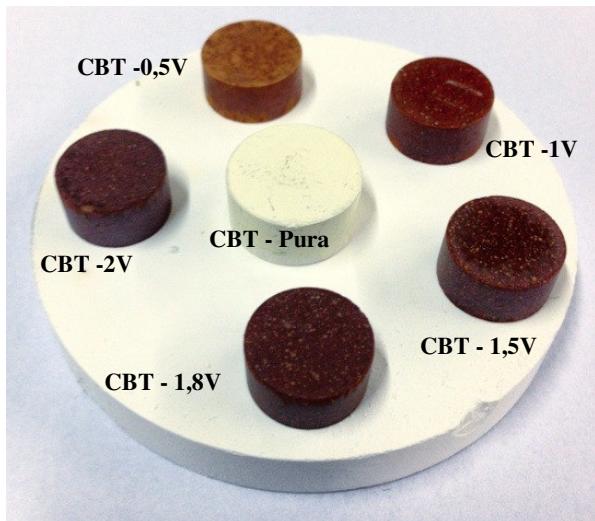
Para isso, foi utilizada uma determinada massa de CBT calcinado a  $800^0C$  e foi feita a adição da respectiva quantidade em massa de  $V_2O_5$ . Em seguida, foi feita uma moagem dos materiais em um reator de poliacetal contendo esferas de  $ZrO_2$  durante 30 minutos na velocidade de 370 rpm em um moinho planetário, para garantir a homogeneização dos materiais adicionados.

Realizada a moagem, repetiu-se o mesmo procedimento usado para a obtenção dos cilindros de CBT, ou seja, para cada adição de vanádio foi tomado o material obtido na forma de pó. Cada amostra em forma de pó foi submetida a uma pressão de até 220 Megapascal durante dez minutos em um molde de aço inox.

Os cilindros obtidos foram então submetidos à sinterização na temperatura de  $900^0C$ ,  $1000^0C$  e  $1100^0C$  pelo período de 2 horas com uma taxa de aquecimento de  $2^0C/min$ . Obteve-se êxito somente nas amostras de  $900^0C$ , pois as demais amostras com temperatura superior a  $900^0C$  entraram no processo de fusão.

Quando o forno atingiu a temperatura ambiente, as peças cilíndricas com adição de pentóxido de vanádio de acordo com a representação da Figura 29 foram retiradas e usadas para medidas das propriedades dielétricas e de densidade.

**Figura 29 - Peças cilíndricas sinterizada a 900<sup>0</sup>C de Cabi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> com adições de pentóxido de Vanádio.**



**Fonte próprio Autor**

#### 4.4 Dopagem Do CaBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> Com Íons Terras-Raras Er<sup>3+</sup>e Yb<sup>+3</sup>

Para realizar as diferentes adições dos íons terras-raras sobre a matriz CBT, foi empregado o método reacional do estado sólido usando quantidades estequiométricas dos óxidos de CaCO<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Estes materiais foram colocados em reatores de poliacetal junto com esferas de óxido de zircônio (ZrO<sub>2</sub>) para que fossem homogeneizados e ativados por moagem. O moinho utilizado na síntese foi do tipo planetário da marca *Fritsch* modelo *PULVERISETTE 5* e o tempo de moagem foi de 6 horas com velocidade de 370 rpm.

Neste trabalho, a concentração do óxido de érbio foi substituída no valor de 1%, 2%, 3%, 4% em mol na substituição do elemento titânio, cálcio e bismuto e houve uma substituição de itérbio em 2,5%, 5%, 7,5%, 10% em mol na substituição do elemento titânio mantendo-se constante a concentração de em 1% érbio conforme tabela 04.

**Tabela 4 - Denominações das amostras substituídas em 1%, 2%, 3%, 4% em mol érbio do elemento Titânio de CaBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> calcinada a 800°C e substituições de em 2,5% , 5%, 7,5%, 10% de Itérbio também no elemento titânio e informações sobre tempo de sinterização e moagem.**

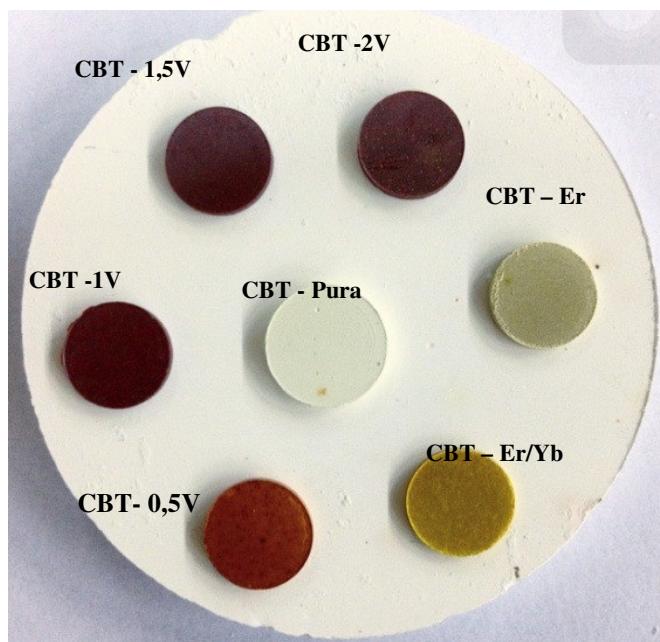
Denominação	Constituição	Tempo de moagem	Temperatura e tempo de sinterização
CBT 1% Er	CaBi <sub>4</sub> Er <sub>0,04</sub> Ti <sub>(3,96)</sub> O <sub>15</sub>	6 horas	1100°C por 4 horas
CBT 2% Er	CaBi <sub>4</sub> Er <sub>0,08</sub> Ti <sub>(3,92)</sub> O <sub>15</sub>	6 horas	1100°C por 4 horas
CBT 3% Er	CaBi <sub>4</sub> Er <sub>0,12</sub> Ti <sub>(3,88)</sub> O <sub>15</sub>	6 horas	1100°C por 4 horas
CBT 4% Er	CaBi <sub>4</sub> Er <sub>0,16</sub> Ti <sub>(3,84)</sub> O <sub>15</sub>	6Horas	1100°C por 4 horas
CBT 1% Er/2,5%Yb	CaBi <sub>4</sub> Ti <sub>3,86</sub> Er <sub>0,04</sub> Yb <sub>0,1</sub> O <sub>15</sub>	6 horas	1100°C por 4 horas
CBT 1% Er/5%Yb	CaBi <sub>4</sub> Ti <sub>3,76</sub> Er <sub>0,04</sub> Yb <sub>0,2</sub> O <sub>15</sub>	6 horas	1100°C por 4 horas
CBT 1% Er/7,5%Yb	CaBi <sub>4</sub> Ti <sub>3,66</sub> Er <sub>0,04</sub> Yb <sub>0,3</sub> O <sub>15</sub>	6 horas	1100°C por 4 horas
CBT 1% Er/10%Yb	CaBi <sub>4</sub> Ti <sub>3,56</sub> Er <sub>0,04</sub> Yb <sub>0,4</sub> O <sub>15</sub>	6Horas	1100°C por 4 horas

Fonte : próprio autor

Depois de realizada a moagem, os materiais obtidos na forma de pó com elementos terras-raras, foram submetidos à temperatura de calcinação de 800°C pelo período de seis horas, com uma taxa de aquecimento de 2°C/min. Para o processo de medidas luminescentes, as peças obtidas na calcinação foram então submetidas à sinterização na temperatura de 1100°C período de 4 horas com uma taxa de aquecimento de 2°C/min.

Após resfriamento do forno, os materiais foram retirados e então foi realizado um estudo de Espectros de luminescência dessas amostras calcinadas usando-se um laser de diodo com comprimento de onda de excitação 980 nm. Na Figura 30 abaixo temos a representação das peças para medidas de radiofreqüência das amostras adicionadas com vanádio e com terras-raras.

**Figura30 - Peças cilíndricas de vanádio e terras-raras para medidas de radiofreqüência e luminescência**



**Fonte :próprio Autor**

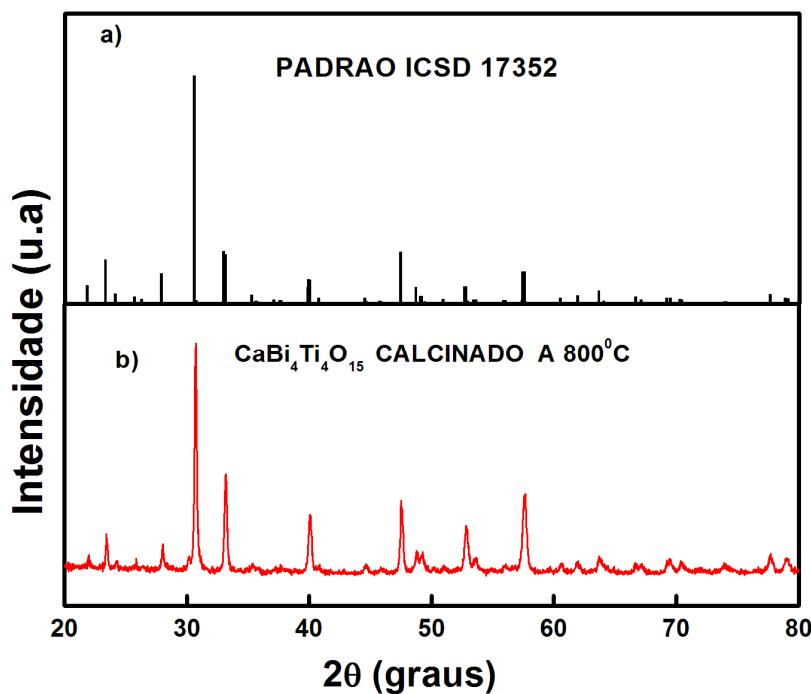
## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Difração De Raios -X

Para confirmar se o processo de síntese usado para a obtenção do composto  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  foi bem sucedido, retirou-se uma amostra em pó dessa substância que havia sido calcinada a  $800^\circ\text{C}$  por 2 horas e então foi feita uma análise através da técnica de difração de raios-X usando cobre como fonte de radiação.

O difratograma obtido para a amostra sintetizada é apresentado na Figura31. A identificação dos picos e comparação com banco de dados do ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) foi realizada através do programa *X'PertHighScore Plus*.

Figura31– Difratograma da amostra  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  a) padrão ICSD 17352 b) amostra calcinada a  $800^\circ\text{C}$ .



Fonte : próprio Autor

Analizando a Figura31, é possível observar que existe uma boa concordância entre os picos de difração da amostra calcinada quando comparada com outros trabalhos descritos na literatura para o mesmo material com sistema cristalino ortorrômbico (JARDIEL, T, 2008). Esse fato é um indicativo de que foi obtida a fase cerâmica  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  usando o processo de síntese empregado neste trabalho. Para verificar a presença de outras fases secundárias (impurezas) e encontrar os parâmetros de rede do

material sintetizado, foi realizado o processo de refinamento de *Rietveld* usando o software *DBWS Tools 2.3* (Young, R. A,2000).

Os parâmetros obtidos com o refinamento de *Rietveld* para a amostra de CaBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> são apresentados na Tabela 5 e Tabela 6 abaixo:

**Tabela 5- Parâmetros de refinamento de Rietveld obtidos para o CBT a 900°C**

<b>a=5.431A</b>	<b>b =5.417A</b>	<b>c =40.759A</b>
<b>α=90,00</b>	<b>β = 90,00</b>	<b>γ =90,00</b>
<b>R<sub>p</sub>=12.01</b>	<b>R<sub>wp</sub>=13.55</b>	<b>R<sub>bragg</sub> =8,20</b> <b>S =1,18</b>
<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>) = 5,92</b>		<b>Grupo espacial = A21am</b>

Fonte : próprio Autor

**Tabela 6 -As posições atômicas (x, y, z) e fator de ocupação (S<sub>o</sub>) dos átomos do CBT calcinado.**

<b>Átomos</b>	<b>Sítio</b>	<b>X</b>	<b>Y</b>	<b>z</b>	<b>S<sub>o</sub></b>
BI1	4 Bi+3	.25000	.25380	.00000	.71520
CA1	4Ca+2	.25000	.25380	.00000	.28480
BI2	8Bi+3	.26130	.24450	.10423	.85366
CA2	8Ca+2	.26130	.24450	.10423	.14634
Bi3	8Bi+3	.24870	.26460	.21880	.98247
Ti1	8 Ti+4	.26210	.25116	.54850	143.893
Ti2	8 Ti+4	.22900	.22531	.34880	.97344
O1	4 O-2	.27670	.21250	.50000	100.000
O2	8 O-2	.59190	.56130	.05220	100.000
O3	8 O-2	.29390	.30810	.40260	100.000
O4	8 O-2	.51450	.49140	.13900	100.000
O5	8 O-2	.25890	.21980	.30100	100.000
O6	8 O-2	.49630	.49410	.25020	100.000
O7	8 O-2	.01170	-.02050	.04380	100.000
O8	8 O-2	.04850	.02980	.14530	100.000

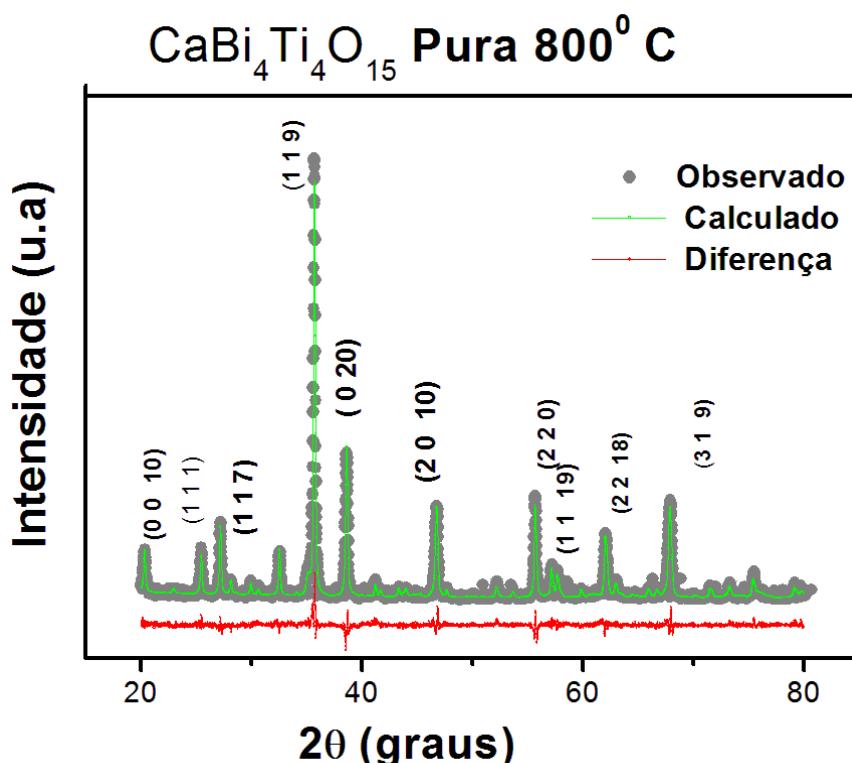
Fonte: Próprio autor.

Alguns trabalhos na literatura citam que um bom refinamento, deve apresentar os valores dos parâmetros dentro de certa faixa de confiabilidade. Sendo que para o parâmetro R<sub>wp</sub>, seus valores devem estar entre 10 e 20%; para o parâmetro S os

valores devem estar entre 1,0 e 1,5%, enquanto que para o parâmetro  $R_{Bragg}$  o valor deve ser menor do que 9 (SHRIVER, D. F ,2006).

Analizando os valores obtidos pelo refinamento da fase CBT, observa-se que todos os valores dos parâmetros obtidos se encontram dentro das faixas citadas na literatura, com isso pode-se afirmar que o refinamento realizado para a amostra CBT apresenta bom grau de confiabilidade, o que fornece mais indícios de que substância desejada foi obtida. Na Figura 32, é apresentado o gráfico com a diferença residual entre os valores experimental e calculado usando o método de refinamento de Rietveld.

**Figura32- A diferença dos valores observado e calculado obtido a partir do refinamento de Rietveld.**



Fonte :Próprio autor

Da Figura 32, pode-se observar que em praticamente todos os picos apresentados, a diferença entre os valores experimental e o calculado foi muito pequena. O que certifica que o refinamento realizado para a fase CBT possui um bom grau de confiabilidade. A tabela 07 mostra os tamanhos das partículas dos valores esperados e calculados como também os respectivos índices de Miler.

**Tabela 7 - Valores de tamanho de partícula e índice Miller.**

CBT ICSD-173542	Power calcined at 800°C		
d- Spacing (observed)	d- Spacing (calculated)	Intensity	h k l
4.0775	4.0622	9.37	0 0 10
3.8373	3.8105	16.13	1 1 1
3.1967	3.1949	9.46	1 1 7
2.9159	2.9218	100	1 1 9
2.7046	2.7046	34.20	0 2 0
2.2498	2.2508	19.36	2 0 10
1.9121	1.9136	20.79	2 2 0
1.8639	1.8679	7.17	1 1 19
1.7302	1.7362	14.22	2 2 10
1.5988	1.5995	17.97	3 1 9
1.4600	1.4610	4.92	1 1 82

**Fonte : Próprio Autor**

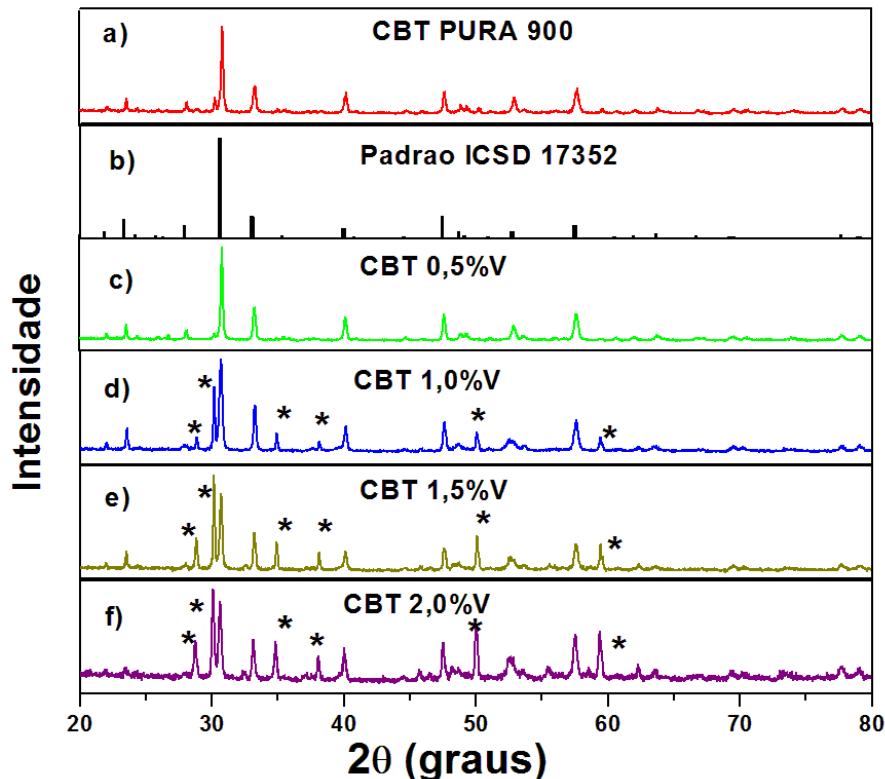
## 5.2 Adição De Pentóxido De Vanádio

Após a adição de  $V_2O_5$  sobre a matriz cerâmica  $CaBi_4Ti_4O_{15}$ , foi feita uma investigação sobre essas amostras para verificar se houve alguma mudança estrutural da fase cerâmica CBT, ou seja, foi feita uma investigação para saber se houve reação entre o  $V_2O_5$  adicionado e a fase CBT.

Mais uma vez, foram empregados os softwares *X'PertHighScore Plus*, para realizar a identificação dos picos. Os difratogramas de raios-X de cada adição mostrando a diferença entre os valores da pura e os valores adicionados, eles são apresentados na Figura 33. Os difratogramas indicam uma fase simples e pura de  $CaBi_4Ti_4O_{15}$  obtida quando a adição é inferior a 0,5% de adição do vanádio. Prevalece uma forte evidência da substituição do cátion  $V^{+4}$  no sitio B do octaedro do  $Ti^{+4}$ , em pequenas concentrações de vanádio, através do refinamento, verificamos uma leve diminuição dos parâmetros da rede. A medida que aumentamos a adição de pentóxido de vanádio, (valores superiores a 0,5% de  $V_2O_5$ ) Surge uma fase secundária ortorrômbica  $Bi_2Ti_2O_7$  devido à forte interação entre o pentóxido de Vanádio e óxido de Titânio que incentiva a oxidação do vanádio para valência  $V^{+4}$ . Shiro Shimada discutiu em um diagrama de fase ternário envolvendo os elementos  $Bi_2O_3$ - $V_2O_5$ - $TiO_2$  formando-se as seguinte fases  $Bi_4Ti_3O_{12}$ ,  $Bi_2Ti_2O_7$  e  $Bi_2Ti_4O_{11}$ . (SHIMADA,S.,1977)

Os difratogramas obtidos nas amostras puras e amostras adicionadas com vanádio, sinterizadas a  $900^0C$ , é apresentado na Figura 33. A identificação dos picos e a comparação com banco de dados do ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) foi realizada através do programa *X'PertHighScore Plus*.

Figura 33 – Amostras Sinterizadas de  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ : a) Pura a 900°C, b) Padrão ICSD 17352 , c) adição de 0,5%  $\text{V}_2\text{O}_5$ , d) adição de 1 %  $\text{V}_2\text{O}_5$ , e) adição de 1,5%  $\text{V}_2\text{O}_5$ , f) adição de 2%  $\text{V}_2\text{O}_5$ .



Fonte : próprio Autor \*fase  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

Analizando os valores obtidos pelo refinamento da fase CBT adicionada com vanádio, pode-se afirmar que o refinamento realizado para as amostras CBT adicionadas acima de 1% de  $\text{V}_2\text{O}_5$  apresentou um bom grau de confiabilidade e que fornecendo indícios de que surgiu uma nova fase secundária  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  a partir da concentração de 1% de  $\text{V}_2\text{O}_5$  que provocou uma leve alteração na densidade teórica do cristal.

Não foram detectados picos associados ao  $\text{V}_2\text{O}_5$  em nenhuma das amostras sinterizada, isto indica que o vanádio pode estar disperso à superfície do titânio numa forma amorfa ou como cristalitos com dimensão inferior a 5nm, sendo este, o limite inferior da detecção das partículas cristalinas pela técnica. Esse fato é um indicativo de que foi obtida a fase cerâmica  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  com a presença de fases secundárias (impurezas) e de acordo com os parâmetros de rede do material sinterizado, foi realizado o processo de refinamento de *Rietveld* usando o software DBWS Tools 2.3 .

Os parâmetros obtidos com o refinamento de Rietveld para a amostra de  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  adicionadas com vanádio são apresentados na tabela 08 e tabela 09 abaixo.

**Tabela 8 - Parâmetros obtidos a partir do refinamento da série CBT.**

Amostra	Rp(%)	Rwp (%)	S
CBT-900°C	12,01	13,55	1,18
CBT-1000°C	12,34	16,65	1,17
CBT - 1100°C	11,41	15,14	1,21
CBT 05V-900°C	13,45	17,22	1,18
CBT 1V-900°C	15,85	19,53	1,40
CBT 15V-900°C	16,10	18,81	1,35
CBT 2V- 900°C	13,87	18,80	1,25

Fonte : próprio Autor.

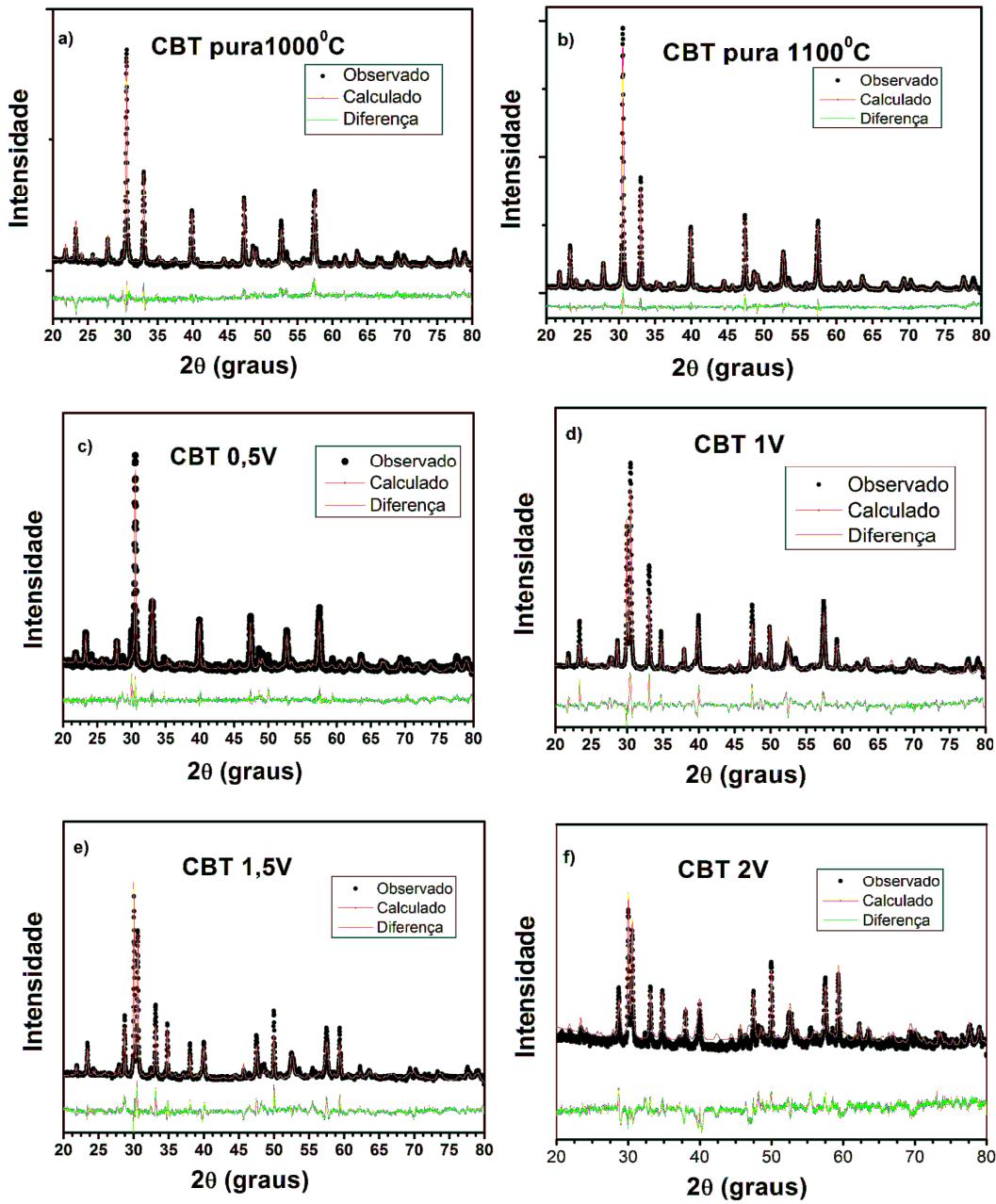
**Tabela 9- Parâmetros cristalográficos das amostras com suas adições e dos padrões de acordo com a base de dados do ICSD.**

Fase	a	b	c	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
$\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ - 900°C	5,4309	5,4164	40,7591	90°	90°	90°
$\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ - 1000°C	5,4313	5,4174	40,7239	90°	90°	90°
$\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ - 1100°C	5,4273	5,4173	40,7098	90°	90°	90°
ICSD- 173542	5,4329	5,4113	40,721	90°	90°	90°
$\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ -900°C	7,3054	10,3471	7,3167	90°	90°	90°
ICSD- 80395	7,3334	10,371	7,3334	90°	90°	90°

Fonte: Próprio autor.

Na Figura 34, apresentado o gráfico com a diferença residual entre o valor experimental e calculado usando o método de refinamento de Rietveld de todas as amostras adicionadas e sinterizadas.

Figura 34 - A diferença de valores observados e calculado obtido a partir do refinamento de Rietveld das amostras puras e adicionadas. a) Amostra sinterizada a  $1000^{\circ}\text{C}$ , b) Amostra sinterizada a  $1100^{\circ}\text{C}$ , c) Amostra adicionada 0,5% de  $\text{V}_2\text{O}_5$ , d) Amostra adicionada 1% de  $\text{V}_2\text{O}_5$ , e) Amostra adicionada 1,5% de  $\text{V}_2\text{O}_5$ , f) Amostra adicionada 2% de  $\text{V}_2\text{O}_5$ .



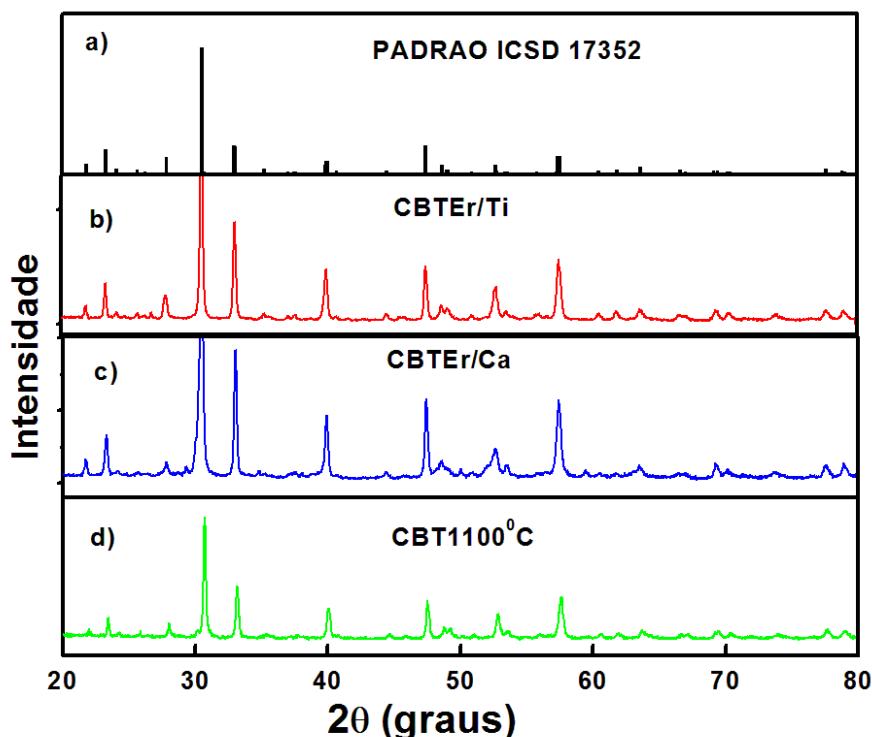
Fonte : próprio Autor

### 5.3 Adição De $\text{Er}^{+3}/\text{Yb}^{+3}$

A dopagem com os íons terras-raras seguiu o mesmo processo de calcinação da fase pura para cada uma das substituições. Após a obtenção dessas amostras, uma análise de difração de Raios-X na faixa de ângulo de 20-80° foi realizada para verificar se os íons  $\text{Er}^{3+}$  iriam afetar de alguma forma a rede cristalina do CBT, ou se estes íons reagiram com o CBT formando novas fases cristalinas ou se os óxidos adicionados permaneceriam apenas como fases secundárias.

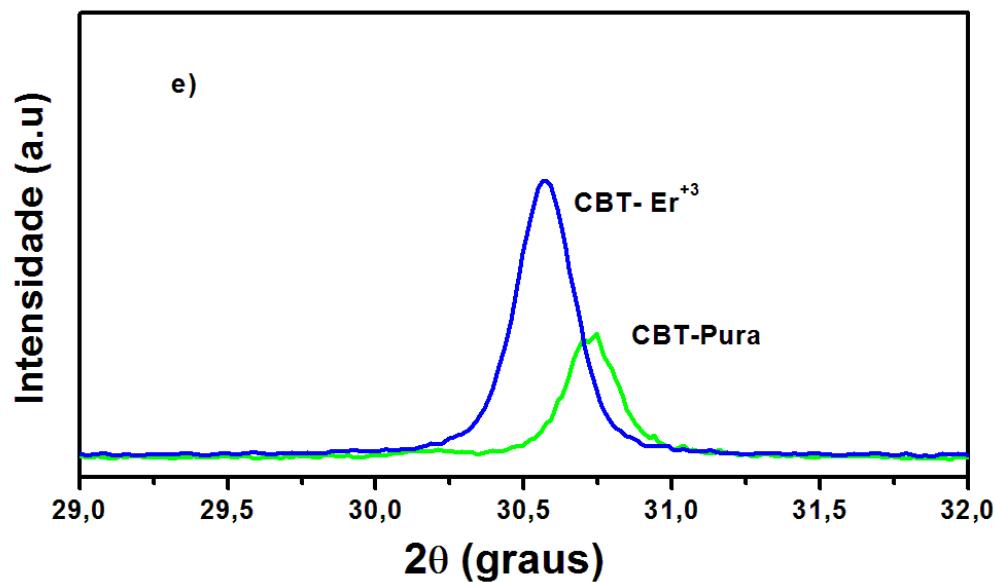
Os difratogramas das amostras dopadas obtidos e ampliados são apresentados junto com a fase CBT pura na Figura 35 e 36

**Figura 35 - Difratogramas das amostras puras e dopadas com  $\text{Er}^{3+}$  na estrutura  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ , a)Padrão ICSD 17352, b)Amostra pura sinterizada a  $1100^{\circ}\text{C}$ , c) Amostra dopada com  $\text{Er}^{3+}$  substituindo o elemento calcio, d) Amostra dopada com  $\text{Er}^{3+}$  substituindo o elemento Titâniom.**



Fonte : próprio Autor

Figura 36- Difratograma das amostras dopadas com  $\text{Er}^{+3}$  com deslocamento de picos em relação a amostra pura.



Fonte :próprio autor

Pelos difratogramas apresentados na Figura 35, observa-se que a totalidade dos picos está relacionada com os picos de difração do CBT. Também é possível notar que não houve o surgimento de novos picos de difração o que indica que não houve formação de outras fases cristalinas em relação as substituições. Isto indica que o  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  tem alta solubilidade para íons Terras Raras.

Na Figura 36 verificam-se pequenos deslocamentos dos picos. Esta diferença poderá ocorrer por uma possível deformação da rede pela diferença de raio iônico dos íons  $\text{Er}^{+3}$  substituindo  $\text{Ca}^{+2}$  ou  $\text{Bi}^{+3}$ .

## 5.4 Picnometria

Também foi realizado um estudo de densidade através de picnometria para o composto  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  a fim de verificar o grau de densificação (densidade relativa) e o efeito da temperatura sobre a porosidade desse material. Isso é importante, pois muitas propriedades dielétricas estão relacionadas com o fato de um material apresentar um baixo grau de porosidade.

A densidade da cerâmica  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  foi obtida através de picnometria, sendo que as medidas ocorreram em temperatura ambiente ( $26^\circ\text{C}$ ) e o fluido utilizado foi água destilada ( $\rho_{26^\circ\text{C}} = 0.99681 \text{ g/cm}^3$ ). Utilizou-se um picnômetro aferido em conjunto com uma balança digital analítica com precisão de  $\pm 0,1\text{mg}$  para obter os valores da densidade aparente da cerâmica de CBT sinterizada nas temperaturas de  $900^\circ$ ,  $1000^\circ$  e  $1100^\circ\text{C}$ .

As amostras sinterizadas foram deixadas em água por 24 horas para que houvesse saturação de água nos poros das amostras, procedimento utilizado, pois as amostras são porosas. Os valores obtidos para a picnometria estão resumidos na Tabela 10.

**Tabela 10- Resultados obtidos para a picnometria de CBT sinterizada a  $900$ ,  $1000$  e  $1100^\circ\text{C}$ .**

Temperatura ( $^\circ\text{C}$ )	Densidade Experimental ( $\text{g/cm}^3$ )	Densidade Teórica ( $\text{g/cm}^3$ )	Densidade Relativa
900	5,39	5,92	91%
1000	6,57	6,72	97%
1100	6,95	7,24	96%

**Fonte : próprio Autor**

Ao observar os valores obtidos na tabela, nota-se que ocorreu um aumento no valor da densidade quando se aumenta a temperatura de  $900$  para  $1100^\circ\text{C}$ . Esse resultado é coerente, pois com o aumento da temperatura deverá ocorrer uma diminuição no tamanho dos poros presentes no material, fazendo com que este se torne mais denso.

## 5.5 Adição De Pentóxido De Vanádio

O estudo de picnometria foi realizado sobre as peças adicionadas de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para ajudar a entender se a adição trouxe alguma melhoria no processo de densificação (densidade relativa) do material cerâmico. Para esse estudo, tomaram-se as amostras em que houve a adição de vanádio em forma de pó e usando uma forma de aço inox, foi feita a preparação de um cilindro cerâmico para cada uma das amostras adicionadas com V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Esses cilindros foram preparados aplicando-se uma pressão de 220 megapascal e em seguida, os mesmos foram submetidos à sinterização na temperatura de 900°C por 2 horas. Os resultados para a picnometria são apresentados na Tabela 11;

**Tabela 11- Valores da densidade para a cerâmica CaBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> adicionada 0,5%,1%,1,5%e 2%V.**

Amostra	Densidade experimental (g/cm <sup>3</sup> )	Densidade Teórica (g/cm <sup>3</sup> )	Densidade relativa
CBT - 900	5,39	5,92	91%
CBT- 0,5V	6,21	6,65	94%
CBT- 1V	6,69	6,80	98,38%
CBT- 1,5V	6,73	6,82	98,68%
CBT- 2V	6,66	6,75	98,66%

**Fonte : próprio Autor**

Ao observar os valores obtidos na tabela 10, nota-se que ocorreu um aumento no valor da densidade quando se adiciona o pentóxido de vanádio.

## 5.6 Espectroscopia Raman

Para confirmar a obtenção da fase cerâmica CBT, foi realizada uma análise complementar usando a espectroscopia Raman. Para essa análise, utilizaram-se amostras do material em que havia sido sinterizado a 900 e 1100°C.

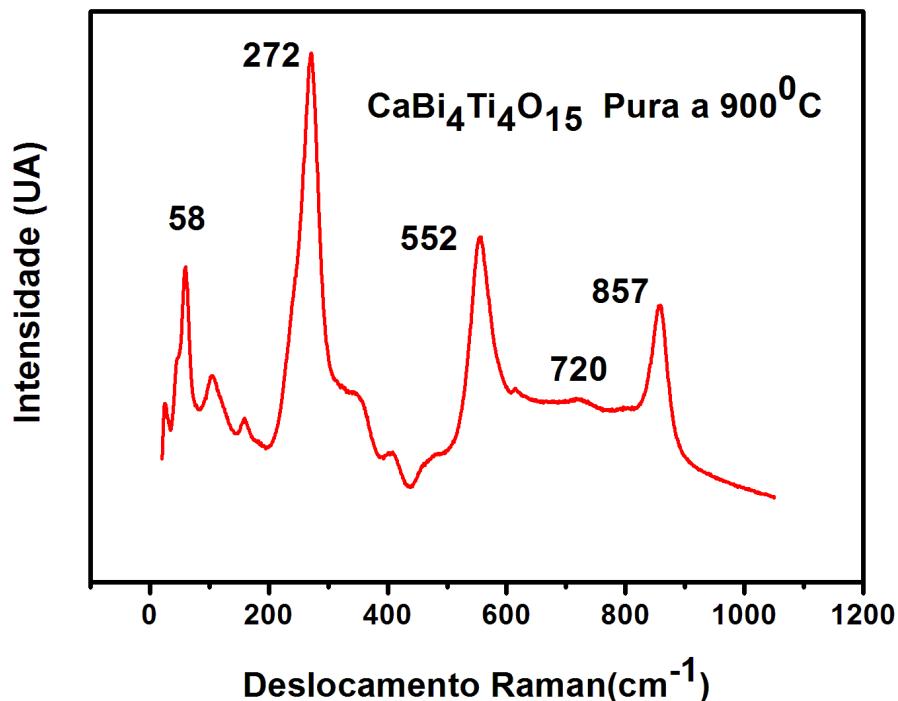
O espectro da amostra de CBT foi obtido na região de 0 a 1200 cm<sup>-1</sup> a temperatura ambiente é apresentada nas Figuras 37 e 38. Para essas medidas utilizou-se o laser Nd-YAG (Sistema Confocal Witec Alpha 300) emitindo na linha de 633 nm.

Aplicando a teoria de grupo e sabendo que o composto CaBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> é ortorrômbico pertencente à simetria A2<sub>1</sub>am (grupo espacial *Fmmm*), para as vibrações desse composto poderá ser descompostas em termos de representações irreduutíveis dos grupos do fator: 37A<sub>1</sub> + 35A<sub>2</sub> +35B<sub>1</sub> +37B<sub>2</sub> ( KROUMOVA, E,2003).

Sendo que analisando apenas os modos vibracionais, pode-se observar que a teoria de grupo prevê que essa substância deve possuir 140 modos ativos no Raman. Neste trabalho, foram observados 11 modos vibracionais para o composto CBT quantidade menor do que a prevista pela teoria de grupo. A diferença entre o número de modos previsto pela teoria de grupo e os encontrados poderia ser justificada pela sobreposição desses modos com outros próximos (Graves, P.R,1995). Existindo também outras justificativas: degenerescência e bandas de baixa intensidade.

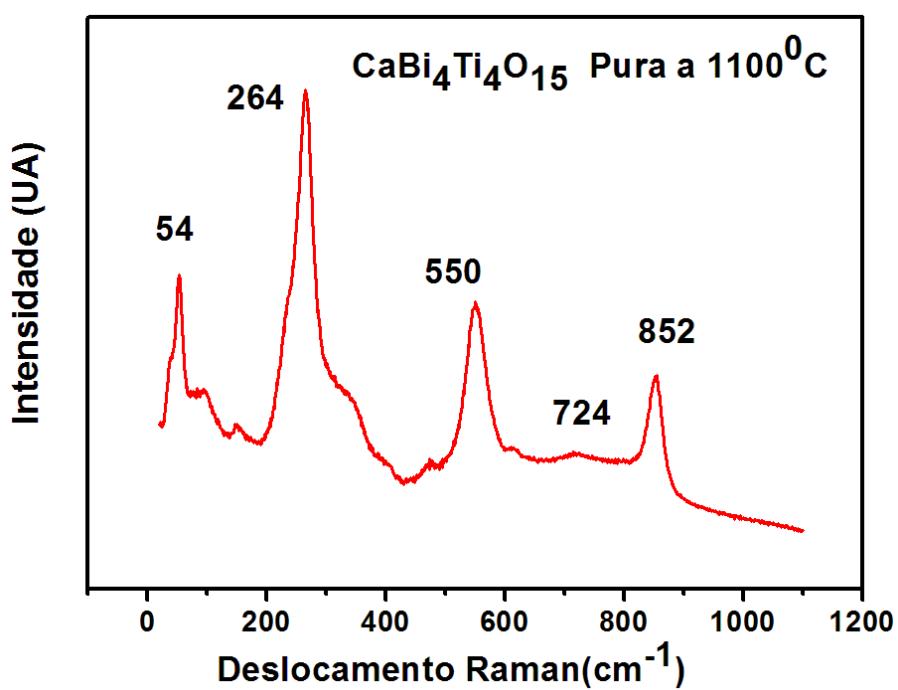
A obtenção do espectro Raman em diferentes posições de cada uma das amostras são apresentados abaixo nas Figuras 37 e 38. A espectroscopia Raman revelou que em grande parte das áreas medidas de cada uma das peças, o mesmo comportamento padrão é o observado nas duas amostras sinterizada de 900 e 1100°C, onde foram identificadas quatro freqüências predominantemente mais intensas, localizadas aproximadamente em 58 cm<sup>-1</sup>, 272 cm<sup>-1</sup>, 552 cm<sup>-1</sup> e 857 cm<sup>-1</sup> e três frequência de baixa intensidade, 160 cm<sup>-1</sup>, 354 cm<sup>-1</sup> e 720 cm<sup>-1</sup>.

Figura 37- Espectro Raman da amostra sinterizada a  $900^{\circ}\text{C}$  de  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ .



Fonte : próprio Autor

Figura 38- Espectro Raman da amostra sinterizada a  $1100^{\circ}\text{C}$  de  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ .



Fonte : próprio Autor

Na literatura podemos encontrar onze modos Raman ativos com simetrias  $A_{1g}$ ,  $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$  e  $B_{3g}$  associados aos modos vibracionais do  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ , onde as frequências variam consideravelmente entre elas. Tais resultados estão listados na Tabela 12.

**Tabela 12- Frequência Raman do  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ .**

Frequência Raman do $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$						Assinaturas	
KUMA R, Sunil (2012)	TANWAR , Amit. (2011)	TANWAR, Amit. (2009)	TANWAR, Amit.(2006)	Kojima , S. (1995)	Este Trabalho	Todas Ref.	as
200	160	55/160	55	>50	58/162	$A_{1g}$	
278	275	275	270	240	272	$B_{2g}$ e $B_{3g}$	
550	560	558	555	550	552	$A_{1g}$ ,	
710	720	720	700	700	720	$B_{1g}$ ,	
850	860	855	850	850	857	$A_{1g}$	

**Fonte : próprio Autor**

Comparando o espectro Raman obtido para as substâncias sintetizadas neste trabalho com os resultados descritos na literatura para o mesmo material, observa-se que há uma boa coerência entre os modos vibracionais apresentados pelas amostras. Isso serve para reforçar que o processo de síntese empregado neste trabalho foi eficaz para a obtenção do composto  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  nas duas temperaturas.

De acordo com a literatura, os modos observados no espectro Raman da amostra sintetizada podem ser relacionados da seguinte forma: o modo intenso que ocorre em torno de  $275 \text{ cm}^{-1}$  ( $B_{2g}$  e  $B_{3g}$ ), pode ser atribuído à vibração de flexão do O – Ti – O ; o modo em  $560 \text{ cm}^{-1}$  ( $A_{1g}$ ) pode ser atribuído a deformações antissimétricas do átomo do oxigênio na estrutura octaédrica ( $\text{TiO}_6$ ) (KUMAR, Sunil, 2012), enquanto que o modo que ocorre em  $860 \text{ cm}^{-1}$  ( $B_{1g}$ ) pode ser atribuído aos estiramentos simétricos do Ti - O. Já os modos  $720 \text{ cm}^{-1}$  e  $340 \text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídos respectivamente ao movimento de estiramento e flexão do octaedro  $\text{TiO}_6$  (KUMAR, Sunil, 2012). Os modos abaixo de  $200 \text{ cm}^{-1}$  acredita-se que são as vibrações no sítio A da peroviskita no cátion  $\text{Ca}^{+2}$  e estes modos são associados com a ferroelétricidade do material.(Graves, P.R,1995).

### 5.6.1 Adição De Pentóxido De Vanádio ( $V_2O_5$ )

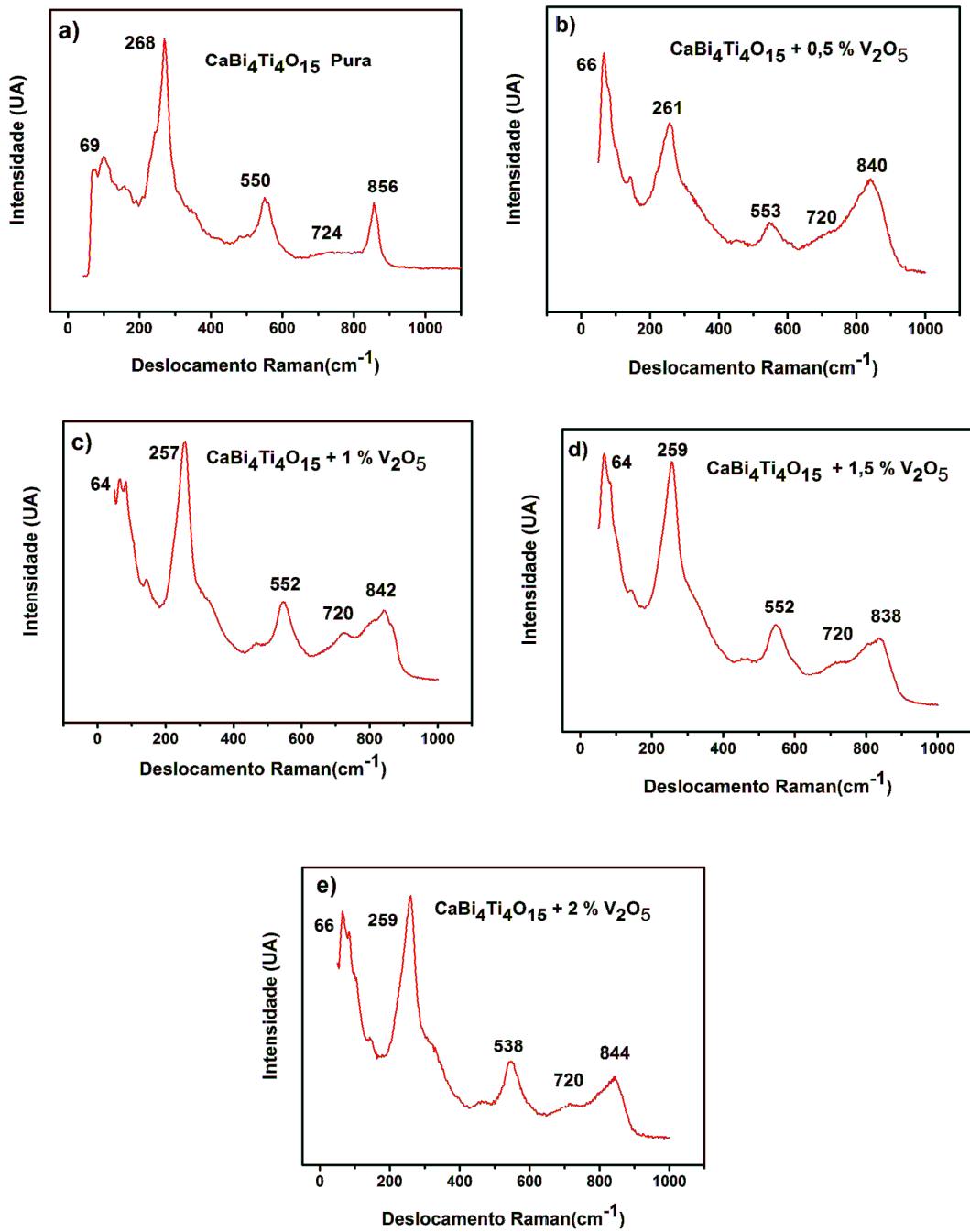
O espectro da amostra de  $CaBi_4Ti_4O_{15}$  pura e adicionada em massa de 0.5, 1.0, 1.5 e 2.0% de massa de  $V_2O_5$  foi obtido na região de 0 a  $1000\text{ cm}^{-1}$  a temperatura ambiente e é apresentado na Figura 39, Para essas medidas utilizou-se a Linha de laser 532nm lente de 100x.

A Espectroscopia Raman revelou que em grande parte das amostras adicionadas apresentou o mesmo comportamento padrão dos principais picos associados a amostra pura. É o observado nas amostras adicionadas o aumento da intensidade de alguns picos como também deslocamentos de freqüências dos picos  $64\text{ cm}^{-1}$ ,  $160\text{ cm}^{-1}$ ,  $262\text{ cm}^{-1}$ ,  $354\text{ cm}^{-1}$ ,  $552\text{ cm}^{-1}$ ,  $720\text{ cm}^{-1}$  e  $840\text{ cm}^{-1}$ .

Os modos vibracionais de baixo número de onda (abaixo de  $200\text{ cm}^{-1}$ ) foram intensificados em razão da alteração da ferroelectricidade da amostra matriz (vide curva da histerese elétrica), pois estes modos são associados com a vibração da peroviskita do sitio A (Cation  $Ca^{+2}$  e  $Bi^{+2}$ ) estes foram alterados por deformação e deslocamento do octaedro e alterando a simetria da estrutura ortorrômbica tornando-o menos assimétrica.

Referente ao pico modo de vibração de  $850\text{ cm}^{-1}$  verifica um alargamento e um aumento da intensidade na adição de 0,5% de  $V_2O_5$  visto que em baixas concentrações que caracterizamos como dopagem. A forte interação do vanádio/titânio incentiva a oxidação do pentóxido de vanádio ( $V^{+5}$ ) para valência de  $V^{+4}$  e o substitui na rede do octaedro provocando uma deformação acarretado o acarretado pela diferença de raio iônico ( $V^{+4}=0,688\text{\AA}$  e o  $T_i^{+4}=0,605\text{\AA}$ ).

Figura 39 - Espectro Raman das amostras sinterizada a 900°C de  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  a) amostra pura de  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  b) amostra adicionada em massa de 0.5% de massa de  $\text{V}_2\text{O}_5$ , c) amostra adicionada de 1.0% de massa de  $\text{V}_2\text{O}_5$ , d) amostra adicionada de 1.5% de massa de  $\text{V}_2\text{O}_5$  e e) amostra adicionada de 2.0% de massa de  $\text{V}_2\text{O}_5$ .



Fonte : Próprio Autor

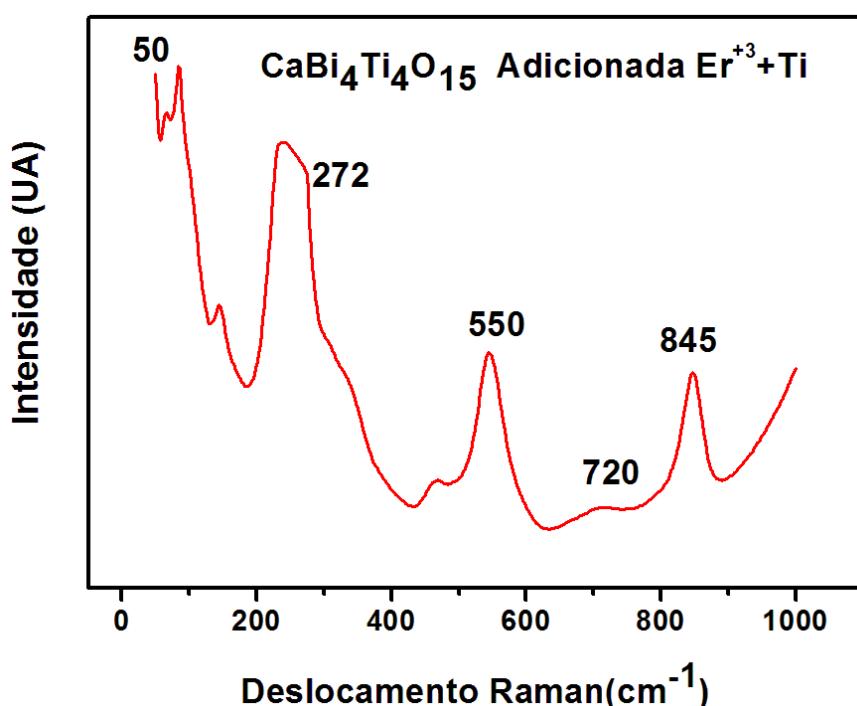
### 5.6.2 Adição De Terra Raras ( Er<sup>3+</sup>)

Com a adição do Er<sup>3+</sup> verificou-se o surgimentos de picos mais intensos ocasionados pelo fenômeno da luminescência com aparecimento de alargamento de alguns modos vibracionais relacionados com a matriz cerâmica CaBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub>.

A banda do modo vibracional de mais alta energia do fônon da matriz cristalina CaBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> correspondente ao estiramento Ti- O em 860cm<sup>-1</sup> (B<sub>1g</sub>), este fônon ocorre em todas as famílias dos materiais aurivillus compostos por estruturas chamadas fluoritas, composto por octaedros e que todas elas são excelentes matrizes hospedeiras para luminescência *upconversion* (PANG, X. I.,2011).

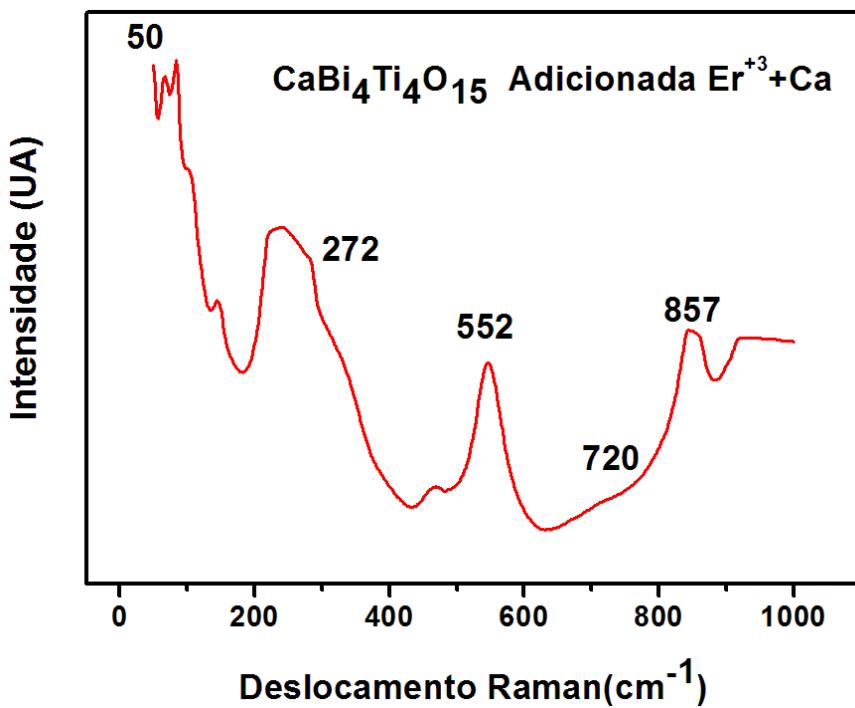
Surgiram com a dopagem das terras raras picos mais intensos (64 e 850 cm<sup>-1</sup>)que podem ser atribuídos aos modos vibracionais B<sub>1g</sub>, conforme representados nos espectros Raman com substituição do titânio, cálcio e bismuto conforme as Figuras 40,41 e 42.O modo 850 cm<sup>-1</sup>é o modo responsável pelo estiramento do octaedros TiO<sub>6</sub> ao longo da direção Z (parâmetro”c” da rede) O aumento deste pico é acarretado pela substituição do Er<sup>3+</sup> provocando também leves de freqüência.

**Figura 40** Espectropia Raman da matriz cerâmica CaBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> com a dopagem do Er<sup>3+</sup> substituindo o elemento Titâniо.



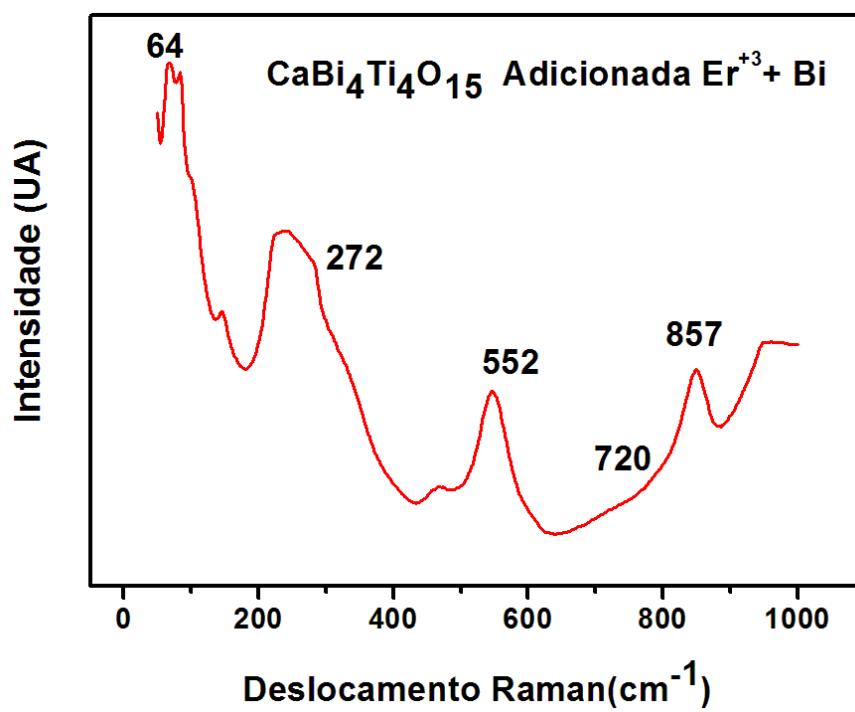
Fonte: próprio Autor

**Figura 41-** Espectropia Raman da matriz cerâmica CaBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> com a dopagem do Er<sup>3+</sup> substituindo o elemento Calcio



Fonte: próprio Autor

Figura 42- Espectropia Raman da matriz cerâmica CaBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> com a dopagem do Er<sup>+3</sup> substituindo o elemento Bismuto.

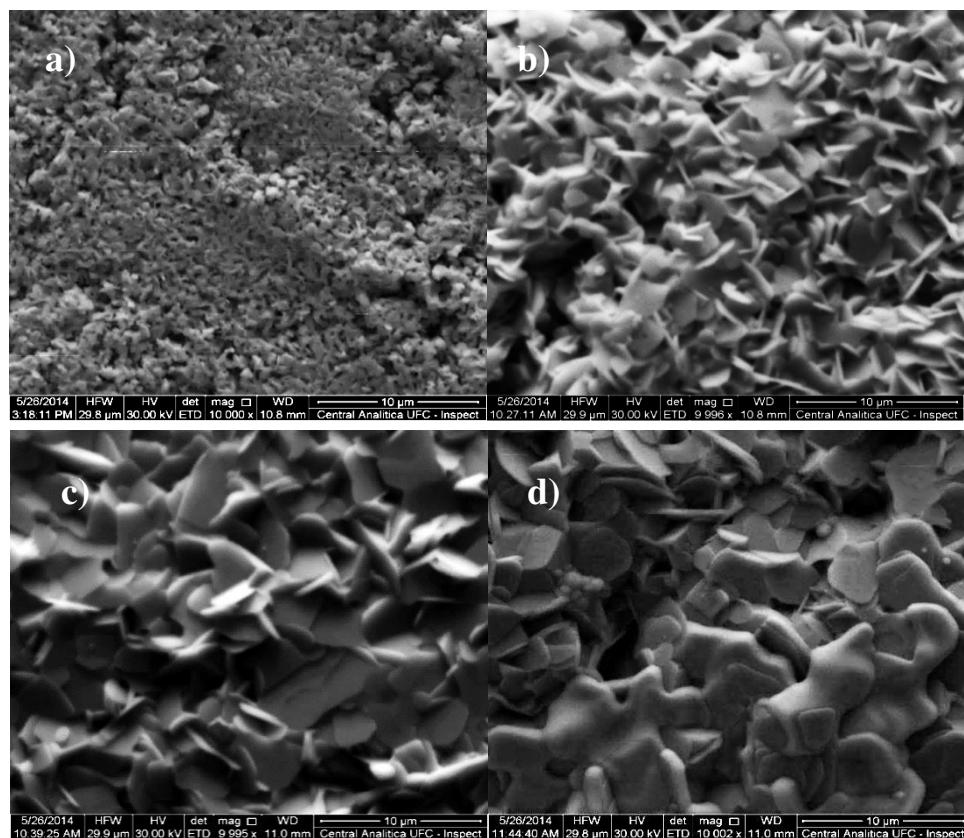


Fonte : próprio Autor

## 5.7 Microscopia Eletrônica De Varredura

As micrografias das amostras da série CBT podem ser observadas nas Figuras 43.a, b, c e d. A partir destas podemos perceber o tamanho de grão para a amostra pura (a) em torno de  $2\mu\text{m}$ , nesta podemos verificar uma alta porosidade o que justifica os resultados de densidade apresentados. Na Figura 43.b, com o acréscimo de 0,5% em massa de  $\text{V}_2\text{O}_5$ , percebemos um aumento no tamanho do grão e o início da formação de placas, com um aumento no tamanho dos grãos. Nas Figuras 43.c e 43.d, com adição em massa de 1% e 1,5% em massa de  $\text{V}_2\text{O}_5$ , respectivamente, claramente vemos uma maior densificação se comparadas com as micrografias apresentadas nas Figuras 43.a e 43.b. Isso devido à formação de placas de tamanhos acentuados que são distribuídos de forma homogênea.

**Figura 43– Micrografias da amostras da série CBT; a) CBT 900 b) CBT05V c) CBT1V d) CBT1,5V**

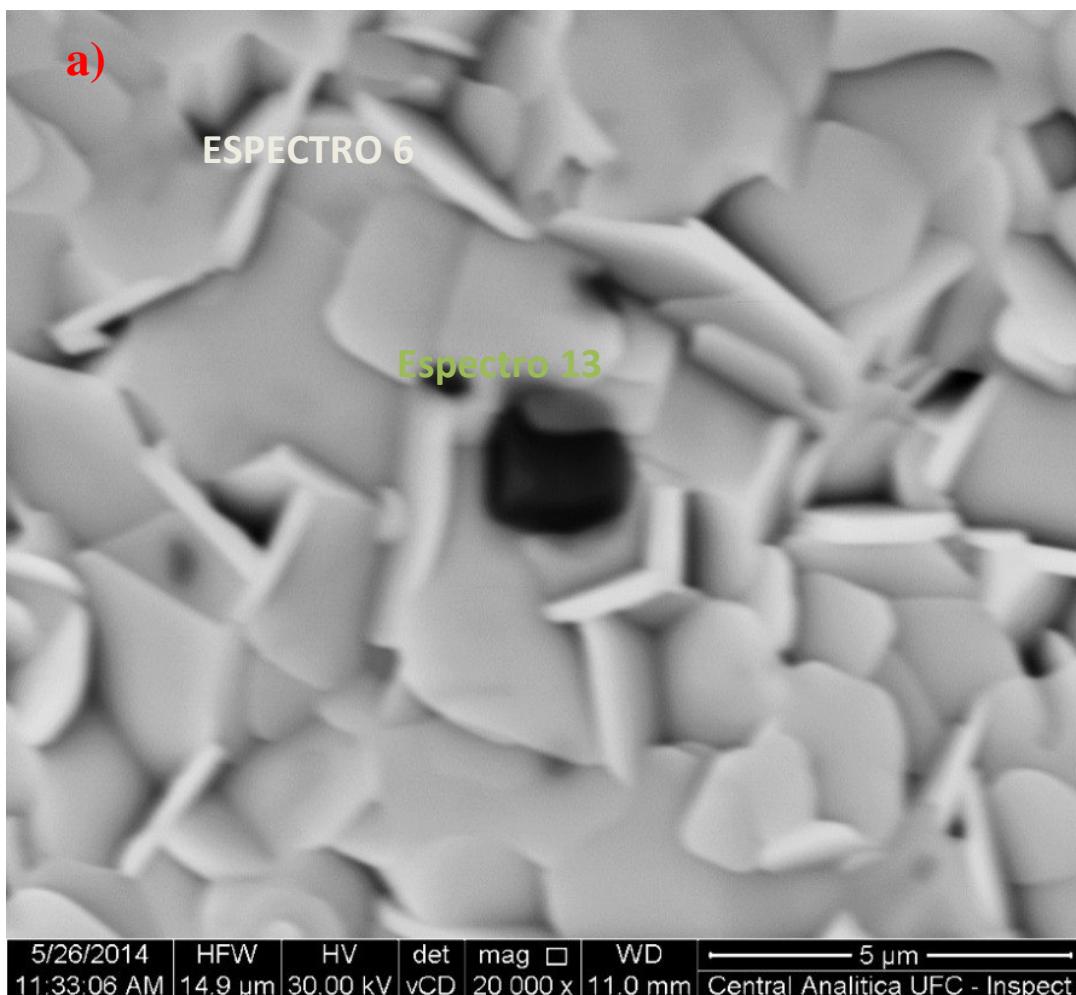


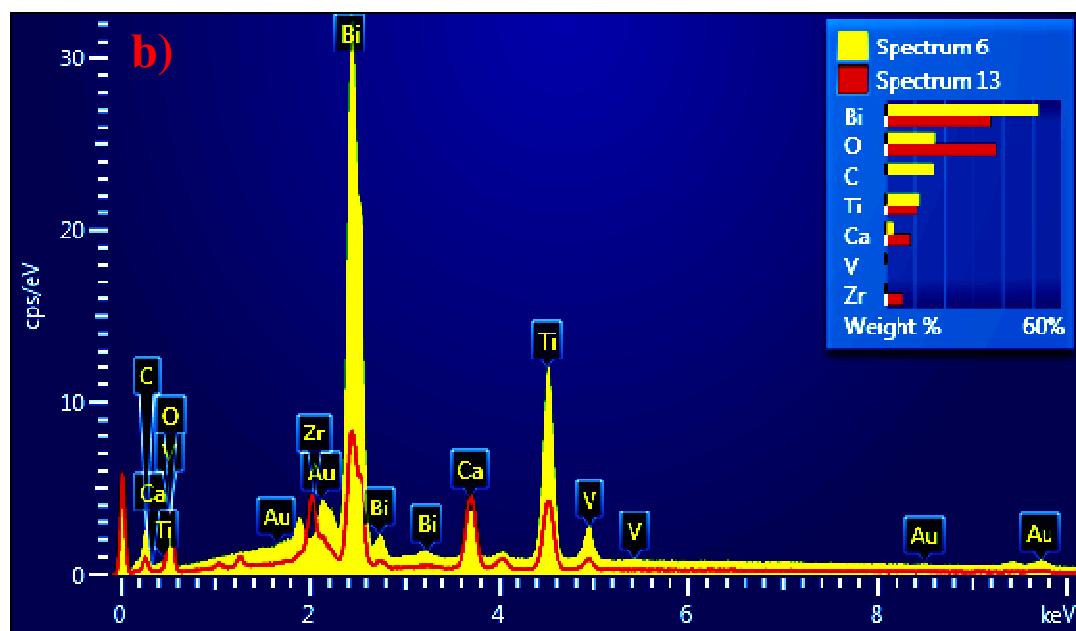
**Fonte:** próprio autor

Com isso vemos que a adição de  $\text{V}_2\text{O}_5$  à matriz cerâmica CBT aumenta a sua densificação, concordando com os resultados a partir do método de Arquimedes expostos no tópico anterior e apresentados na tabela 11.

Na Figura 44 a e Figura 44 b apresenta-se EDX que representa a quantidade de elementos representados pelo peso molecular. Na Figura 44 a observamos amostra CBT com 0,5 % de vanádio e visualizamos das fases ilustrativas do peso molecular onde as fases mais escuras demonstram um peso molecular maior. Na amostra visualizou uma maior distribuição de pontos claros e de forma bem discreta, surgiram os pontos escuros, não caracterizados como impureza. Os espectros correspondentes, representados pela figura 44 b, visualiza cada faixa com os possíveis elementos químicos, que são constituintes da amostra, incluindo o elemento aditivo Vanádio, cuja distribuição na amostra, confirma valores empregado na adição.

**Figura 44-** (a) amostra na qual foi utilizada medida de EDX de CBT com 0,5% vanádio (b) Os espectros correspondentes aos pesos moleculares.





Fonte : Próprio Autor

## 5.8 Propriedades Dielétricas

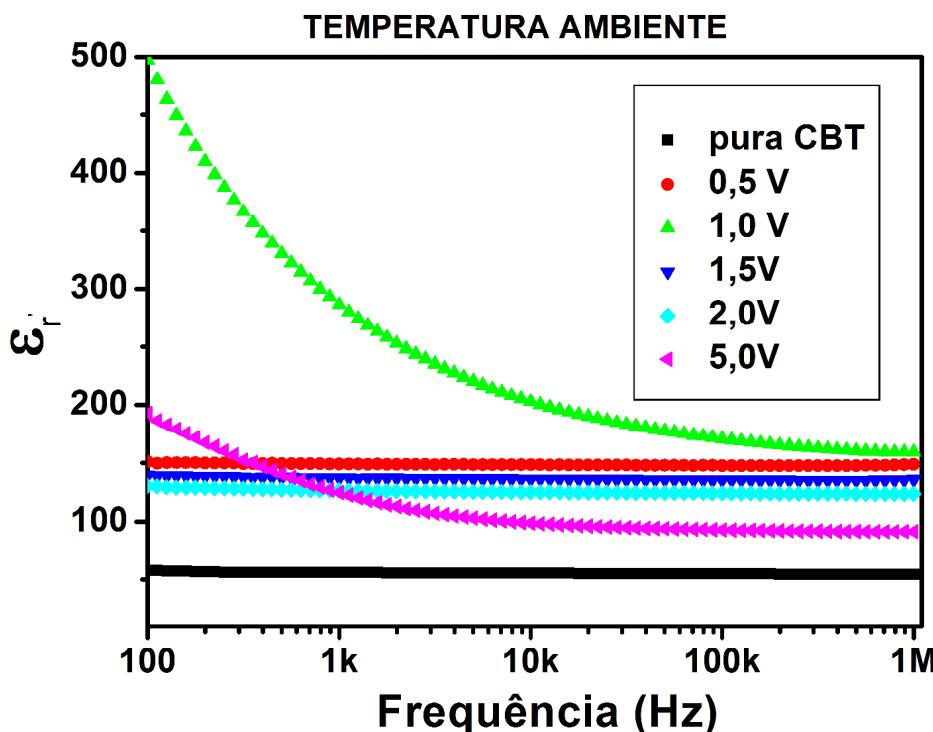
### 5.8.1 Espectroscopia Dielétrica Em Temperatura Ambiente.

Quando submetidas a uma diferença de potencial na faixa de radio freqüência e em temperatura ambiente, a série de amostras do CBT sinterizada a 900°C e adicionadas com V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, apresentou “déficit” de respostas, mas seus dados são apresentados a título de comparação em relação a parâmetros da permissividade e tangente de perda.

A permissividade foi estudada usando-se o formalismo complexo,  $Z^* = 1/(j\omega C_o \epsilon^*)$ . As medidas de permissividade dielétrica das amostras de CBT- pura, CBT 05V, CBT 1,5V, CBT 1V, CBT 2V e CBT 5V, como função da frequência, são apresentadas na Figura 45. A faixa de frequência considerada vai de 100 Hz a 1MHz.

É observado, neste gráfico, que para as amostras CBT1V e CBT5V, a constante dielétrica diminui à medida que cresce a frequência, o que é explicado pelo fenômeno da relaxação de dipolos, no qual em baixas frequências os dipolos seguem a frequência do campo aplicado (KUMAR *et al.*, 2006).

**Figura 45 - Permissividade real ( $\epsilon_r$ ) em função da frequência em temperatura ambiente das amostras de CBT sintetizadas a 900 °C.**



Fonte: próprio Autor

Também é visto que as amostras CBT - pura, CBT 05V, CBT 15V e CBT 2V , apresentam pouca relaxação na permissividade dielétrica, o que indica que o material não apresenta processo de polarização intenso. Por outro lado, as amostras adicionadas com V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, apresentam comportamento típico de relaxação, com dispersão na permissividade dielétrica. Outro aspecto importante é que, com as adições de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, há um aumento na permissividade dielétrica das amostras, e os maiores valores são percebidos para a amostra CBT1V onde exatamente prevalece o surgimento da fase secundária do Bi<sub>2</sub>TI<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

Na tabela 13 mostra-se o comportamento da constante dielétrica e a perda dielétrica das amostras adicionadas com V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (0,5%, 1,5 % ,2% e 5 % em massa) comparadas com a amostra pura (CBT-PURA), na frequência de 1 kHz, 100kHz e 1MHz preparadas a temperatura ambiente Observamos na tabela 13 que nessa faixa de frequência a amostra adicionada de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> que apresentou maior Permissividade dielétrica é CBT1V (236,10) em 1kHz e menor perda dielétrica ( $1,8 \cdot 10^{-3}$ ) em 100kHz. Ainda na mesma tabela, vemos que a amostra CBT 5V apresenta maiores perda dielétrica ( $3,13 \cdot 10^{-1}$ ).

**Tabela 13-. Constante dielétrica ( $\epsilon_r$ ) e a perda dielétrica ( $\tan[\delta]$ ) nas frequências de 1 kHz, 100 kHz e 1MHz sinterizada a 900°C e medida a temperatura ambiente .**

<b>AMOSTRAS</b>	<b>1 kHz</b>		<b>100kHz</b>		<b>1 MHz</b>	
	$\epsilon_r$	$\tan[\delta]$	$\epsilon_r$	$\tan[\delta]$	$\epsilon_r$	$\tan[\delta]$
<b>CBT- PURA</b>	56,73	$1,22 \times 10^{-2}$	55,32	$1,21 \times 10^{-2}$	55,30	$4,60 \times 10^{-3}$
<b>CBT0,5V</b>	149,20	$4,1 \times 10^{-2}$	147,83	$1,40 \times 10^{-2}$	148,93	$3,80 \times 10^{-3}$
<b>CBT1,0V</b>	236,10	$6,94 \times 10^{-3}$	170,91	$1,82 \times 10^{-3}$	159,36	$3,50 \times 10^{-3}$
<b>CBT 1,5V</b>	137,10	$7,0 \times 10^{-3}$	135,39	$2,77 \times 10^{-3}$	135,96	$3,24 \times 10^{-3}$
<b>CBT2V</b>	126,77	$6,5 \times 10^{-3}$	124,27	$6,6 \times 10^{-3}$	127,73	$6,81 \times 10^{-3}$
<b>CBT5V</b>	124,84	$3,13 \times 10^{-1}$	94,11	$3,40 \times 10^{-2}$	91,26	$2,03 \times 10^{-2}$

### 5.8.2 Espectroscopia Dielétrica Variando a Temperatura.

Neste tópico iremos discutir os resultados obtidos a partir do uso da técnica de espectroscopia de impedância na região da radiofrequência do espectro eletromagnético. Caracterizaremos as amostras cerâmicas com fase principal  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  com adições diversificadas de  $\text{V}_2\text{O}_5$ , ou seja, as já denominadas CBT-Pura, CBT 05V, CBT 1V, CBT 1,5V, CBT 2V e CBT 5V.

Optou-se também pela análise dos espectros de impedância em suas componentes real e imaginária, pois se verificou um aumento na densidade das amostras e um crescimento no tamanho de grão das fases presentes para as amostras adicionadas de  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

A Figura 46 apresenta a parte real da impedância complexa como função da frequência para várias temperaturas para as seis amostras cerâmicas da presente proposta, (a) CBT-PURA, (b) CBT 05V, (c) CBT1V, (d) CBT 1,5V, (e) CVB 2V e (f) BT 5V. Em uma primeira análise verifica-se somente um processo de relaxação na fase pura associada à presença de uma única fase. Em relação às adicionadas, de forma sutil a introdução de um segundo tempo de relaxação ocasionado pela presença de uma outra fase secundária  $\text{B}_1\text{Ti}_7\text{O}_{12}$  (BTO) (Bauerle, 1969). Presença em termos de tamanho e quantidade de grãos desta fase pode levar em conta este comportamento, visto que, a partir daí os grãos desta fase aumentam mais sutilmente em relação aos da fase principal ( $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ).

Pode ser observado que os valores de impedância para o qual o processo de relaxação é iniciado se reduzem à medida que se deslocam para frequência mais altas. Em todas as amostras é também visível que o espectro é mais alargado em baixas frequências. Verifica-se que o espectro de impedância entre 1 Hz e as frequências a esquerda da primeira relaxação (onde os valores dos espectros ficam mais estreitos, ou seja ocorrendo aproximadamente em todas as amostras próximo de 1KHz). Indicam que, em relação ao aumento da temperatura, os valores de impedância apresentam uma diminuição.

Figura 46 - Apresenta a parte real da impedância complexa ( $Z'$ ) como função da frequência para várias temperaturas para as seis amostras cerâmicas da presente proposta, (a) CBT-PURA, (b) CBT 05V, (c) CBT 1V, (d) CBT 1,5V, (e) CBT 2V e (f) CBT 5V.

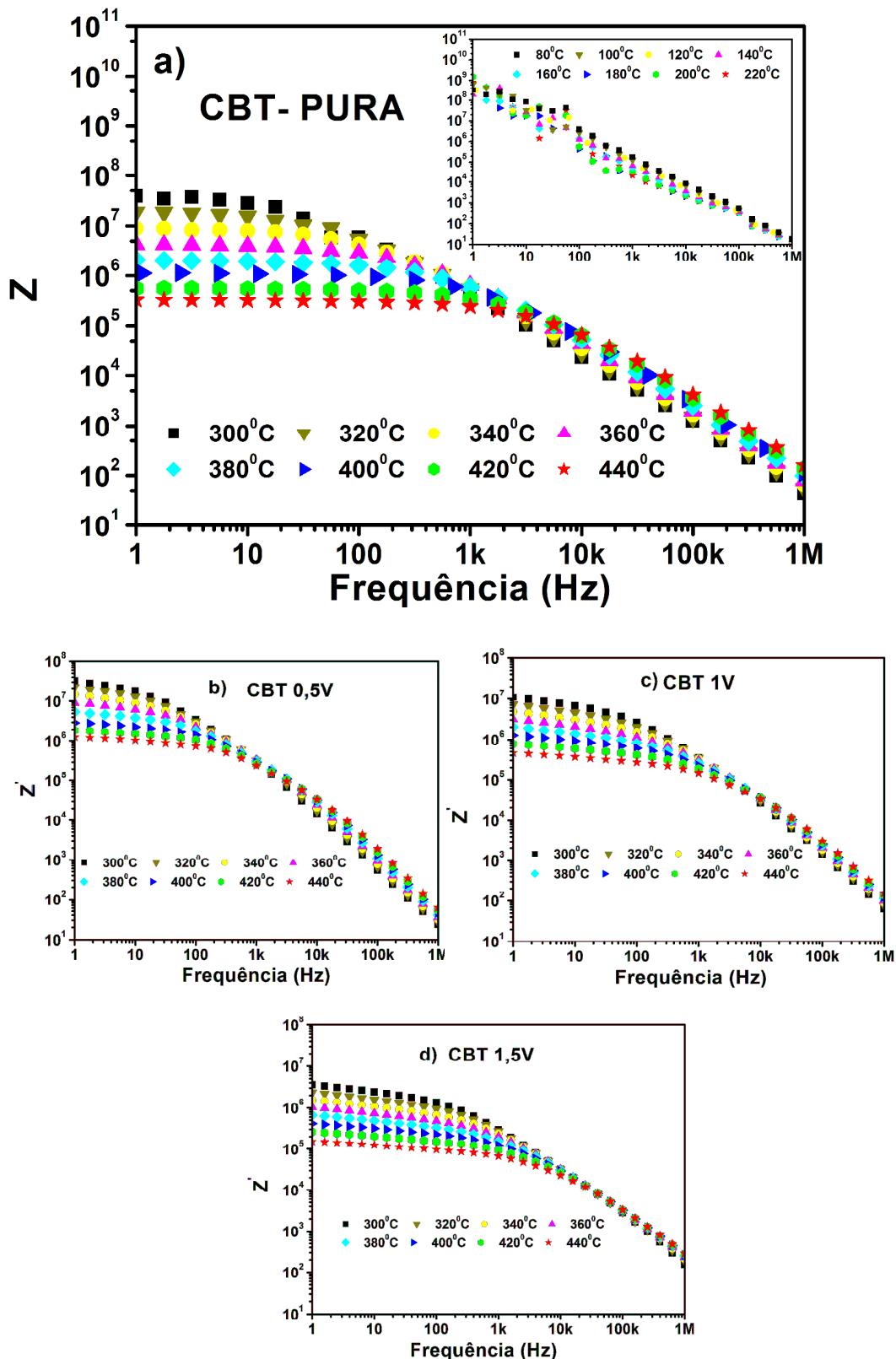
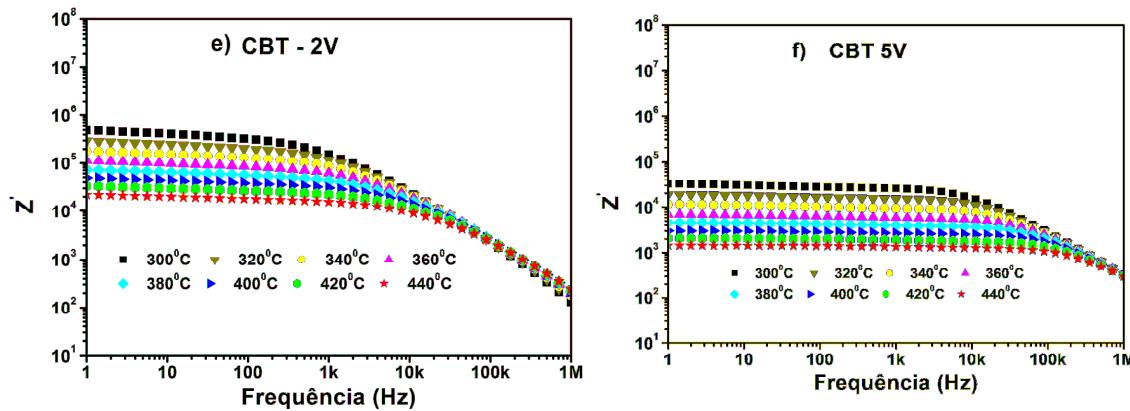


Figura 47 - Apresenta a parte real da impedância complexa( $Z'$ ) como função da frequência para várias temperaturas para as seis amostras cerâmicas da presente proposta, (a) CBT-PURA, (b) CBT 05V, (c) CBT 1V, (d) CBT 1,5V, (e) CBT 2V e (f) CBT 5V.



Fonte: próprio Autor

Na Figura 46 a) observamos em baixas freqüências e baixas temperaturas (abaixo de 300°C), representado pela menor janela na parte superior, comportamento anômalo, pequenas dispersões dos valores e muito provavelmente ocasionado pelo efeito de eletrodo. É esperado um aumento na condutividade com o aumento da temperatura, ou seja, conforme a temperatura aumenta a impedância diminui. Este comportamento foi observado em todas as amostras. Todavia, em frequência bem alta, o campo oscila muito rapidamente, assim os dipolos contribuem menos para a polarização global e favorece mais a condução de interior de grão conforme aumenta a frequência. Assim tanto na Figura 46 b) como na Figura 46 c) , na faixa de frequência aproximada entre 1 kHz e 1 MHz, pode-se observar que os espectros de impedância, tanto real como imaginário, estão mais estreitos; isso é indício de uma tendência para ocorrer um tempo de relaxação que não depende da temperatura em altíssimas frequências.

De forma análoga ao que ocorreu para a impedância real, a impedância imaginária tem um comportamento no qual o pico de impedância desloca-se para regiões de altas frequências conforme se aumenta a temperatura (Vide Figura 47(a – f)). Quanto à amplitude do pico de impedância, é visto que ele diminui conforme a temperatura aumenta. Isso pode ser explicado pelo fato de que uma orientação de dipolo em um estado de temperatura mais elevada, num dada frequência, aumenta a impedância complexa momentaneamente. No entanto, após a ocorrência da relaxação, que acontece depois de um tempo  $t$  igual ao inverso de  $f$ , ocorrerá a ativação de uma condução que somada à condução de interior de grão irá reduzir os valores de

impedância. De forma geral pode-se afirmar que uma mudança na frequência de máximo indica a condução ativa associada com a característica de reorientação de dipolo desse sistema de alta permissividade e a condução localizada no interior dos grãos (RAYMOND, F. *et al.*, 2005).

Figura 48 - Apresenta a parte imaginária da impedância complexa como função da frequência para várias temperaturas para as seis amostras cerâmicas da presente proposta, (a) CBT-PURA, (b) CBT 05V, (c) CBT1V, (d) CBT 1,5V, (e) CBT 2V e (f) CBT 5V.

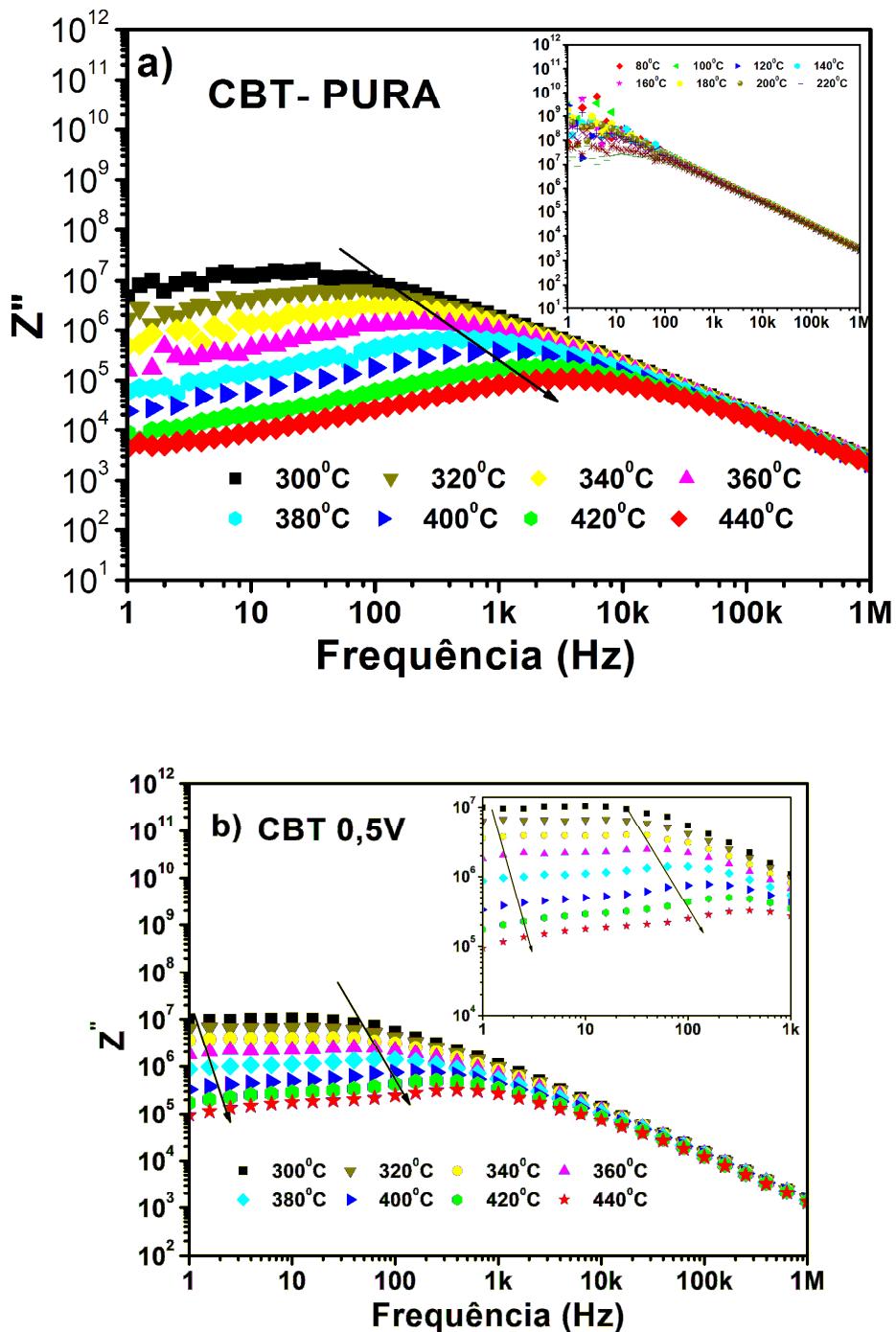
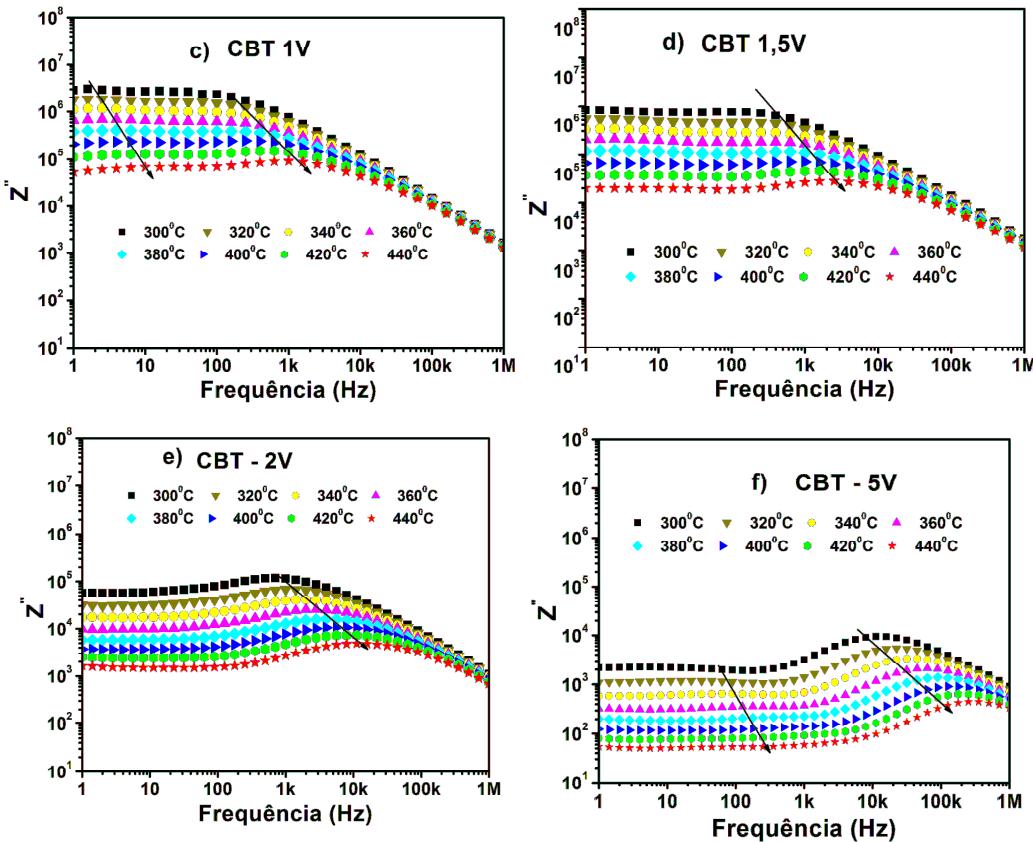


Figura 49 - Apresenta a parte imaginária da impedância complexa como função da frequência para várias temperaturas para as seis amostras cerâmicas da presente proposta, (a) CBT-PURA, (b) CBT 05V, (c) CBT1V, (d) CBT 1,5V, (e) CBT 2V e (f) CBT 5V.



Fonte: próprio Autor

Observando as Figuras 46 e 47 é possível especular-se, de acordo com (Raymond, Fontet *et al.*, 2005), que a forma alargada e assimétrica dos picos de impedância imaginária para todas as amostras e nos picos do modulo elétrico imaginário (Figura 49) entre as frequência de 1 Hz e 10 kHz e entre as frequência de 100 kHz e 1 MHz, nas amostras com 0,5%, 1%, 1,5% e 2% de adição em massa de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, sugere uma distribuição de tempos de relaxação.

Segundo (WANG, S., Y.-D. HOU, *et. al.*, 2013) o modelo de ordenamento de cargas dos elementos do titânio, oxigênio e do vanádio desempenha o papel dominante na explicação do comportamento de relaxação dielétrica em baixa temperatura para a amostra CBT. Neste caso, o ordenamento destes íons pode produzir os agrupamentos polares (domínios) que aumentam de tamanho com a diminuição da temperatura, de modo que o processo de relaxação dielétrica termicamente ativada passa a existir.

Figura 50 - Apresenta o Módulo real ( $M'$ ) como função da frequência para várias temperaturas para as seis amostras cerâmicas da presente proposta, (a) CBT-PURA, (b) CBT 05V, (c) CBT1V, (d) CBT 1,5V, (e) CBT2V e (f) CBT 5V.

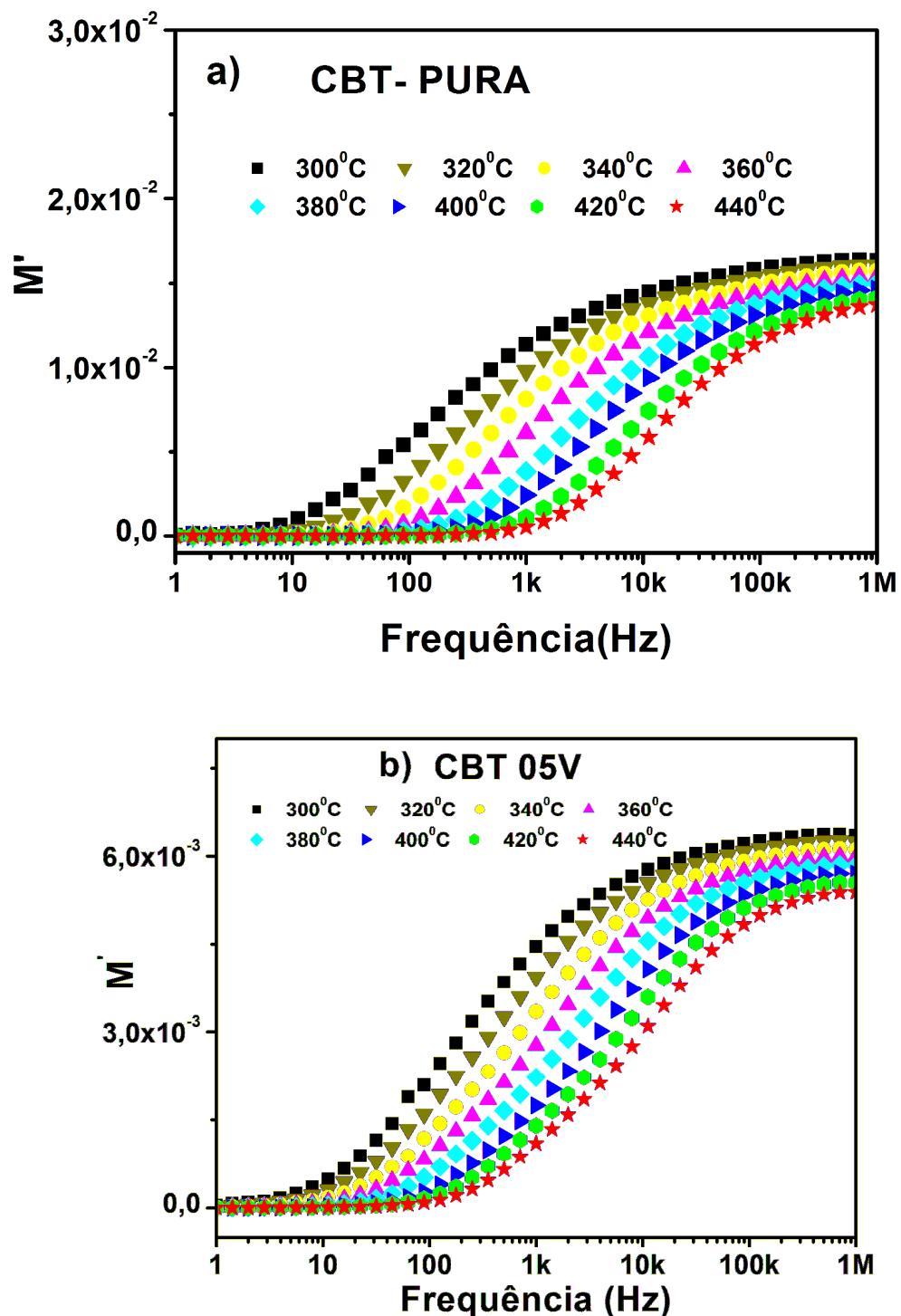
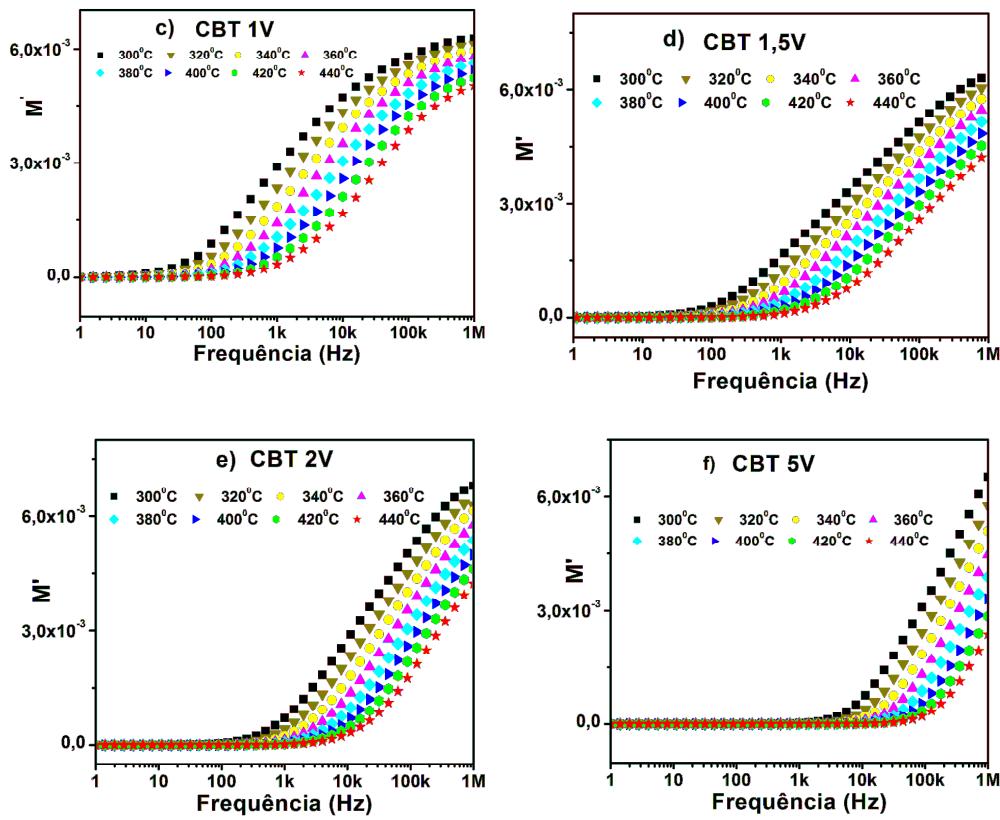


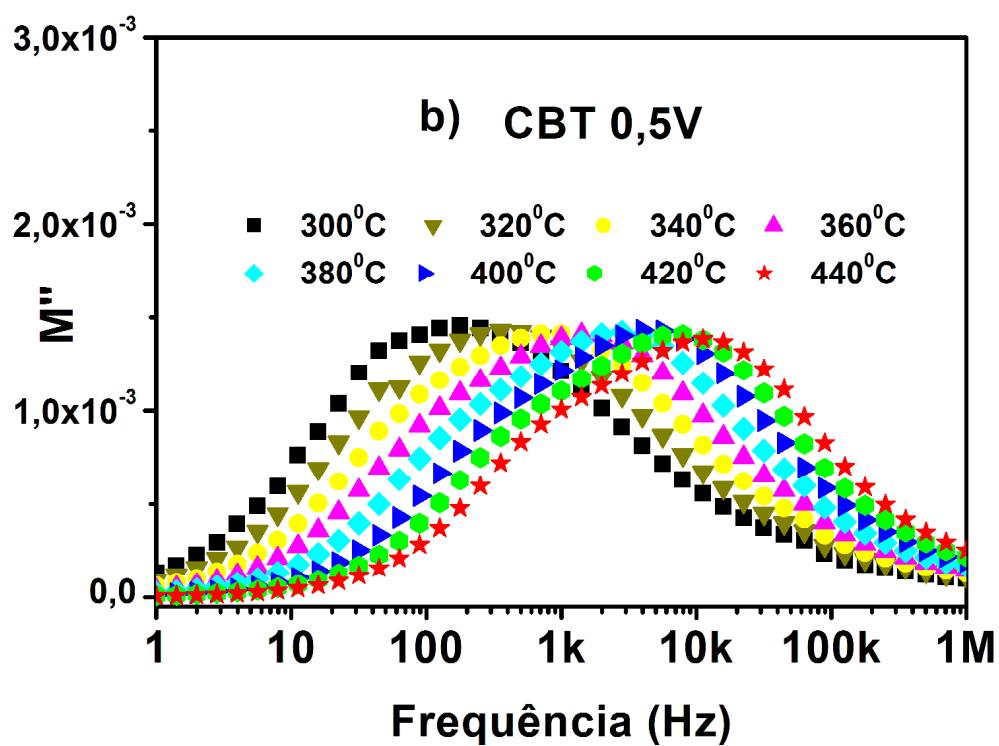
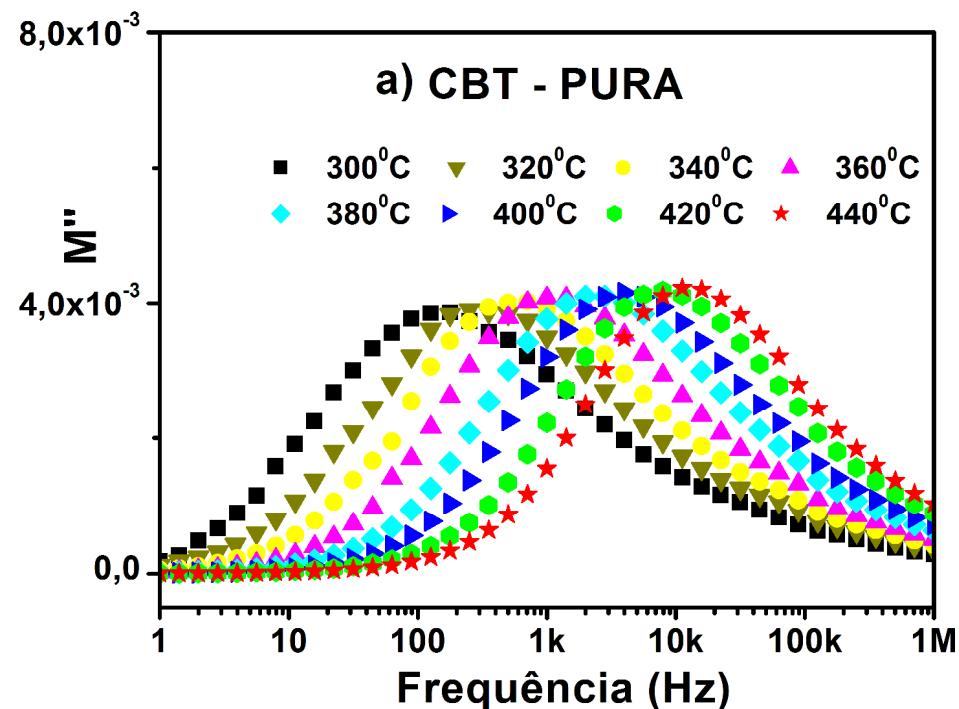
Figura 51 - Apresenta o Módulo real ( $M'$ ) como função da frequência para várias temperaturas para as seis amostras cerâmicas da presente proposta, (a) CBT-PURA, (b) CBT 05V, (c) CBT1V, (d) CBT 1,5V, (e) CBT2V e (f) CBT 5V.



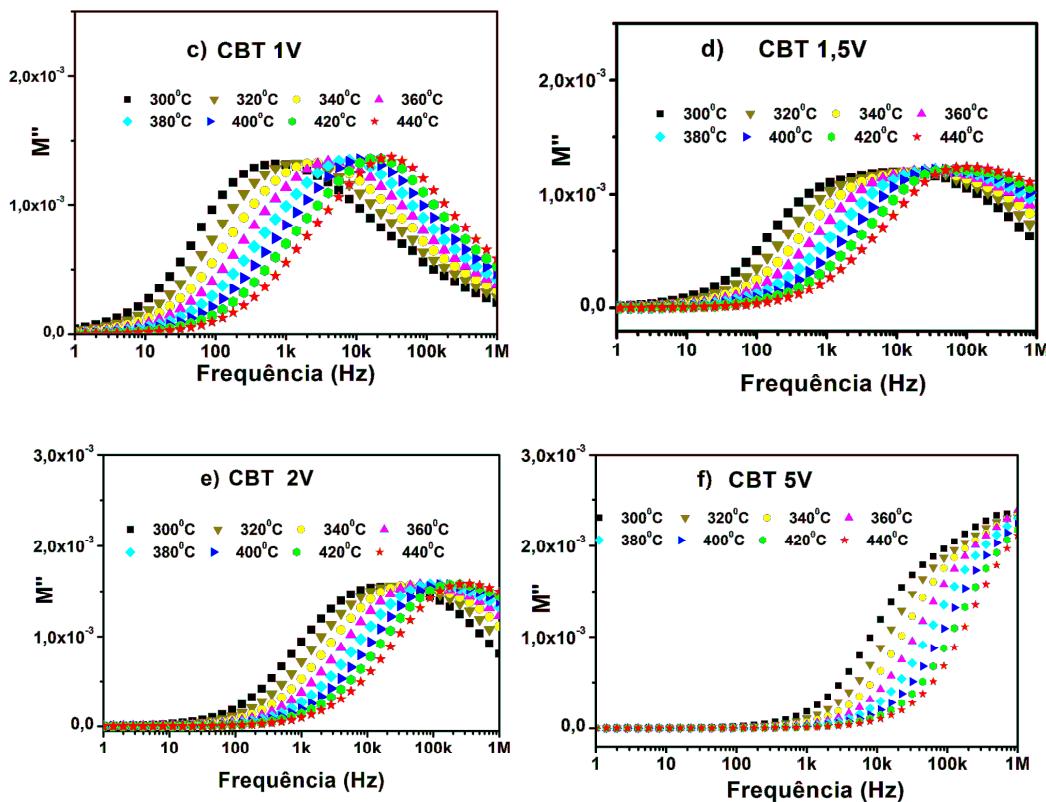
Fonte: próprio Autor

Nota-se também que na maioria dos gráficos expostos em altas frequências a variação do campo é muito rápida, não dando tempo dos dipolos se alinharem com o campo aplicado, por isso a sua contribuição para a polarização é praticamente desprezível. Portanto, a região de freqüência abaixo do pico de máximo do módulo elétrico imaginário determina o intervalo no qual os portadores de carga estão movendo-se a longas distâncias (contorno de grão). Em frequência acima do pico de máximo os portadores estão confinados a poços de potencial, movendo-se a curtas distâncias (interior de grão). Pode ser notado nas Figuras 47 e 49 que os valores de frequência correspondentes aos picos de impedância imaginária e módulo elétrico imaginário passam sistematicamente para o lado de frequência mais elevada com o aumento da temperatura. Estas características indicam que um mecanismo de relaxação bem definida ocorre em uma extensa faixa de frequência para todas as faixas de temperatura e os processos de condutividade e polarização elétrica são termicamente ativados.

Figura 529 - Apresenta o Módulo imaginário ( $M''$ ) como função da frequência para várias temperaturas para as seis amostras cerâmicas da presente proposta, (a) CBT-PURA, (b) CBT 0,5V, (c) CBT1V, (d) CBT 1,5V, (e) CBT 2V e (f) CBT 5V.



**Figura 49** - Apresenta o Módulo imaginário ( $M''$ ) como função da frequência para várias temperaturas para as seis amostras cerâmicas da presente proposta, (a) CBT-PURA, (b) CBT 05V, (c) CBT1V, (d) CBT 1,5V, (e) CBT 2V e (f) CBT 5V.



Fonte: próprio Autor

Apesar de ter sido feita a escolha de 1MHz como limite superior de frequência, a de relaxação de interior de grão é de forma geral superior a este valor. No entanto, por questões instrumentais, medidas acima de 1MHz estão limitadas a problemas de fundo de escala do equipamento. Também devido a irregularidades na superfície dos eletrodos de prata, rugosidade e propriedades não uniformemente distribuídas há uma dispersão nos parâmetros medidos.

Observando a Figura 50 que a permissividade real aumenta com o aumento da temperatura. No entanto, na faixa de frequência entre 0 e 10 Hz, aproximadamente, pode-se observar na amostra CBT05V Figura 47 (a), um tipo de dispersão característico de uma absorção devido à condução de cargas livres (Moliton, 2007). Este comportamento ocorre de forma mais sutil nas amostras CBT 1V (abaixo de 200°C), CBT 1,0V (abaixo de 220°C) e CBT 1,5V (abaixo de 210°C), Figuras 47 (d), Figuras 47 (e) e Figuras 47 (f), respectivamente.

Para todas as amostras (Figura 50) é fácil concluir também que a permissividade real diminui com o aumento da frequência, revelando a impossibilidade de uma contribuição mais significativa para polarização em altas frequências, como já relatado anteriormente.

**Figura 53 - Permissividade real como função da frequência para várias temperaturas para as seis amostras cerâmicas da presente proposta, (a) CBT-PURA, (b) CBT 05V, (c) CBT1V, (d) CBT 1,5V, (e) CBT2V e (f)CBT 5V.**

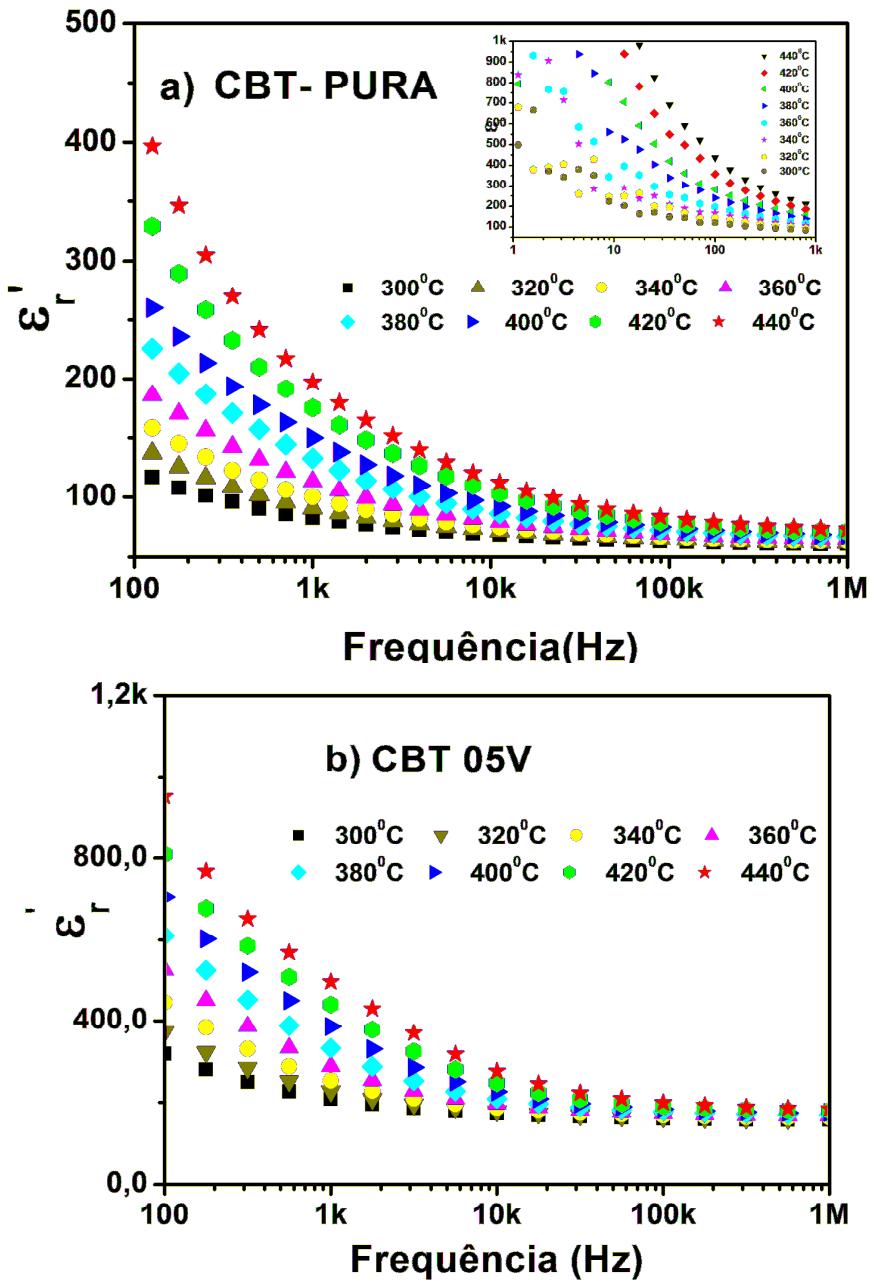
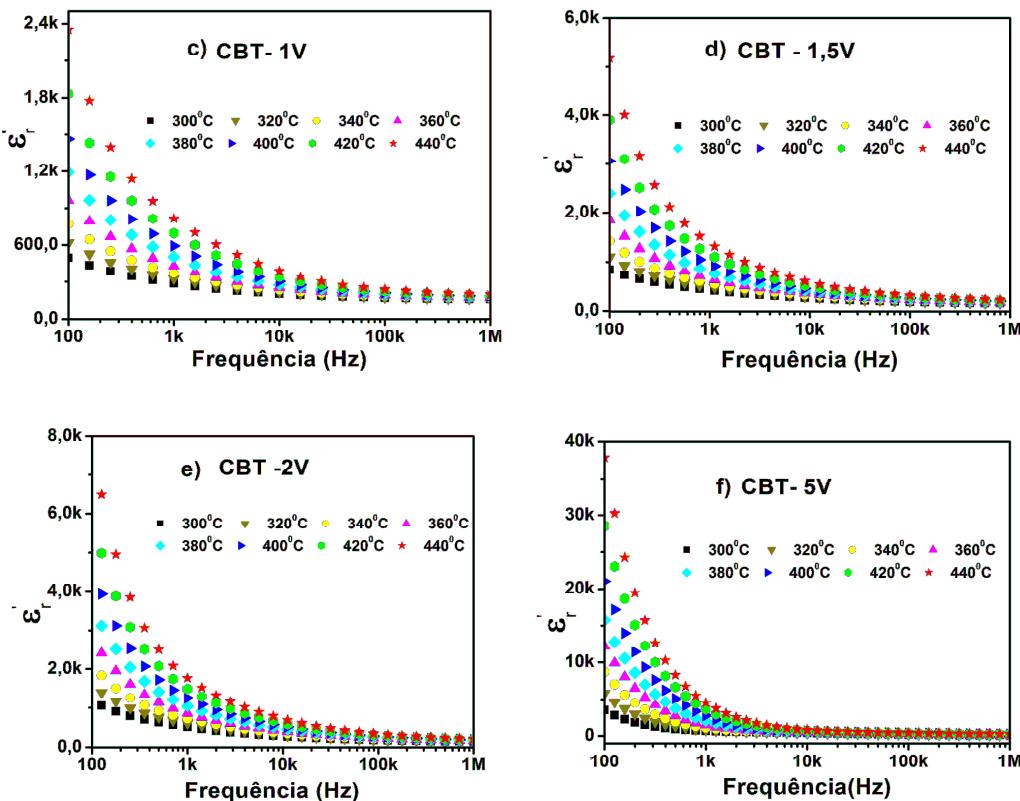


Figura 50 - Permissividade real como função da frequência para várias temperaturas para as seis amostras cerâmicas da presente proposta, (a) CBT-PURA, (b) CBT 05V, (c) CBT1V, (d) CBT 1,5V, (e) CBT2V e (f) CBT 5V.



Fonte : Próprio Autor

No Intervalo de baixa frequência, o aumento da permissividade com a temperatura está relacionado possivelmente ao efeito da condutividade de contorno de grão e a presença de todos os tipos de polarização, uma vez que os dipolos permanentes se alinham ao longo do campo contribuindo com a polarização total.

Com relação a tangente de perda dielétrica, Figura 51, é evidente que todas as amostras sofrem forte dispersão em baixas frequência.

De uma forma geral a perda dielétrica aumenta com o aumento da temperatura. Também se percebe que a amostra com adição de 0,5% em massa de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> apresentou um valor de perda dielétrica inferior a 0,8 ( $8 \times 10^{-1}$ ). Esse valor já era esperado, visto que indica uma melhoria nas propriedades dielétricas ao adicionar-se pentóxido de vanádio.

Figura 54- A tangente de perda dielétrica como função da frequência para várias temperaturas para as seis amostras cerâmicas da presente proposta, (a) CBT-PURA, (b) CBT 05V, (c) CBT1V, (d) CBT 1,5V, (e) CBT 2V e (f)CBT 5V.

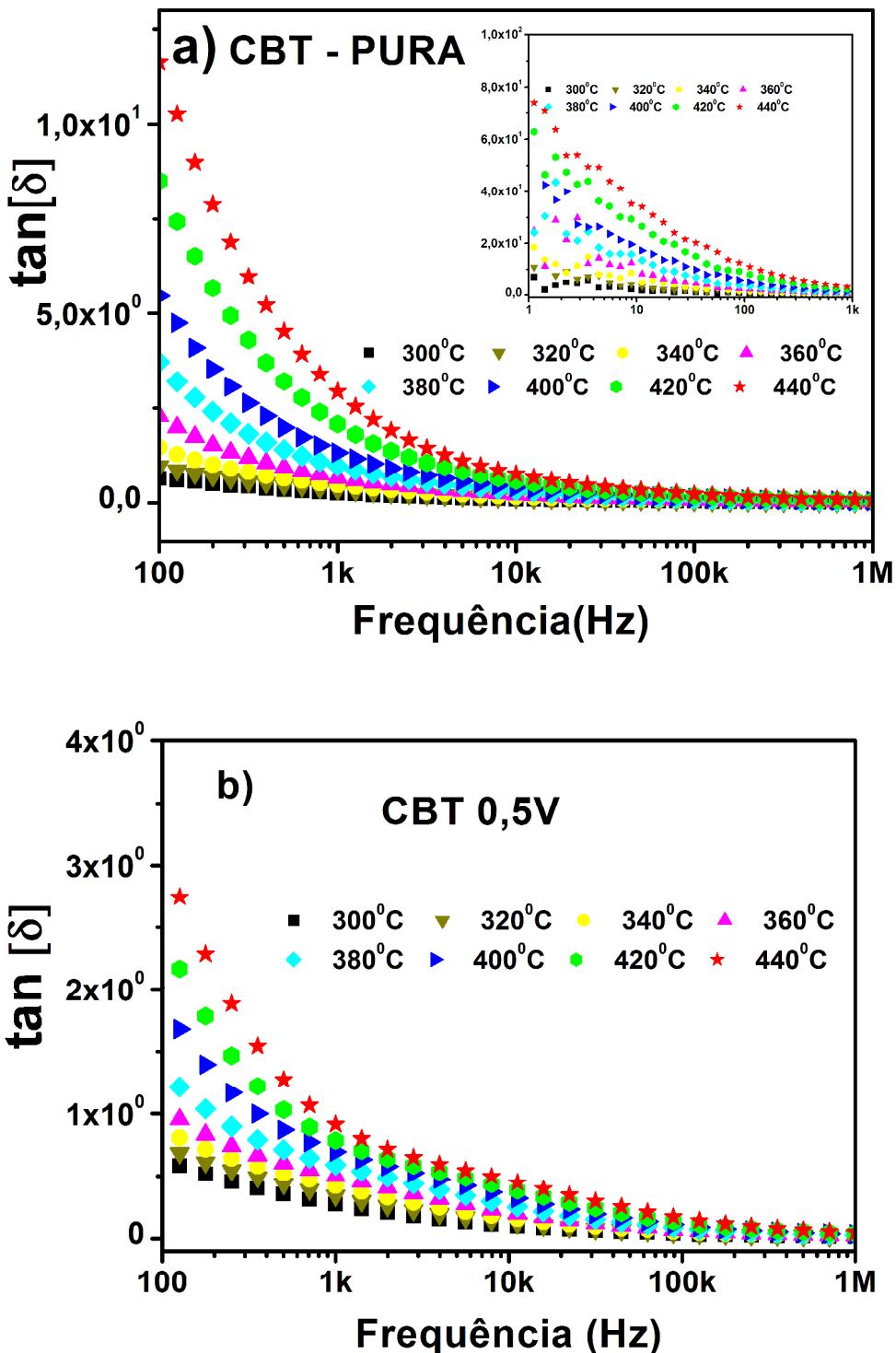
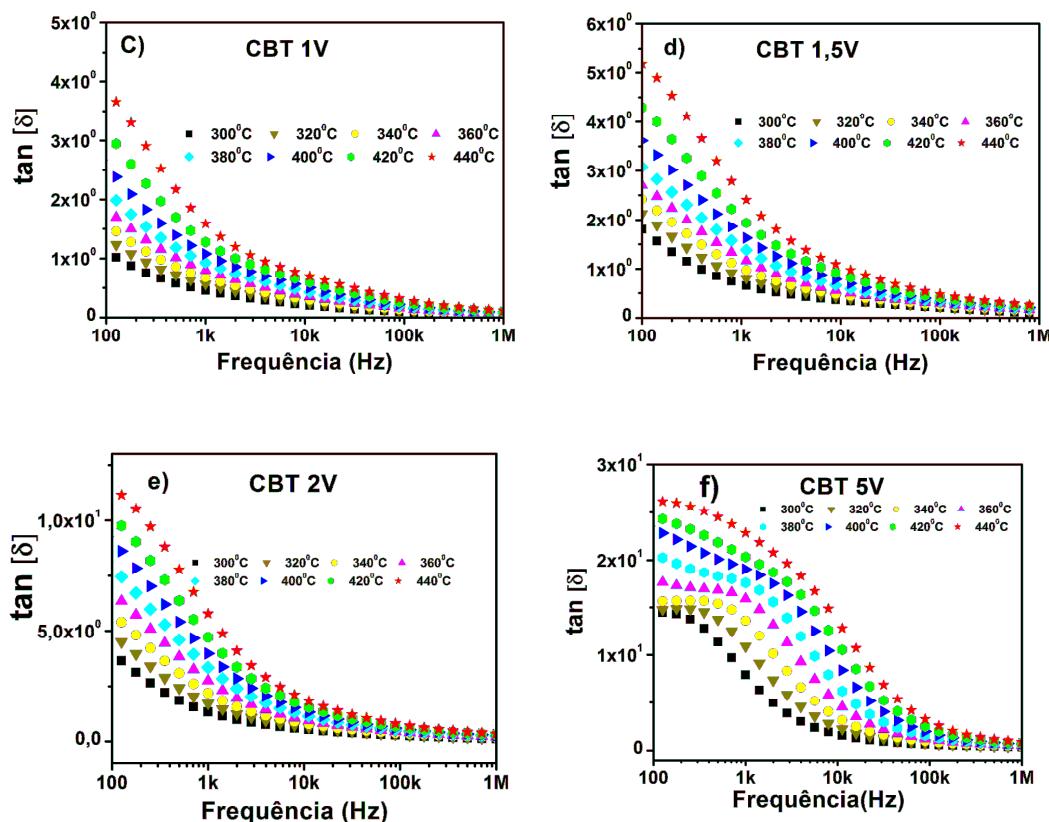


Figura 55- A tangente de perda dielétrica como função da frequência para várias temperaturas para as seis amostras cerâmicas da presente proposta, (a) CBT-PURA, (b) CBT 05V, (c) CBT1V, (d) CBT 1,5V, (e) CBT 2V e (f)CBT 5V.



Fonte: Próprio Autor

A Figura 52 apresenta a evolução da condutividade AC conforme aumentamos a frequência para uma larga faixa de temperatura. O aumento na condutividade observado, de forma geral, entre 1 kHz e 1 MHz já era esperado, pois nesta região há uma redução nos valores de impedância já discutidos através das Figuras 46 e 47.

**Figura 56-** Condutividade AC como função da frequência para várias temperaturas para as seis amostras cerâmicas da presente proposta, (a) CBT-PURA, (b) CBT 05V, (c) CBT1V, (d) CBT 1,5V, (e) CBT 2V e (f) CBT 5V.

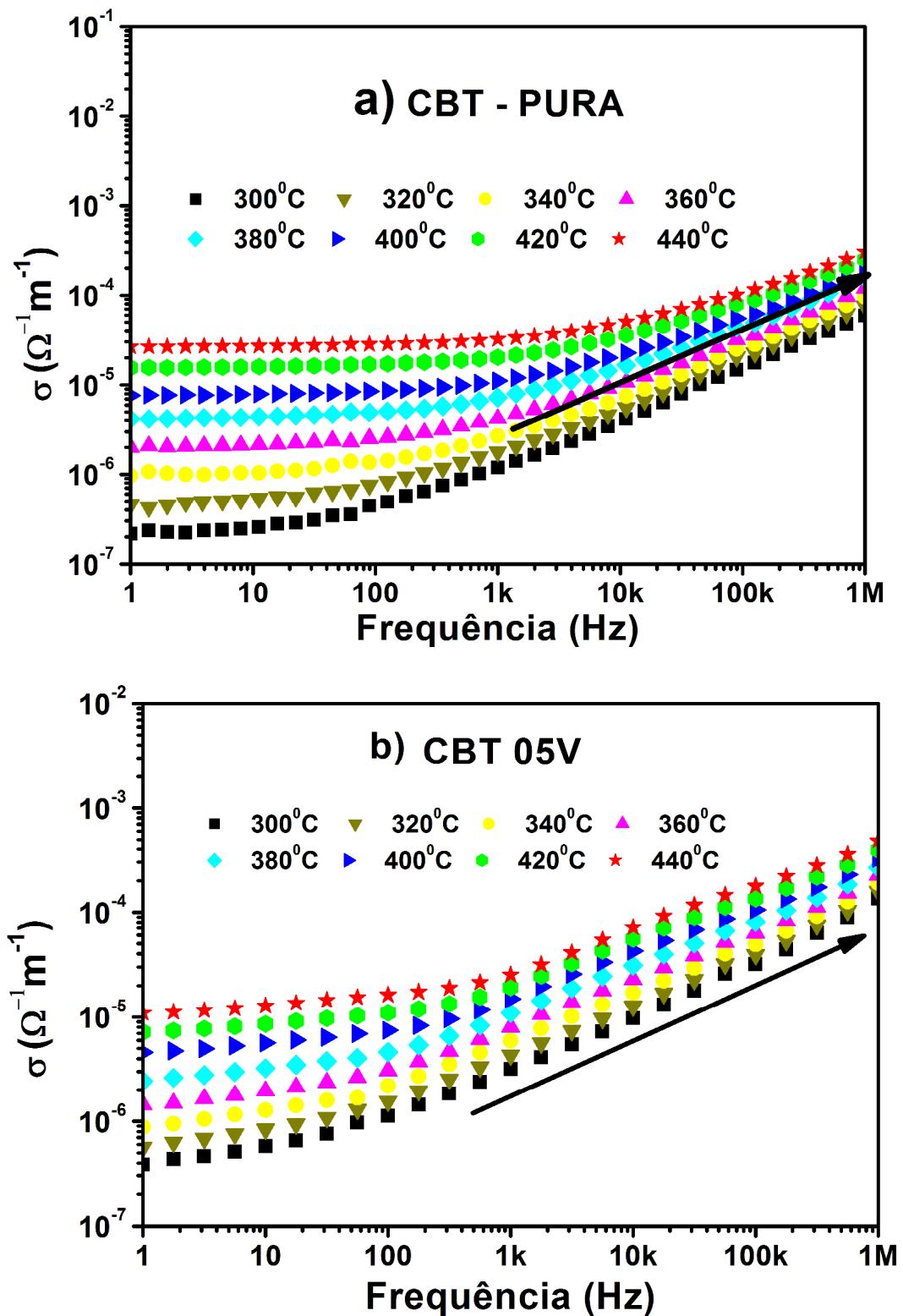
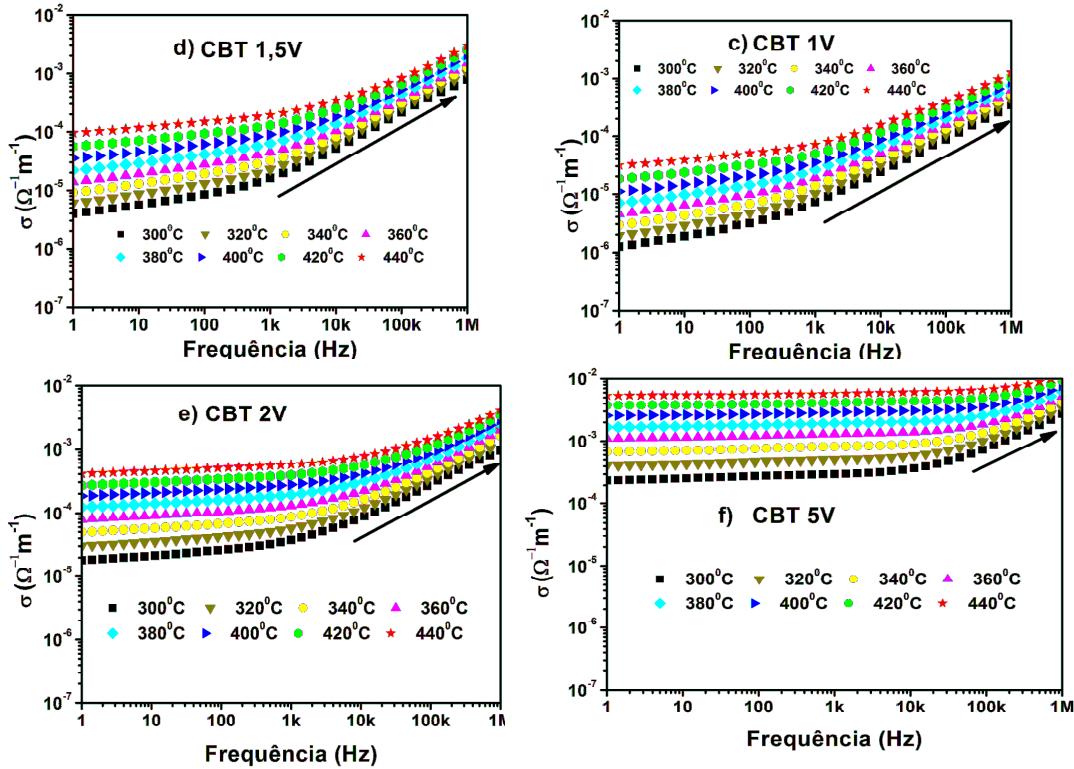


Figura 52- Condutividade AC como função da frequência para várias temperaturas para as seis amostras cerâmicas da presente proposta, (a) CBT-PURA, (b) CBT 05V, (c) CBT1V, (d) CBT 1,5V, (e) CBT 2V e (f)CBT 5V.



Fonte : próprio Autor

Analisando ainda as Figuras 52, que realmente houve uma diminuição na energia de ativação relativa ao efeito de contorno de grão, pois a condutividade em baixas frequências tem, de maneira geral, valores maiores para as amostras com adições em massa acima de 0,5% vanádio. Ocorrerá uma anomalia também nos valores de energia de ativação para o efeito de contorno de grão, pois para as temperaturas de 300<sup>0</sup>C a 440<sup>0</sup>C houve uma redução inesperada na condutividade. Como já relatado anteriormente, isto pode ser devido à influência de porosidade que leva a uma fase contínua de contorno de grão possivelmente devido a presença marcante e em maior tamanho e quantidade dos grãos da fase secundária na amostra. Portanto, pode-se dizer que a condutividade de interior de grão contribui mais para os valores de condutividade nas amostras com adição superior a 0,5% de pentóxido de vanádio.

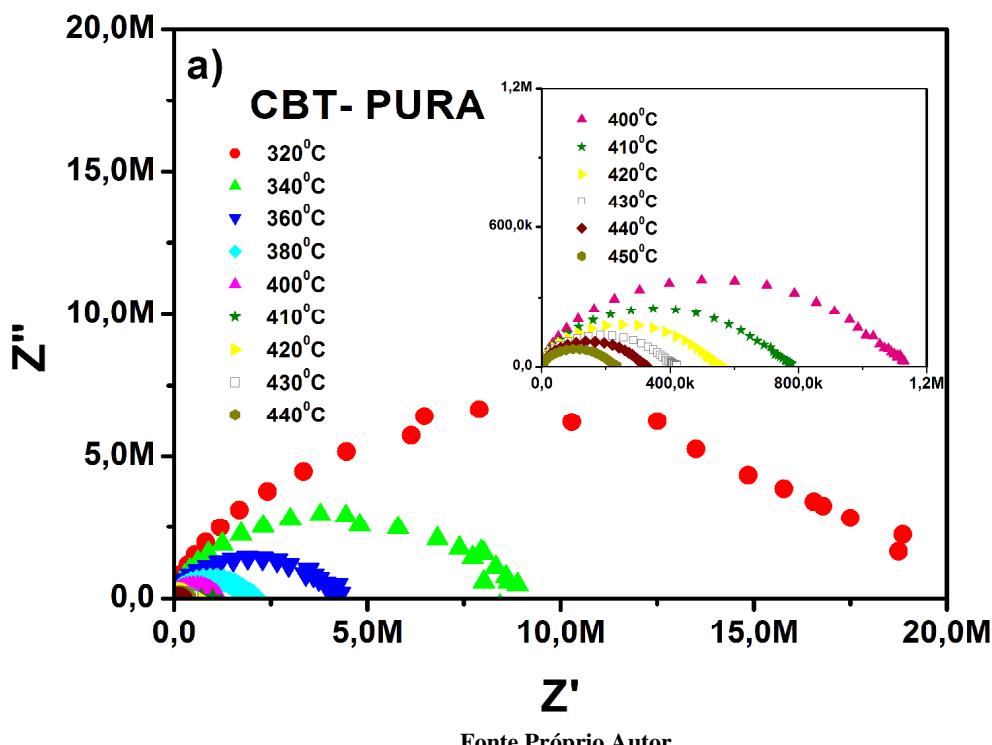
A condutividade em baixas frequência para todas as amostra sofre uma variação da ordem de 10 ( $\Omega\cdot\text{m}$ )<sup>-1</sup> quando a temperatura aumenta de 300<sup>0</sup>C , indicando uma pobre dependência da mesma com a variação da frequência, entretanto acima de

100 Hz há uma clara variação da condutividade com a frequência, característico de um processo de relaxação de dipolos. Nesta região o efeito de condutividade de interior de grão também contribui para a condutividade global das amostras.

Os processos de relaxação que ocorrem nas amostras podem ser mais bem avaliados por meio do diagrama de *Argand-Gauss*, conhecido também como diagrama de *Nyquist*. A seguir serão mostradas as Figuras com os diagramas de *Nyquist* das seis amostras estudadas. Em todos os diagramas, os primeiros arcos são os mais evidentes, isto mostra que, a influência do contorno de grão prevalece sobre o efeito de interior de grão.

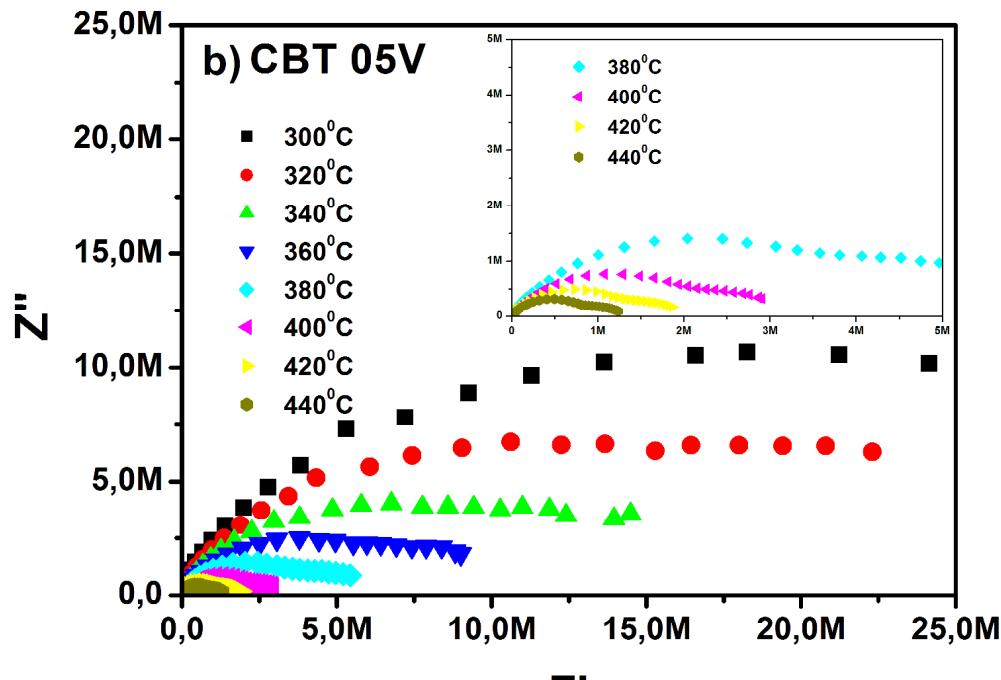
Nas Figuras 53, 54, 55, 56, 57 e 58, são mostrados os diagramas de *Argand-Gauss* das impedâncias complexas para uma gama de valores de temperatura. Podemos observar (exceto para a amostra CBT-PURA), que existem dois efeitos que atuam juntos nas propriedades de relaxação de dipolos. Há também este efeito para os outros valores de temperatura abaixo de 300°C, pois será mostrado posteriormente que este efeito de condutividade de interior de grão contribui significativamente com a condutividade global da amostra e os efeitos de relaxação de dipolos serão desprezados.

**Figura 57 – Diagrama de Nyquist para amostra CBT-PURA em várias temperaturas (320°C a 450°C).**



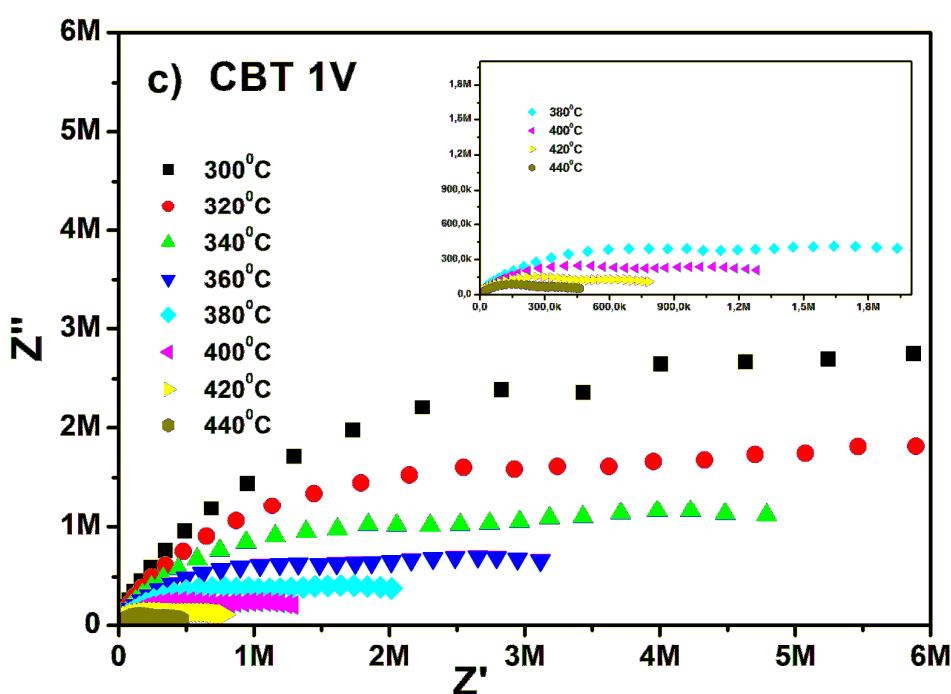
Fonte Próprio Autor

Figura 58– Diagrama de Nyquist para amostra CBT-05V em várias temperaturas ( $320^{\circ}\text{C}$  a  $440^{\circ}\text{C}$ ).



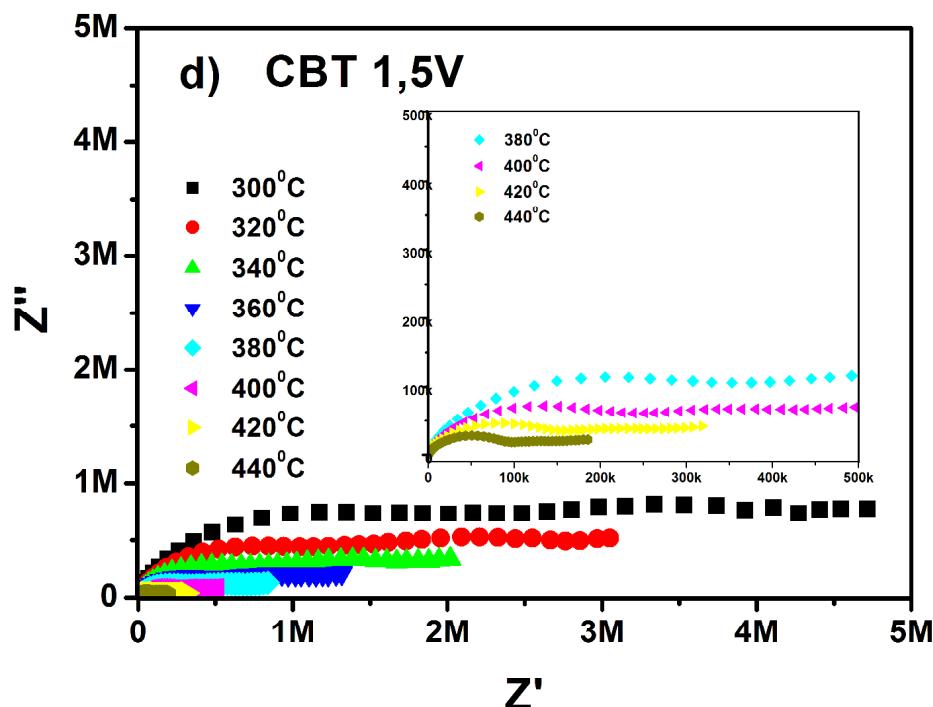
Fonte Próprio Autor

Figura 59 – Diagrama de Nyquist para amostra CBT 1V em várias temperaturas ( $300^{\circ}\text{C}$  a  $440^{\circ}\text{C}$ ).



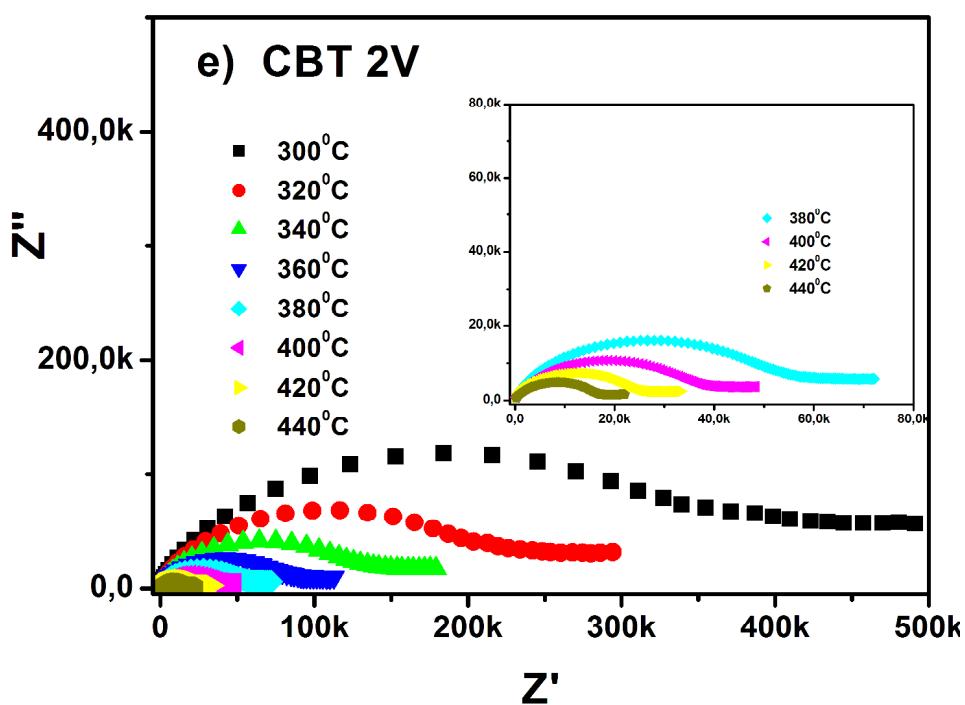
Fonte : próprio Autor

Figura 60 – Diagrama de Nyquist para amostra CBT 1,5V em várias temperaturas ( $300^{\circ}\text{C}$  a  $440^{\circ}\text{C}$ ).



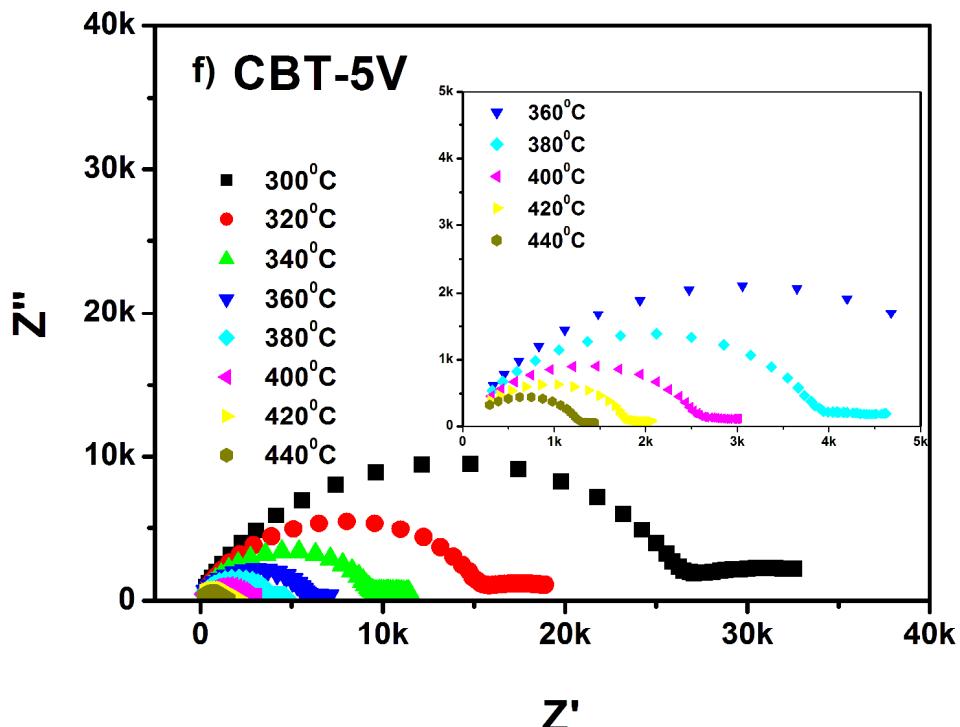
Fonte : próprio Autor

Figura 61 – Diagrama de Nyquist para amostra CBT 2V em várias temperaturas ( $300^{\circ}\text{C}$  a  $440^{\circ}\text{C}$ ).



Fonte: próprio Autor

Figura 62 – Diagrama de Nyquist para amostra CBT 5V em várias temperaturas ( $300^{\circ}\text{C}$  a  $440^{\circ}\text{C}$ ).



Fonte : próprio Autor

Para todos os diagramas de Nyquist, apresentado nas Figuras 53, 54, 55, 56, 57 e 58, é fácil concluir para todas as amostras,a) CBT-PURA, (b) CBT 05V, (c) CBT1V, (d) CBT 1,5V, (e) CBT 2V e (f)CBT 5V a parte real e imaginaria da impedância diminuem com o aumento da temperatura.

Na Figura 59 são apresentadas as energias de ativação calculadas pelo pico da freqüência através do módulo elétrico e pela condutividade DC. Verifica-se em pequenas adições de vanádio (Figura 59-b à 59-c) regiões separadas associadas ao contorno de grão e regiões chamadas de caminhos de fácil condução (MCDONALD, 1987). Pode-se observar nestas Figuras como evoluem ambas as contribuições. Percebe-se que com o aumento da adição de pentóxido de vanádio, diminuem as energias de ativação de ambas as contribuições até as amostras com 0,5%, 1% e 2% de adição em massa de  $\text{V}_2\text{O}_5$  seguido de uma redução mais acentuada para energia de ativação em temperaturas inferiores. No entanto, já nas amostras CBT2V e CBT5V, Figura 58 (d), se observa que o contorno de grão passa a contribuir mais para a condução do que os chamados caminhos de fácil condução.

Bonanos identificou na cerâmica anisotrópica  $\text{Bi}_2\text{UO}_6$  (uranato de bismuto) uma alta condutividade através do gráfico de espectro de impedância e justificou as distorções provocadas na condutividade em relação ao contorno de grão e interior grão, como sendo provocadas pela mobilidade dos oxigênio intersticial das camadas de bismuto Bi-O intercalados em estruturas de octaedros, semelhantes a estrutura estudada nesta tese (Bonanos 1989). Whittingham e Huggins determinaram a energia de ativação de outras cerâmicas - alumina sódio – condutoras, onde perceberam que a microestrutura revelava uma cerâmica com uma anisotropia ocasionada por uma morfologia de grãos alongados nos quais os íons  $\text{Na}^{+1}$  migravam ao longo de planos cristalográficos específicos.

Vale ressaltar que essa morfologia é também encontrada para todas as amostras adicionadas de óxido de vanádio. Como o aumento da adição provocou um aumento na presença deste tipo de morfologia já revelada na analise de raios-X, Raman, MEV e análise dielétrica, pode-se dizer que este comportamento de caminhos de fácil condução é o mesmo que ocorre nas amostras aqui estudadas e em baixas temperaturas.

**Figura 63** - Energia de ativação calculada pela condutividade DC e pelo modulo elétrico dando ênfase a separação dos gráficos em regiões de contorno de grão e caminho de fácil condução o (a) CBT-PURA, (b) CBT 05V, (c) CBT1V, (d) CBT 1,5V, (e) CBT 2V e (f) CBT 5V.

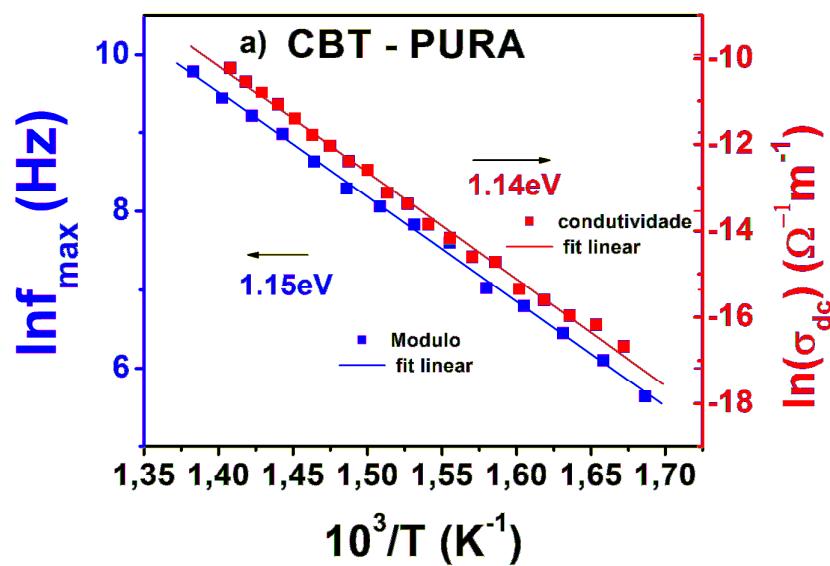
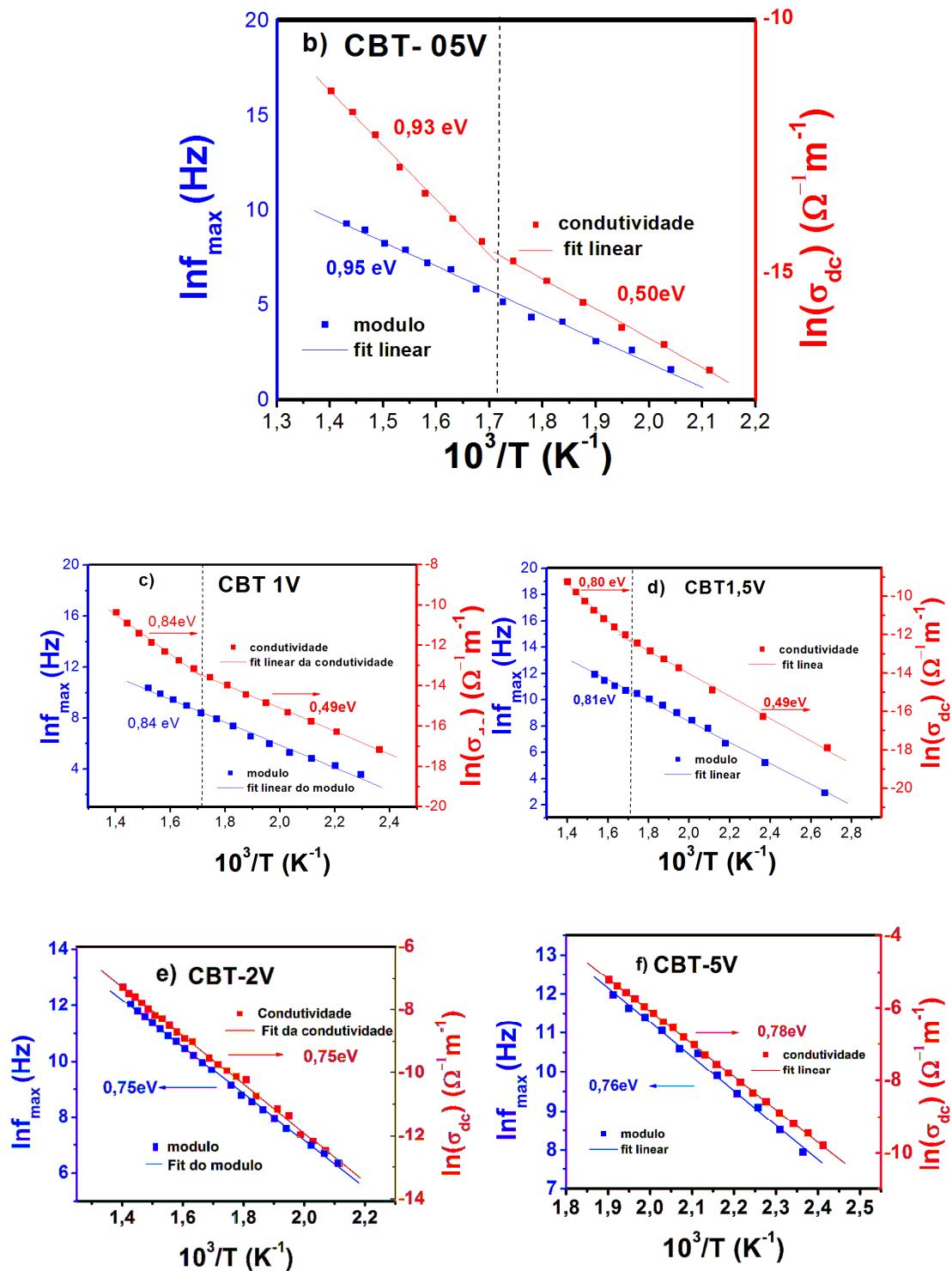


Figura 59- Energia de ativação calculada pela condutividade em 1Hz e pelo modulo elétrico dando ênfase a separação dos gráficos em regiões de contorno de grão( esquerda do tracejado) e caminho de fácil condução( a direita do tracejado) o (a) CBT-PURA, (b) CBT 05V, (c) CBT1V, (d) CBT 1,5V, (e) CBT 2V e (f)CBT 5V.



Fonte : próprio Autor

Deve ser lembrado que as energias de ativação foram determinadas para temperaturas superiores a 300°C, como também, que a energia de ativação para grão é difícil de ser determinada, pois a determinação das frequências de pico de impedância nestas regiões ficou comprometida. Entretanto a análise foi muito bem realizada por meio dos diagramas de Nyquist.

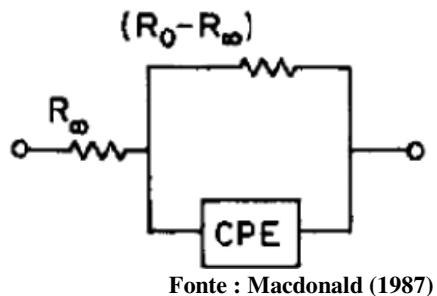
Uma possível causa para este comportamento na condução é a substituição em TiO<sub>2</sub> dos octaedros por V<sup>+4</sup> que provoca a redução parcial de V<sup>+5</sup> para V<sup>+4</sup> uma vez que este processo é induzido por um aumento da pressão parcial de oxigênio na calcinação da matriz a 800°C para obtenção da fase Bi<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Também pode ter ocorrido dos ajustes estequiométricos para formação da fase secundária no processo de sinterização com o aditivo V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a 900°C. Outro aspecto é a formação de vacâncias de oxigênio que ocorre na maioria dos materiais sintetizados pelo método de estado sólido, especificamente pó. Portanto, há várias razões para que tenha ocorrido um aumento na condução através dos chamados caminhos de fácil condução.

### **5.8.3 Simulação Dos Modelos De Relaxação Das Amostras CBT-PURA e CBT 0,5V.**

A expressão analítica que se aproxima dos valores experimentais dos espectros de impedância das amostras *CBT-PURA e CBT 0,5V* segue um análogo exato, a nível de impedância, do modelo de relaxação de Cole e Cole (1941), mas com a inclusão do fator exponencial  $\beta$  modificado por Havilaki e Negami (1967). Detalhes destes modelos já foram apresentados no capítulo sobre Modelos de Relaxação. Na figura 60 tem a representação do circuito elétrico correspondente para o arco da impedância dos ajustes simulados Onde, C<sub>0</sub>, C<sub>∞</sub> e R<sub>0</sub>, R<sub>∞</sub> são as capacitâncias e resistências do regime de baixa freqüência e alta freqüência, respectivamente. O componente CPE representa um elemento de fase constante (MCDONALD, 1987). A equação para impedância modificada por um fator exponencial  $\beta$  incluído ao modelo passou a ter a forma:

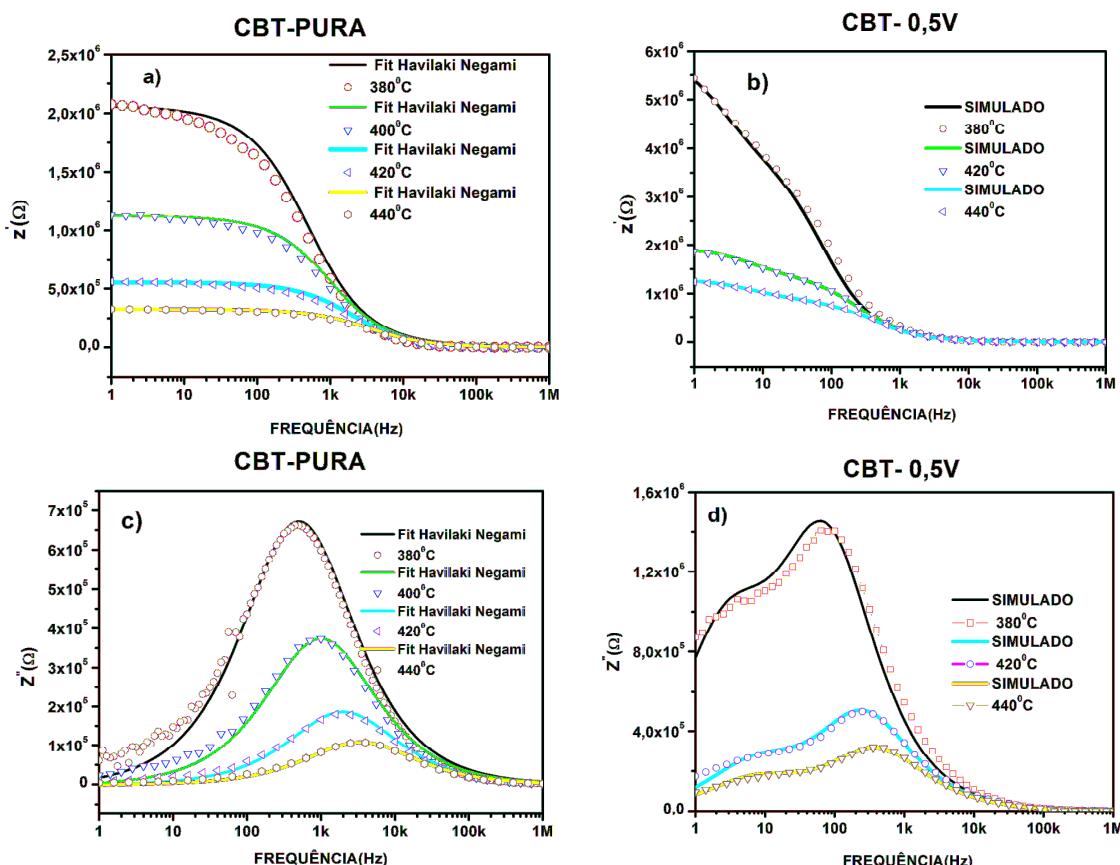
$$Z_Z = R_{\infty} + \frac{R_s - R_{\infty}}{(1 + (1/\omega\tau_0)^{1-\alpha})^{\beta}} \quad (5.1)$$

**Figura 64 - Modelo de circuito para uma representação por arcos de impedância Espectros de impedância, Z – ARC no plano complexo (McDonald-1987).**



Na Figuras 61 e 62 a seguir serão mostradas as impedâncias reais e imaginárias ajustadas ao modelo de relaxação de Cole e Cole (1941), mas com a modificação de Havilaki e Negami (1967), aqui simplesmente denominados de modelo de Havilaki e Negami (1967).

**Figura 651- Espectros de impedância experimental (dispersão) e seu respectivo ajuste teórico (curvas pontilhadas). (a) Impedância real para amostra CBT-PURA e (b) Impedância real para amostra CBT 0,5V, (c) Impedância imaginária para amostra CBT- PURA e (d) Impedância imaginária para amostra CBT 0,5V.**



Fonte : próprio Autor

A escolha das amostras CBT-PURA e CBT 0,5V foi feita levando-se em consideração as propriedades extremas, em termos de impedância, que elas apresentaram. Na Figura 62 são apresentados os diagramas de *Nyquist* das impedâncias para as amostras CBT-PURA e CBT 0,5V.

De maneira geral percebe-se que os diagramas de *Nyquist* das impedâncias para as amostras CBT-PURA e CBT 0,5V se ajustam bem ao modelo representado pela equação (5.1). Todos os valores de  $\alpha$  obtidos estão abaixo de 0,27 e todos os valores de  $\beta$  estão acima de 0,95. Isto é um indício de que os centros de curvatura da curva de ajuste dada pela equação (5.1) estão abaixo mais próximos ao eixo da impedância real, quanto aos valores de  $\beta$ , eles indicam que as curvas apresentam certa simetria em relação ao pico de ressonância da impedância imaginária. Portanto pode-se concluir que as amostras apresentam um comportamento equivalente ao modelo de relaxação de Havilaki e Negami (1967), mas que se aproxima bem do modelo de relaxação de Cole e Cole (1961).

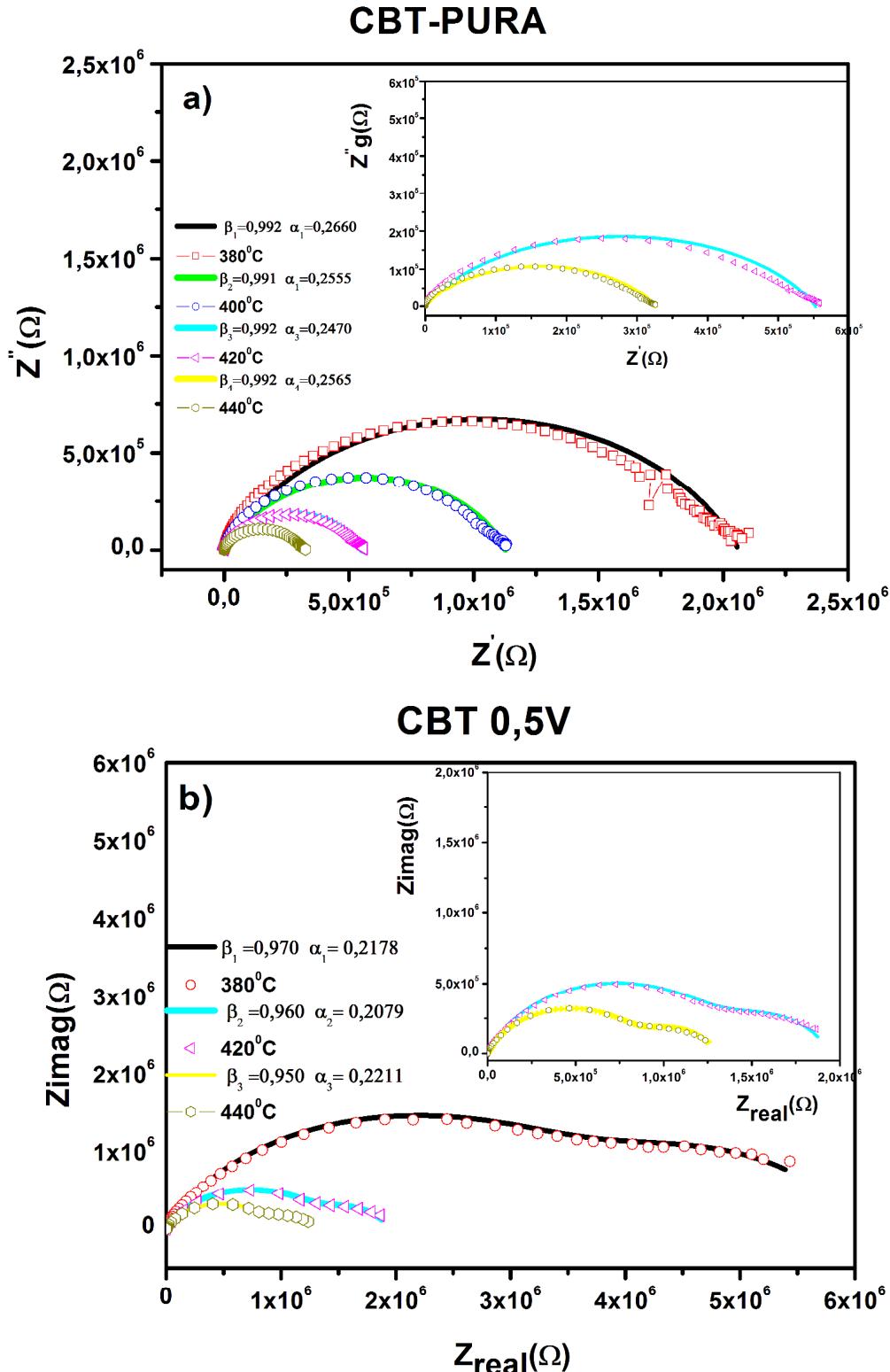
As impedâncias imaginárias da amostra CBT 0,5V (Figura 61 (d)) não foram bem ajustadas, principalmente em altas frequência. Este fato é reflexo da dificuldade de identificar a ressonância de interior de grão, onde os picos estão geralmente localizados acima de 1 MHz. Já com respeito à região de baixas frequência a dispersão foi devido a não uniformidade dos eletrodos de prata em suas propriedades físicas.

Quanto à mudança nas propriedades de relaxação, verifica-se para as duas amostras que os parâmetros  $\alpha$  e  $\beta$  variam quando se faz uma comparação entre as curvas delimitadas por três faixas de temperatura. Em baixas temperaturas, abaixo de 280°C, os  $\alpha$  diminuem e os  $\beta$  aumentam, indicando que as curvas tendem a se afastar de um perfeito modelo Cole e Cole (1961) enquanto varia a temperatura. Em temperaturas médias (entre 300°C e 380°C), de maneira geral, os  $\alpha$  diminuem e os  $\beta$  aumentam, também se percebe a formação de um processo sutil de relaxação, talvez devido ao aumento na resistência de eletrodo.

Na região denominada de altas temperaturas (acima de 400°C), vê-se que para amostra CBT 0,5V, Figura 62 (b) surge um novo processo de relaxação devido a um possível aumento na condutividade de eletrodo, observado nas curvas como um retorno a regiões de baixa impedância conforme a frequência diminui. Já com relação à amostra CBT-PURA, Figura 62 (a), o comportamento é inverso, ou seja, os betas

aumentam e os alfas diminuem conforme aumenta a temperatura. Também se verifica uma sutil relaxação também relacionada às propriedades de eletrodo.

Figura 66 – Diagrama de Nyquist das impedâncias para as amostras (a) CBT- PURA e (b) CBT 0,5V.



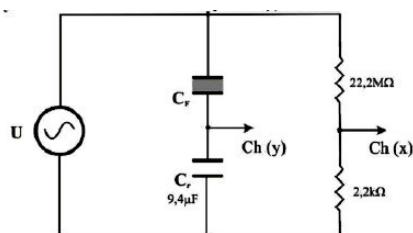
Fonte : Próprio Autor

## 5.9 Histerese Elétrica

Os procedimentos para medidas de histerese são equivalentes aos apresentados por Guarany (2009), de onde foram retirados e são aqui detalhados. Para medidas ferroelétricas, cada amostra cerâmica de CBT passou inicialmente por um processo de polimento até atingir uma espessura  $250\mu\text{m}$ . Em seguida, cada uma delas, foi tratada termicamente a  $600\text{ K}$  por 30 min para eliminar tensões mecânicas induzidas pelo processo de polimento. Por fim, foram depositados eletrodos de ouro nas superfícies da cerâmica utilizando um *sputtering d.c.* da *Boc Edwards* modelo *Scancoatsix*, o tempo de *sputtering* foi de 5 minutos em cada lado da cerâmica obtendo assim um capacitor de placas planas e paralelas.

Um circuito *Sawyer-Tower* modificado como ilustra a Figura 63 foi usado de modo que um capacitor de referência ( $\text{Cr}$ ) ligado em série com a amostra ( $\text{CF}$ ) tem uma capacidade uma ordem de grandeza superior de maneira a fazer com que a maior parte do sinal passe pela amostra sob teste. Os resistores em série formam um divisor de tensão para reduzir a amplitude do sinal de prova para valores adequados ao limite de leitura do osciloscópio.

**Figura 67 - Circuito Sawyer-Tower utilizado para gerar ciclos de Histerese Ferroelétrica**



Fonte : Guarany,2009

A medida de tensão no circuito foi realizada utilizando um osciloscópio digital *Agilent* modelo 54622A, conectando os canais x e y do equipamento nos pontos indicados na Figura 61, o sinal medido no osciloscópio foi registrado por um computador. Como fonte de excitação (U) foi utilizada um gerador de funções *Agilent* 33220A. O sinal do gerador foi amplificado por um amplificador de alta tensão *Trek 610E*, antes de ser ligado ao circuito. O sinal aplicado a amostra foi um sinal senoidal com frequência de 10 Hz e um campo elétrico com amplitude máxima de  $\pm 40\text{kV/cm}$ . A amostra foi imersa em óleo de rícino para evitar faíscas, devido à alta tensão, a

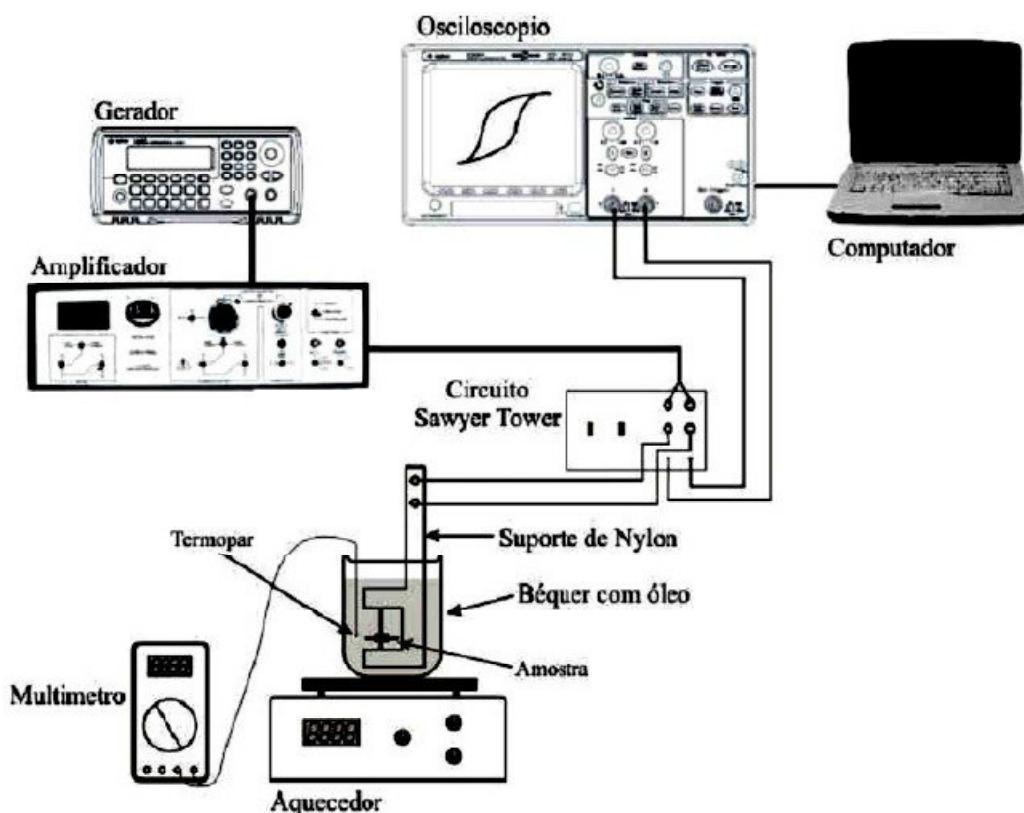
temperatura foi monitorada por um termopar acoplado a um multímetro. Com base no circuito da Figura 63 a polarização e o campo elétrico podem ser escrito como;

$$P = \frac{C_r U_y}{A} \quad (5.2)$$

$$E = \frac{10^3 \cdot U_x}{d} \quad (5.3)$$

Onde;  $U_x$  e  $U_y$  são as tensões medidas nos respectivos canais do osciloscópio,  $d$  é a espessura da amostra e  $A$  é a área da mesma. A Figura 64 ilustra esquematicamente a montagem utilizada para caracterização ferroelétrica; as curvas de histerese (polarização versus campo elétrico) foram registradas em temperatura ambiente (cerca 294 K).

**Figura 68- Diagrama esquemático do sistema para Caracterização ferroelétrica**



Fonte : Guarany,2009

Neste tópico apresentaremos e discutiremos os resultados obtidos nas curvas de histerese elétrica para as cerâmicas da série CBT desenvolvidas neste trabalho. As curvas de histerese representadas pelas Figuras 65 apresentam laços de histerese bastante estreitos, com baixos valores de campos coercivos e polarização remanescente.

Este efeito possivelmente provocado pela adição de vanádio, que como consequência, provocou um aumento do tamanho de grão, conforme visualizado no MEV, acarretando uma leve diminuição dos domínios elétricos, possibilitando a diminuição da polarização. Outro comportamento a se destacar, refere aos íons de tamanho diferentes provocados pela adição do vanádio  $V^{+5}$ , que cria uma desordem composicional, atribuídos à dipolos-defeitos criando uma orientação aleatória dos domínios resultantes.

Na figura 65 observa que com adição de vanádio ate a concentração de 2%(CBT 2V), as características ferroelétricas diminuem (histerese mais fina) e superiores a este valor , que é 5 e 10 % (CBT 5V e CBT10V) onde a fase secundária  $Bi_2Ti_2O_7$  ,e mais evidente, conforme os DRX, as características ferroelétricas melhoram , ficando próxima do valor da amostra pura

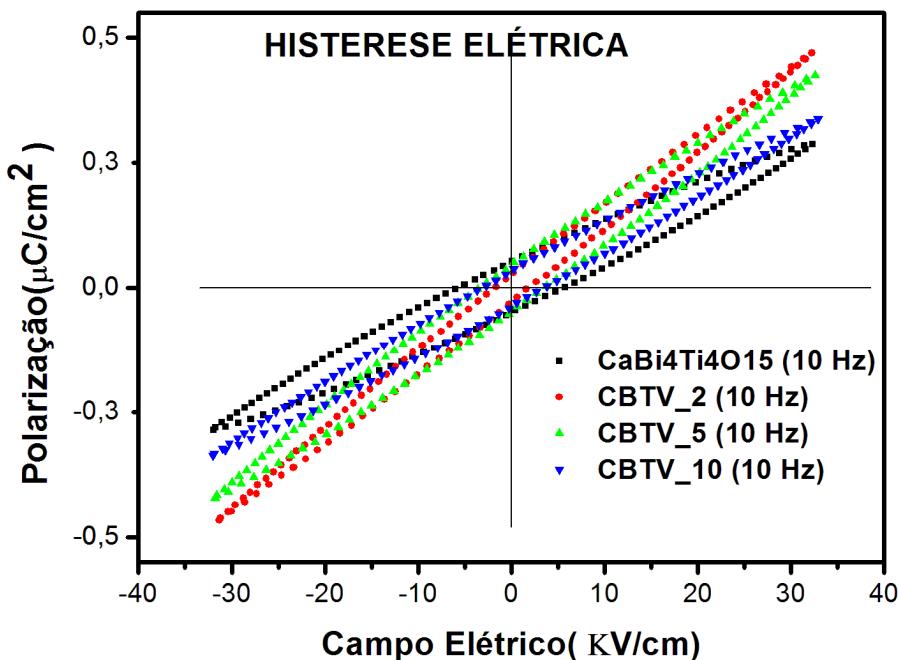
Na Figura 65 representamos o gráfico da curva de histerese elétrica (curva P-E) da amostra CBT. Os valores da polarização remanescente (Pr) e do campo coercitivo (Ec) para essa amostra foram de  $0,527\mu C/cm^2$ e  $5,78\text{ kV/cm}$ , respectivamente.. Os valores da polarização remanescente (Pr) e do campo coercitivo (Ec) para essa amostra foram de  $0,1115\mu C/cm^2$ e  $0,43203\text{ kV/cm}$ , respectivamente. Os valores da polarização remanescente e do campo coercitivo diminuem com a adição de  $V_2O_5$ , conforme verificado nas Figuras e evidenciado na tabela 14.

**Tabela 14 – Valores de polarização remanescente (Pr) e campo coercivo(Ec) para as amostras da série CBT.**

mostra	Pr ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	Ec (KV/cm)
CBT	0,527	5,780
CBT2V	0,516	3,350
CBT5V	0,194	1,073
CBT10V	0,112	0,432

Fonte : próprio Autor

**Figura 69 - Curvas de histerese das amostras adicionadas em massa de  $\text{V}_2\text{O}_5$  na matriz cerâmica CaBi4Ti4O15 sinterizada a  $900^\circ\text{C}$**



Fonte : próprio Autor

## 5.10 Análise De Microondas.

Confirmada a obtenção do composto  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ , decidiu-se realizar um estudo das propriedades dielétricas na região de microondas para o material obtido. A caracterização dielétrica na região de micro-ondas foi realizada utilizando a metodologia de Hakki-Coleman. Assim para empregá-la foram utilizadas amostras cerâmicas no formato cilíndrico sinterizada à  $900^\circ \text{C}$ ,  $1000^\circ \text{C}$  e  $1100^\circ \text{C}$ , tendo o cuidado de verificar se a relação de raio e altura de aproximadamente 1:1 era mantida. Esta relação é importante, pois propicia uma melhor visualização do modo  $\text{TE}_{011}$ .

As medidas obtidas nas duas temperaturas testadas são apresentadas na Tabela 15, junto com o valor descrito na literatura para critério de comparação.

**Tabela 15-. Valores das propriedades dielétricas obtidas para a cerâmica  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ .**

Temperatura ( $^\circ\text{C}$ )	Raio (mm)	Altura (mm)	Permissividade ( $\epsilon$ )	$\tan [\delta]$
900	7,91	7,93	50,60	$2,16 \times 10^{-2}$
1000	6,52	6,83	138,22	$2,15 \times 10^{-2}$
1100	6,53	6,32	158,39	$1,50 \times 10^{-3}$

Fonte : próprio Autor

De acordo com a tabela 15 podemos avaliar mudanças nas propriedades dielétricas de uma matriz cerâmica aumentando-se o tempo ou a temperatura de sinterização. Percebe-se que assim é possível ter um aumento significativo da densidade o que refletem em melhores propriedades dielétricas em microondas, baixas perdas principalmente. Fato confirmado pela maior densidade da matriz sinterizada a  $1100^\circ\text{C}$  em comparação com a matriz sinterizada a  $900^\circ\text{C}$ , contribuindo com uma perda da ordem de  $10^{-3}$ , uma ordem de grandeza inferior ao da matriz com menor temperatura de sinterização.

### 5.10.1 Adição De Pentóxido De Vanádio

Foi realizado um estudo das propriedades dielétricas na região de microondas sobre os materiais adicionados com V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, a fim de observar o comportamento dessas propriedades com a adição de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. A caracterização dielétrica foi realizada utilizando a metodologia de Hakki-Coleman, sendo que as medidas foram realizadas nos materiais possuindo a forma de cilindros cerâmicos e tendo o cuidado de verificar se a relação entre raio e altura era de aproximadamente 1:1. Os resultados obtidos para as amostras adicionadas com V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> são apresentados na Tabela 16 abaixo:

**Tabela 16- Valores das propriedades dielétricas obtidas para amostras adicionadas com vanadio.**

Amostra	Raio (mm)	Altura (mm)	Permissividade ( $\epsilon$ )	Tan[ $\delta$ ]
CBT900	7,91	7,93	50,60	$1,6 \times 10^{-2}$
CBT05V	6,82	6,55	130,56	$1,2 \times 10^{-2}$
CBT1V	6,61	6,74	140,35	$1,6 \times 10^{-2}$
CBT1,5V	6,61	6,65	131,66	$1,8 \times 10^{-2}$
CBT2V	6,57	6,91	121,46	$1,3 \times 10^{-2}$

**Fonte : próprio Autor**

Na Tabela 16 é observada que, com a adição de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, sobre a matriz cerâmica CBT houve um aumento no valor da tangente de perda do material. Sendo que para as concentrações mais altas seria esperado que o valor da tangente crescesse ainda mais, já que o valor de tangente de perda do V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é bem mais alto do que a fase CBT e pelo fato de que a quantidade em mol de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sofre um grande aumento.

Os resultados obtidos reforçam a suspeita de que o V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> presente deve ter sido consumido ao reagir com a fase CBT, formando uma nova substância, já então confirmados nos difratogramas de Espectroscopia Raman e Espectroscopia de Impedância.

O aumento no valor da tangente de perda é inicialmente indesejável, pois esse valor é relacionado a energia dissipada pela cerâmica, quando um campo elétrico é aplicado sobre esta. Logo, para a grande maioria das aplicações é interessante que os materiais cerâmicos apresentem baixos valores de tangente de perda (Sebastian, M. T,2008)

Observando a tabela 15, é possível notar que há um incremento no valor da permissividade dielétrica quando se compara a amostra de CBT pura e as amostras adicionadas com vanádio.

Esse resultado mostra que a adição apresenta comportamento mais complexo e que não corresponde a uma composição simples das permissividades dielétrica apresentadas para o V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e CBT. Pode-se concluir que a adição apresenta comportamento que foge da linearidade, logo, esse fato ajuda a reforçar a possibilidade de reação. Já que para explicar os valores obtidos seria necessária a formação de uma fase com valor de permissividade relativamente maior do que a do V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Um resultado importante a se destacar em relação às amostras adicionadas de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e sinterizada a 900<sup>0</sup>C (baixas temperaturas), é que se reproduziu um mesmo comportamento das permissividades das amostras puras sinterizada a 1100<sup>0</sup>C (altas temperaturas).

### 5.10.2 Coeficiente De Temperatura Da Frequênciа Ressonante

O coeficiente de temperatura da frequência ressonante é uma medida de fundamental importância para se projetar um circuito de microondas, pois este mede a estabilidade termica do material, que é um fator fundamental para uma antena. O valor do  $\tau_f$  foi medido de acordo com o esquema representativo exposto na tabela 17.

**Tabela 17- Valores de  $\tau_f$  obtidos para as amostras com e sem adição de  $V_2O_5$ .**

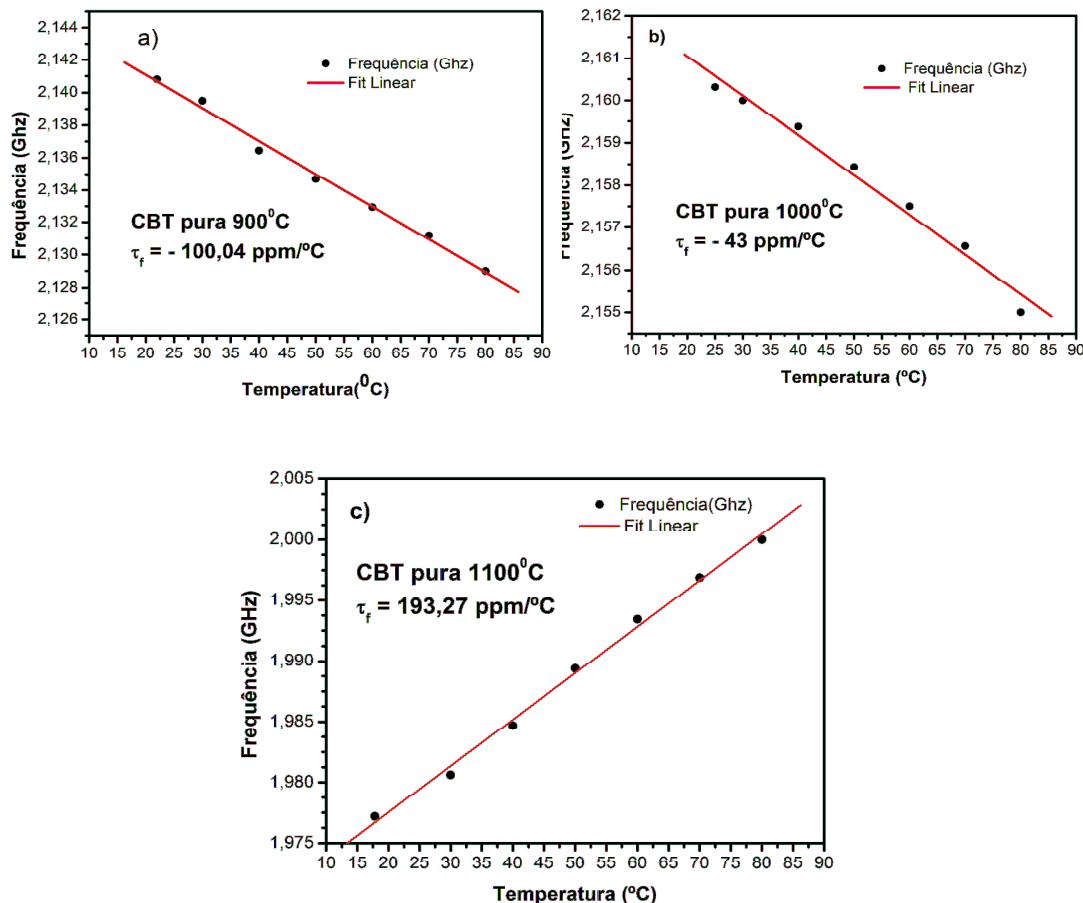
<b>Amostra</b>	<b><math>\tau_f</math>(ppm/<math>^{\circ}</math>C)</b>	<b>Permissividade</b>
<b>CBT900</b>	-100,4	50,60
<b>CBT1000</b>	-43,35	138,244
<b>CBT1100</b>	193,37	158,139
<b>CBT0,5V</b>	117,18	130,561
<b>CBT1V</b>	97,27	140,352
<b>CBT1,5V</b>	49,94	131,662
<b>CBT 1,8V</b>	-3,93	120,42
<b>CBT2,0V</b>	-26,43	121,46

Fonte : próprio Autor

Observando as medidas desse coeficiente verifica-se que para as amostras CBT-pura temos um  $\tau_f$  de -10.4, -43.35 e 193.37 ppm/ $^{\circ}$ C, para as amostras adicionadas temos CBT0,5V um valor de  $\tau_f$  de 117,18 ppm/ $^{\circ}$ C e para amostra CBT2V temos um  $\tau_f$  de -26,43 . Dessa forma existem valores de  $\tau_f$ , tanto para amostra pura como as amostras adicionadas, valores onde poderemos chegar a valor de  $\tau_f= 0$ .

Observando o comportamento das medidas do  $\tau_f$  através das Figuras 66 dos ajustes lineares das amostras puras e adicionadas.

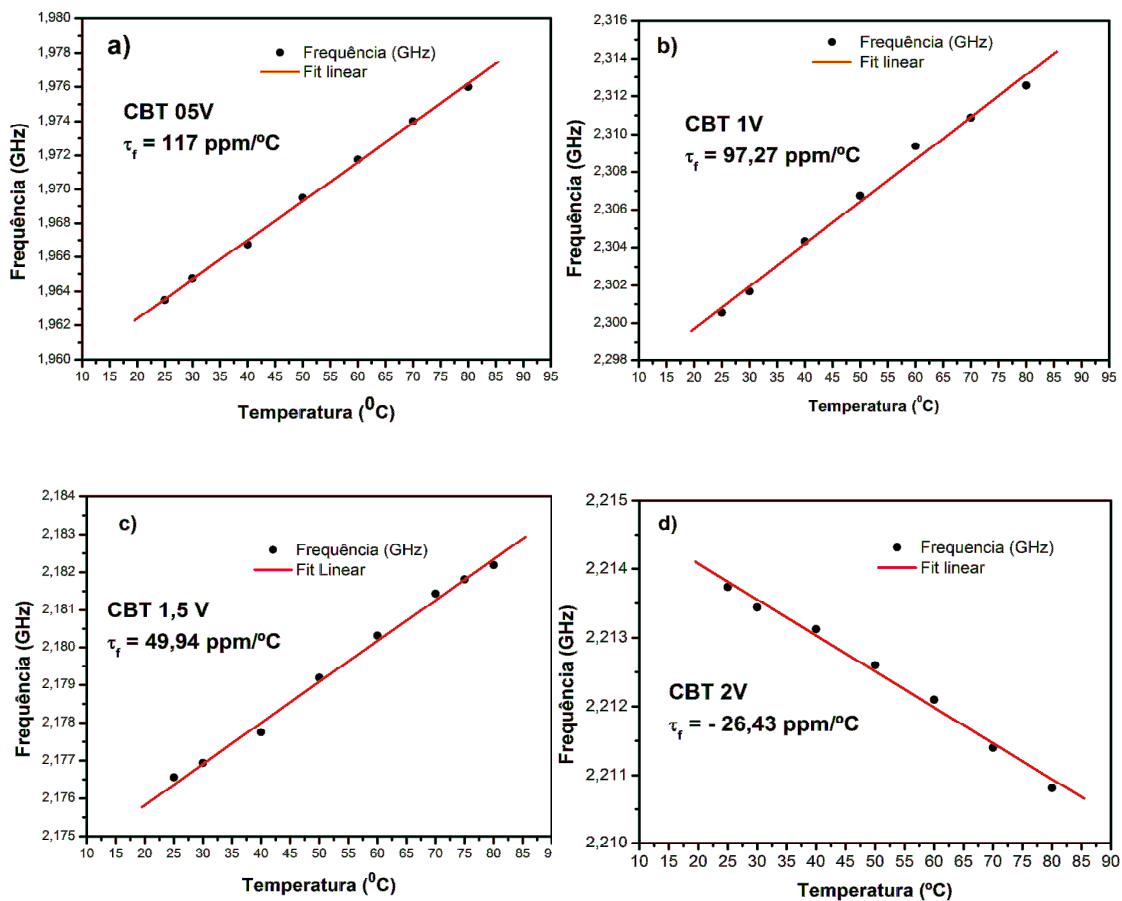
Figura 706 - Ajuste linear do coeficiente de temperatura ressonante( $\tau_f$ ) da cerâmica  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ sinterizadas a; a)  $900^{\circ}\text{C}$ , b)  $1000^{\circ}\text{C}$  e c)  $1100^{\circ}\text{C}$ .



Fonte : próprio Autor

Verificamos que através dos gráficos dos ajustes existe uma mudança de comportamento do  $\tau_f$  das amostras somente pelo efeito da temperatura conforme dados obtidos no difratograma onde não surgiu nenhuma alteração de fase na estrutura devido ao acréscimo de temperatura. A justificativa desta alteração do coeficiente da temperatura ressonante é devida a diminuição dos poros e consequente aumento da densificação do material acarretado pelo aumento de grão, conforme visualizado na Micrografia Eletrônica de Varredura (MEV). Referente às amostras adicionadas, obtemos mudanças de comportamento do coeficiente Ressonante conforme ilustrado nos gráficos representados na Figura 67 abaixo;

Figura 71 - Ajuste linear do coeficiente de temperatura ressonante ( $\tau_f$ ) da cerâmica  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  Adicionadas de : a) 05%, b) 1%, c)1,5% e d) 2% de  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

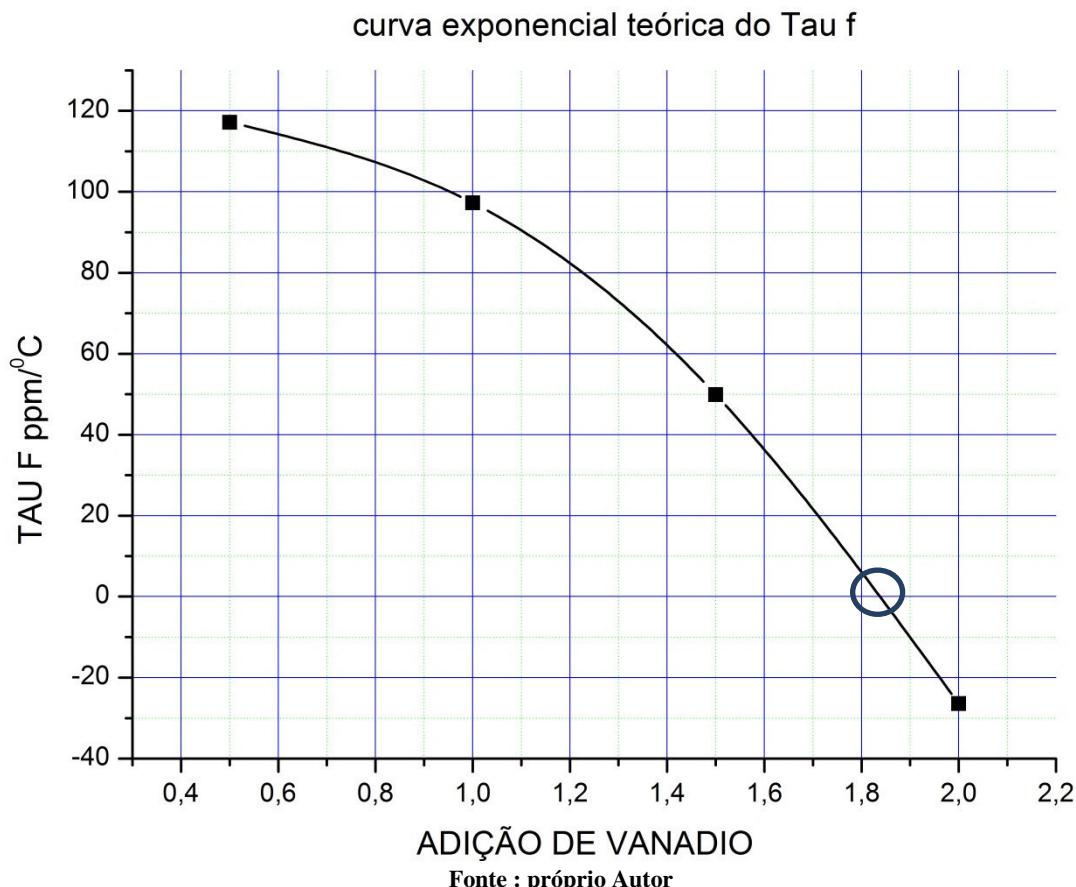


Fonte : próprio Autor

Observamos através dos gráficos das amostras adicionadas mudanças de comportamento do coeficiente ressonante de temperatura devido a possível reação ocorrida devido a adição de  $\text{V}_2\text{O}_5$  formando uma fase secundária  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  já identificada nos parâmetros de raios X. É relatado na literatura que a fase secundária  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  tem coeficiente de temperatura ressonante ( $\tau_f$ ) negativo, que justifica a mudança de positivo para negativo junto aos fatores relacionados a densificação.

Observando os valores dos  $\tau_f$  representados nos gráficos anterior especula-se que uma adição que poderia fazer com que a amostra teria um valor de  $\tau_f$  próximo de zero seria entre 0,2% e 1,8 % de massa de  $\text{V}_2\text{O}_5$ , sendo mais próximo de 1,8% observado na curva teórica Figura 68.

Figura 72 - Curva exponencial teórica do efeito da adição de vanádio em relação ao  $\tau_f$  na matriz cerâmica CBT.



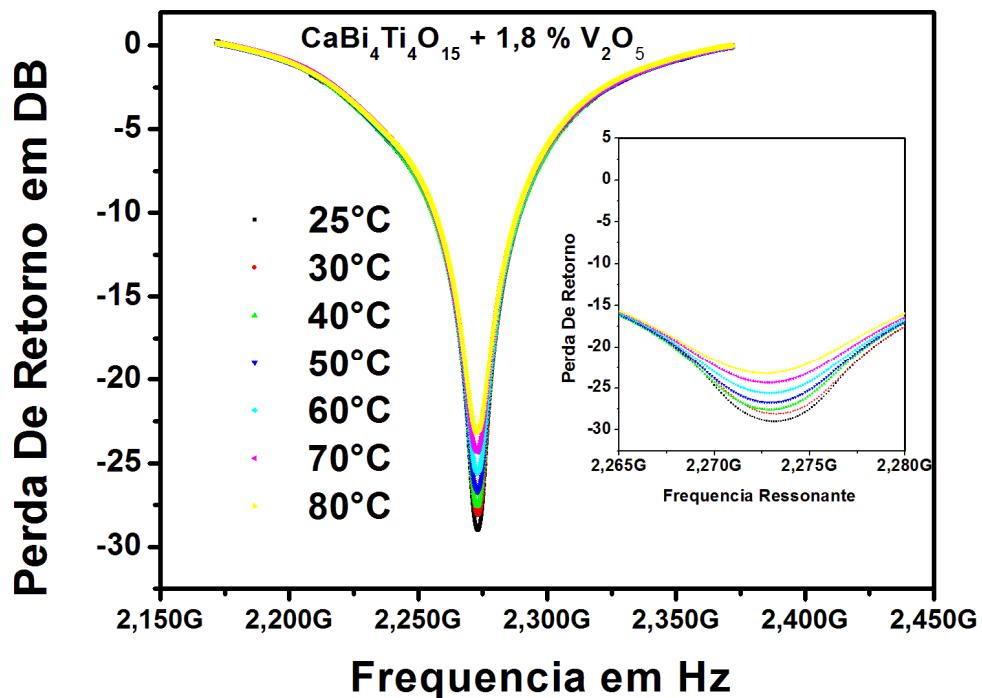
Através da curva teórica fabricou-se amostras de 1,8% de massa de  $V_2O_5$  na matriz cerâmica  $CaBi_4Ti_4O_{15}$  com o objetivo de verificar a estabilidade térmica em relação a freqüência ressonante. As Figuras 69 e a figura 70 representam a perda de retorno como os respectivos gráficos dos *ajustes* das frequências ressonantes em função da temperatura medida em DB.

Verifica-se experimentalmente que com 1,8% de massa de  $V_2O_5$  apresentou um valor de  $\tau_f = -3,92 \text{ ppm/}^{\circ}\text{C}$ , que em termos de tolerância ( $\tau_f < 10$ ) apresenta um  $\tau_f$  próximo de zero correspondendo exatamente com o valor predito na curva teórica.

Este resultado é de extrema importância, pois assegura a confiabilidade do componente mesmo com variação extrema de temperatura.

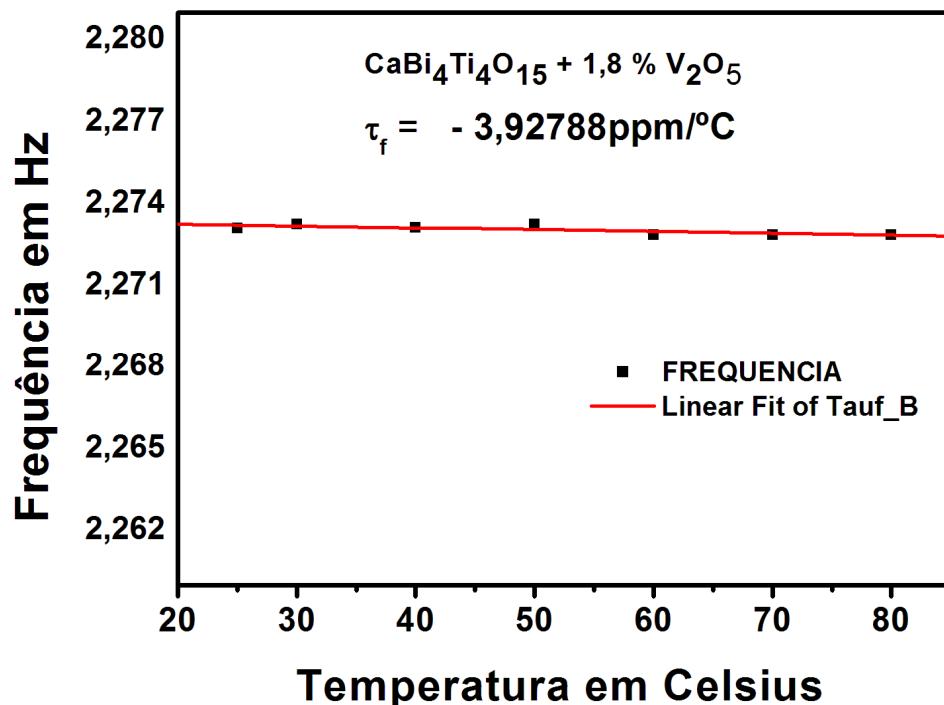
A banda S, onde engloba freqüências de 2,0GHz a 4,0GHz, que é utilizada em alguns satélites de comunicação, é uma das possíveis aplicações deste material.

Figura 73 - Perda de Retorno (experimental) para a amostra de 1,8% de massa  $V_2O_5$  da cerâmica  $CaBi_4Ti_4O_{15}$ , sinterizada a  $900^0C$ .



Fonte: próprio autor

Figura 74 - Ajuste linear do coeficiente de temperatura ressonante( $\tau_f$ ) da cerâmica  $CaBi_4Ti_4O_{15}$  Adicionada de 1,8% de massa  $V_2O_5$  sinterizadas a  $900^0C$ .



Fonte: próprio autor

## 5.11 Simulação Com HFSS

A caracterização das amostras adicionadas em microondas leva em conta diversos parâmetros característicos das antenas, em especial das antenas ressoadoras dielétricas, dentre eles a perda de retorno ( $S_{11}$ ), a impedância de entrada (parcelas real e imaginária), carta de Smith, diagramas de ganho, VSWR, coeficiente de reflexão, eficiência de radiação, além do coeficiente de variação da frequência de ressonância com a temperatura ( $\tau_f$ ). Com o objetivo de validar os resultados experimentais foram realizadas simulações numéricas utilizando-se o software *HFSS® (Ansoft's High Frequency Structure Simulautor)*, tendo como parâmetros de entrada as dimensões dos ressoadores, sua permissividade, tangente de perda, e *gaps* (*espacos*) de ar medidos na configuração de antena ressoadora dielétrica.

O motivo de alimentar-se o modelo do HFSS com valores iniciais de *gap-lateral* –  $e_1$  e *gap-inferior* –  $e_2$  de forma a ajustar-se as impedâncias experimentais aos valores simulados. Assim considerando que na simulação a DRA – modelada encontra-se em uma condição ideal, pode-se dizer que o melhor ajuste, dado pelos valores finais de permissividade, tangente de perda e *gap's*– simulados, norteam os valores numéricos obtidos, como reatância média, perda de retorno (relacionado ao coeficiente de reflexão) abaixo de -10 dB e largura de banda de impedância que relacionam aos parâmetros de campo distante por meio da eficiência total de radiação. A análise destes dados é de grande importância na etapa de simulação com o HFSS. A Tabela 18 apresenta todos os valores de frequência de ressonância permissividade, tangente de perdas dielétricas e os *gap* laterais.

A Tabela 19 apresenta os valores experimentais e simulados via *HFSS®* dos parâmetros: frequência de ressonância ( $f_{HEM118}$ ), perda de retorno ( $S_{11}$ ), resistência na frequência de ressonância, além da largura de banda percentual ( $BW \%$ ) a -10 dB.

**Tabela 18- Parâmetros experimentais do material:**  $f_{HEM11\delta}$  (frequência de ressonância no pico ),  $\epsilon_r$  (permissividade elétrica),  $\tan[\delta_e]$  (tangente de perdas elétricas),  $gap$  laterais e dimensões das amostras simuladas.

DRA	$f_{HEM11\delta}$ (GHz)	$\epsilon_r$	$\tan[\delta_e]$	$e_1(\mu m)$	$e_2(\mu m)$	$a$ (mm)	$L$ (mm)
<b>CBT-900</b>	2,5040	53,152	$2,7 \times 10^{-2}$	30,6	37,01	7,914	7,935
<b>CBT-05V</b>	2,0680	130,58	$1,3 \times 10^{-2}$	51,0	27	6,668	6,744
<b>CBT-1V</b>	2,0160	140,662	$1,65 \times 10^{-2}$	27,0	27	6,608	6,744
<b>CBT-2V</b>	2,1940	121,21	$1,9 \times 10^{-2}$	44,39	38,45	6,44	6,340
<b>CBT-1100</b>	1,8494	158,11	$1,5 \times 10^{-3}$	39,0	16,10	6,32	6,504

Fonte :próprio Autor

**Tabela 19 – Parâmetros de antena, experimentais e simulados:** frequência de ressonância ( $f_r$ ), perda de retorno ( $S_{11}$ ), resistência na frequência de ressonância, além da largura de banda percentual ( $BW$  %).

DRA	$f_{HEM11\delta}$ (GHz)			$S_{11}$ (dB)			$Resistência$ ( $\Omega$ ) $f_{HEM11\delta}$			$BW$ (%)	
	EXP	SIM	$E_r$ (%)	EXP	SIM	$E_r$ (%)	EXP	SIM	$E_r$ (%)	EXP	SIM
<b>CBT-900</b>	2,504	2,504	0,00	-42,08	-45,10	-7,18	51,672	50,234	2,78	2,036	2,835
<b>CBT-05V</b>	2,068	2,0680	0,00	-42,22	-39,30	6,92	51,853	52,024	-0,33	1,024	1,160
<b>CBT-1V</b>	2,058	2,0160	2,04	-39,23	38,33	2,29	54,673	53,441	2,25	1,00	1,28
<b>CBT-2V</b>	2,193	2,1940	-0,05	-43,67	-40,89	6,37	50,752	52,102	-2,66	1,829	1,549
<b>CBT-1100</b>	1,894	1,894	0,00	-41,19	-40,10	2,65	53,227	53,095	0,25	0,811	0,844

Fonte: próprio Autor

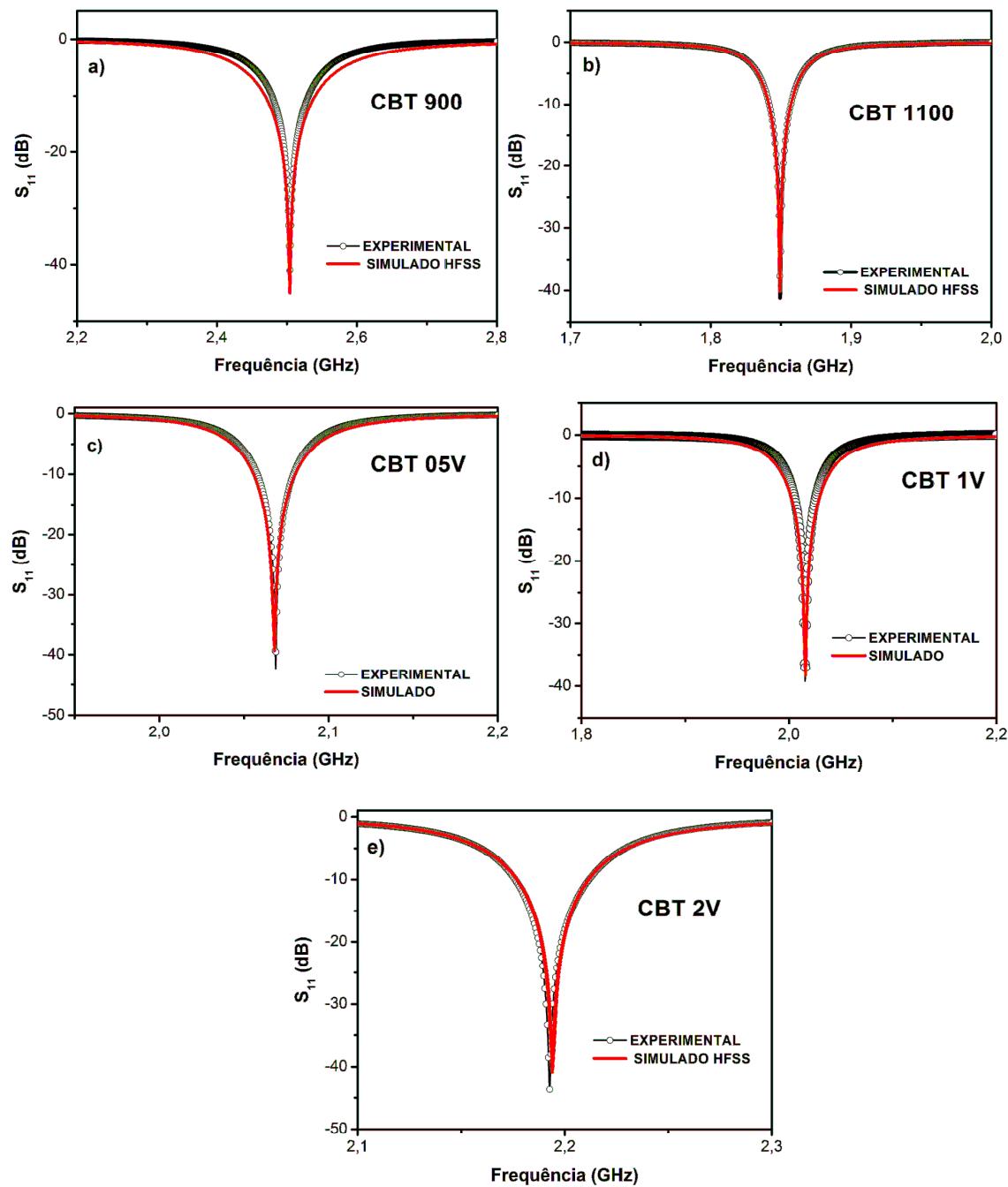
A amostra CBT pura 900 entrou em ressonância em 2,504 GHz (experimental e simulado) tendo o mesmo comportamento da amostra CBT 05V que ressoou em 2,068 GHz (experimentalmente e simulado) e amostra CBT-Pura 11000 ressoou em 1,894 GHz razão esta dos valores de permissividade bem maior do que a de CBT 900 ( $\epsilon_r = 158,11$ ) e contra partida com valores de tangente de perda bem menor. A perda de retorno (S11) indica uma perda, em dB, em virtude do descasamento da impedância de entrada de um componente (CHANG, 2000). Portanto, se a perda é baixa, mais potência está sendo recebida na entrada da antena. O mínimo valor de S11 indica a frequência de um determinado modo ressonante, porém as amostras CBT 900, CBT 05V e CBT 2V apresentaram, relativamente, um elevado erro entre o experimental e o simulado (7,18 %, 6,92 % e -6,37%, respectivamente). As demais amostras apresentaram erro abaixo de 3,00%.

A largura de banda relacionada diminui para amostras com valores cada vez maiores de permissividade, ou seja, a largura de banda diminui (~2,0%), correspondente à amostra CBT- 900, para menos de (~1%), correspondente à amostra CBT 05V. Redução da largura de banda já era esperada, pois se sabe que conforme aumenta a permissividade de um material diminui sua largura de banda.

A Figura 71 ilustra as curvas de perda de retorno, simuladas e experimentais, das amostras CBT 900, CBT 05V, CBT 1V, CBT 2V e CBT 1100. Nestas Figuras observa-se que todas as amostras irradiaram com perda de retorno abaixo de -10dB, o que é um indicativo da utilização das mesmas para fins comerciais e tecnológicos (PETOSA, A,2007).

O fato em questão é que a perda dielétrica influencia sobremaneira as características de radiação das amostras quando operam como antenas DRA – cilíndricas. Também já se sabe que uma melhor densificação das amostras causada pela adição de um fundente, no caso o vanádio, contribui com o aumento da permissividade e redução da perda dielétrica. No caso em questão, a adição de vanádio permitiu avaliar as influências dos percentuais de adição na largura de banda abaixo de -10 dB, na intensidade da reflexão vista na perda de retorno e na frequência de ressonância.

Figura 75 – Ilustração das curvas de perda de retorno, simuladas e experimentais, das amostras: a) CBT 900, b) CBT 1100, c) CBT 05V, d) CBT 1V e e) CBT 2V.



Fonte : Próprio Autor

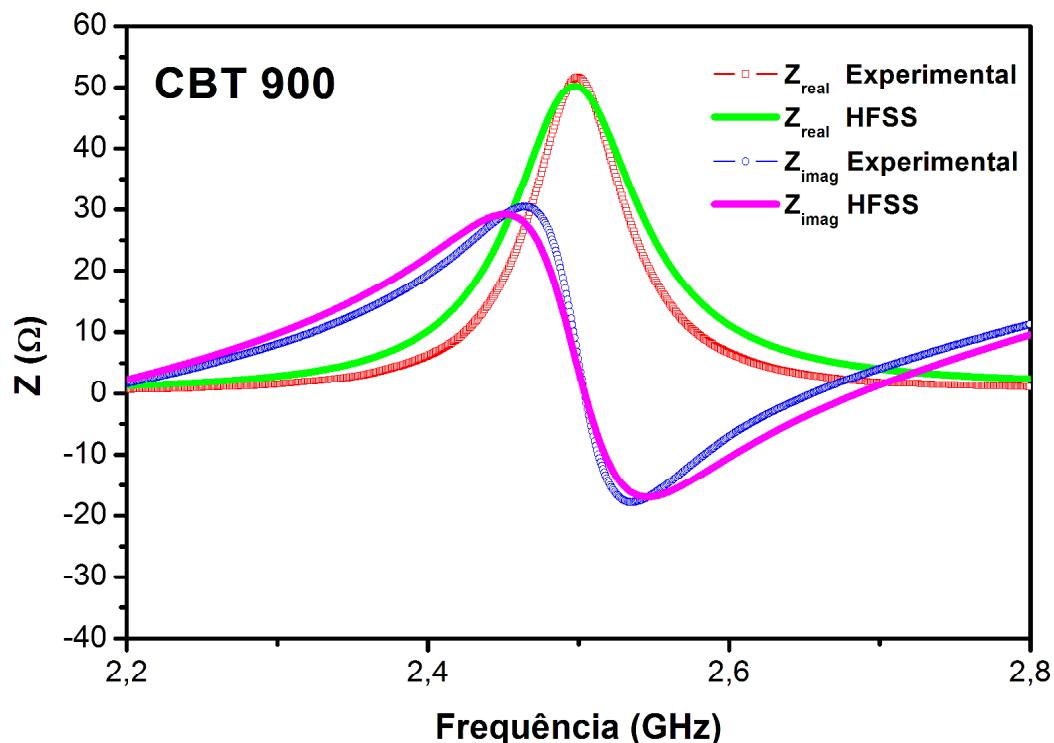
Observa-se na Tabela 19 que os erros entre os valores experimentais e simulados para as perdas de retorno abaixo de -10 dB estão intimamente ligados as perdas dielétricas que são maiores para amostras com maiores adições de pentóxido de vanádio. Por várias outras razões e pelos valores de erros apresentados nas perdas de retorno, mesmo superior à amostra CBT 900, CBT 05V, as amostra CBT 1V e

CBT1100, são muito bem comportadas na frequência e apresentam altos valores de perda de retorno abaixo de -10 dB

Novamente constata-se que os valores experimentais estão muito bem ajustados aos valores simulados pelo HFSS, tanto na intensidade quanto na frequência. Isso indica que as amostras operando como antenas monopólo DRA – cilíndricas no modo transmissão, estão mais emitindo o sinal eletromagnético do que refletindo de volta a potência para linha de transmissão.

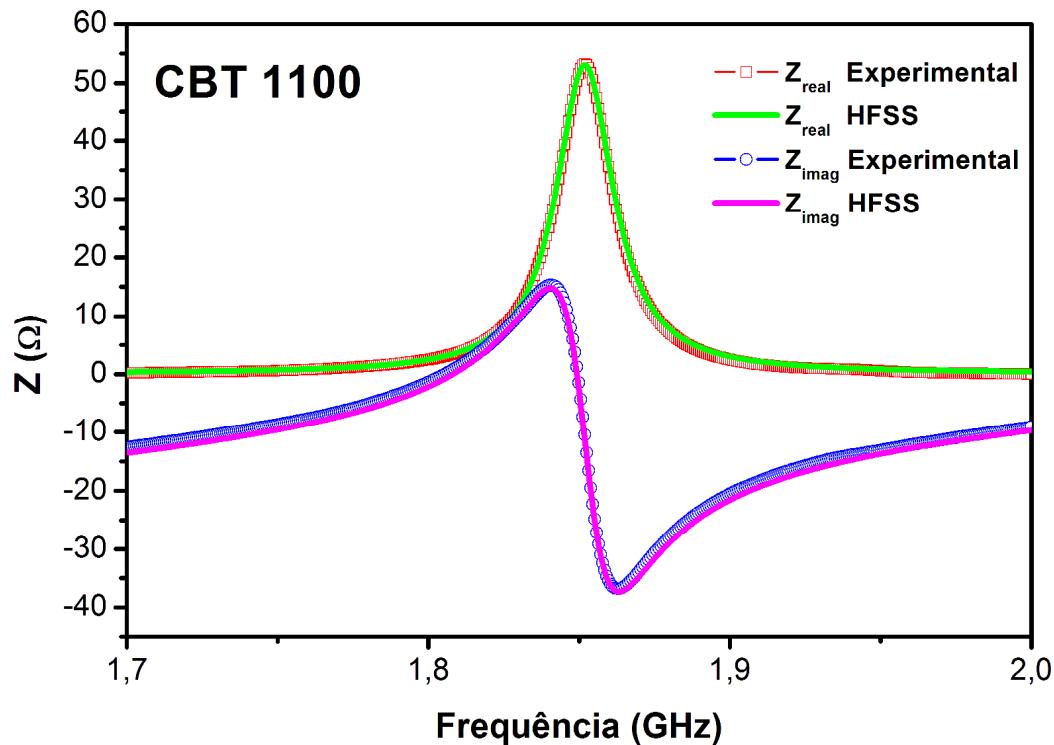
Nas Figuras 72, 73, 74, 75 e 76 observamos o comportamento das impedâncias: real e imaginária, a partir dos dados experimentais e confrontamos com a simulação computacional realizada com o software *HFSS®*. O máximo valor da impedância real pode ser observado na Tabela 19, bem como o valor da impedância real na frequência de ressonância, que apresenta valor de ~ 50 Ω.

**Figura 76- Impedâncias real e imaginária, experimental versus simulado (amostra CBT900).**



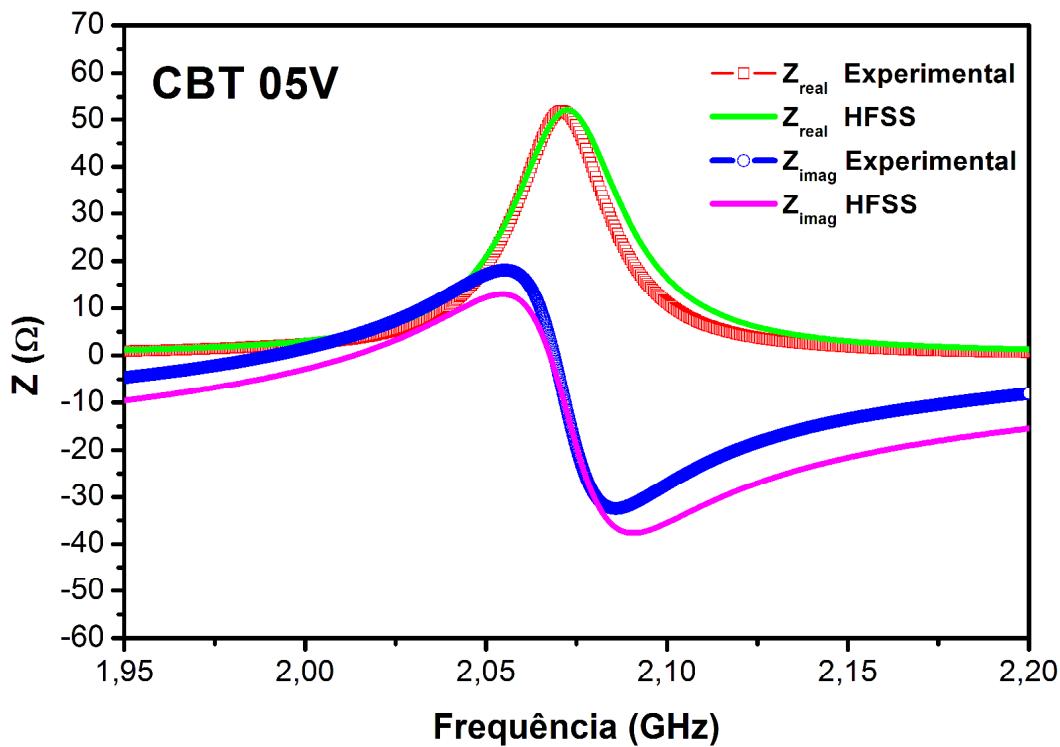
Fonte : próprio Autor

Figura 77- Impedâncias real e imaginária, experimental *versus* simulado (amostra CBT1100).



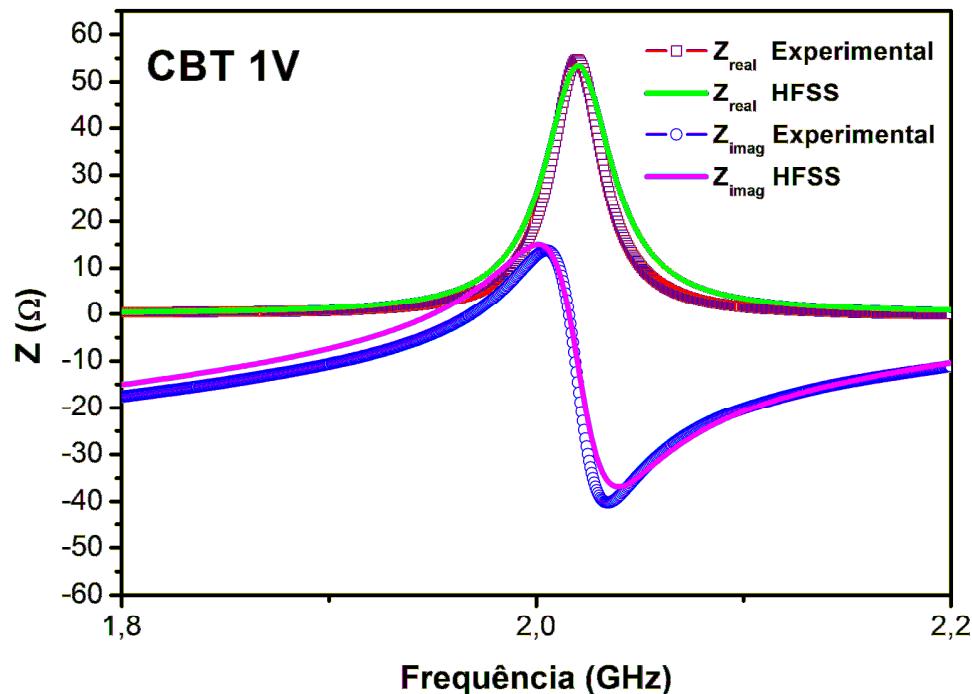
Fonte : Próprio Autor

Figura 78 - Impedâncias real e imaginária, experimental *versus* simulado (amostra CBT05V).



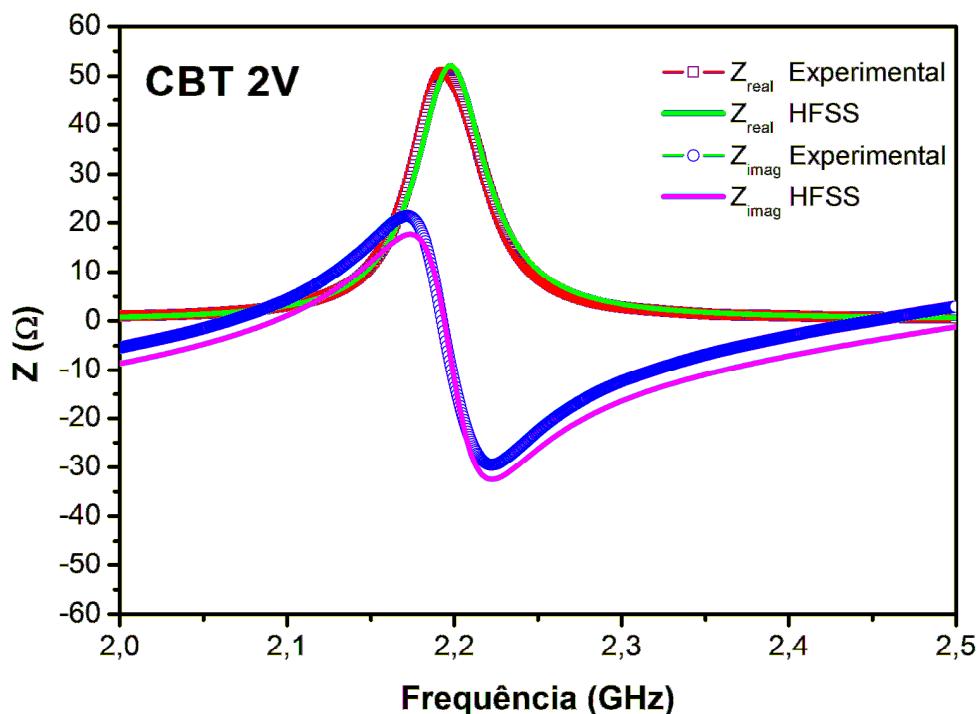
Fonte : Próprio Autor

Figura 79- Impedâncias real e imaginária, experimental *versus* simulado (amostra CBT 1V).



Fonte : Próprio autor

Figura 80 - Impedâncias real e imaginária, experimental *versus* simulado (amostra CBT 2V).



Fonte : próprio Autor

Para todas as amostras, tanto os resultados experimentais como aqueles simulados apresentaram boa concordância, o que sinaliza para o fato de que a simulação foi efetiva e correspondeu coerentemente com as medidas experimentais. A resistência de entrada experimental de todas as amostras ficou próxima da resistência característica da linha ( $50 \Omega$ ), sendo que a amostra CBT1100 apresentou a menor diferença entre o experimental e o simulado. A reatância de entrada também apresentou bons resultados, com a ocorrência de sutis diferenças entre o experimental e o simulado; idealmente, deseja-se uma reatância nula ou o mais próximo de zero possível, na frequência de ressonância. A proximidade dos resultados de impedância, experimentais e simulados, com a impedância característica da linha indica a boa qualidade do casamento observada.

É perceptível que conforme varia a permissividade das amostras, que tem proporção direta com o percentual de adição de pentóxido de vanádio, diminuem a impedância de ressonância e antiressonância. No entanto, em módulo, a antiressonância é maior que a ressonância, isso significa que para amostra com adições cada vez maiores de  $V_2O_5$  a resposta em microondas é mais capacitiva que resistiva ou indutiva. Desta forma, o valor médio de reatância entre a ressonância e antiressonância também diminui. Este comportamento indica que maiores adições de  $V_2O_5$  provocaram uma mudança nas propriedades dielétricas de tal maneira que as amostra mais capacitivas tem maiores adições de  $V_2O_5$ . Este fator está associado também a porosidade, pois com a adição houve uma densificação como realmente ocorreu com a amostra pura sinterizada em temperatura maior.

A Tabela 20 apresenta o resultado experimental e o simulado via *HFSS®* dos parâmetros de cada amostra, referentes ao casamento de impedância com a linha de transmissão, dentre os quais a impedância de entrada - composta da parcela real ( $Z$ ) e imaginária ( $X$ ), além do VSWR, do módulo do coeficiente de reflexão  $|Γ|$ , do ângulo de reflexão (em radianos) e da eficiência de reflexão (%).

A Tabela 21 apresenta os resultados simulados via *HFSS®* do ganho e diretividade das antenas, da eficiência de radiação e das potências radiadas e incidentes. Verifica-se entre todas as amostras ganho relativamente pequeno e baixas eficiências.

Vê-se que a adição de vanádio entre zero e dois por cento favoreceu um aumento linear da permissividade, ou seja, a permissividade aumenta para maiores

adições que fornecem melhores valores de densidade e com mais baixa temperatura de sinterização, ou seja, 900°C, por outro lado a adição manteve a perda dielétrica na ordem de  $10^{-2}$ , mas ocorreu um leve aumento com a adição, o que não compromete tanto as propriedades de antena, a não ser o ganho que depende da eficiência de condução e dielétrica, estritamente relacionada à perda dielétrica. Quando a perda aumenta com a adição de vanádio a diretividade aumenta.

**Tabela 20-** Parâmetros de antena, experimentais e simulados: composta da parcela real (Z) e imaginária (X), além do VSWR, do módulo do coeficiente de reflexão  $|\Gamma|$ , do ângulo de reflexão (em radianos) e da eficiência de reflexão (%).

<b>DRA</b>	<b>R (Ω)</b>		<b>X (Ω)</b>		<b>VSWR</b>		<b> Γ </b>		<b>Ângulo (Rad)</b>		<b>e<sub>r</sub> (%)</b>	
	EXP	SIM	EXP	SIM	EXP	SIM	EXP	SIM	EXP	SIM	EXP	SIM
<b>CBT-900</b>	51,672	50,234	6,85	6,83	1,1487	1,1460	0,0692	0,0680	1,2641	1,4685	99,52	99,54
<b>CBT-05V</b>	51,853	52,024	-10,58	-11,19	1,2344	1,2492	0,1049	0,1108	-1,2931	-1,2826	98,90	98,77
<b>CBT-1V</b>	54,673	53,441	-14,575	-15,71	1,3387	1,3628	0,1445	0,1535	-1,1222	-1,2246	97,90	97,64
<b>CBT-2V</b>	50,752	52,102	-7,85	-7,99	1,1693	1,1755	0,078	0,0807	-1,3975	-1,2355	99,39	99,35
<b>CBT-1100</b>	53,227	53,095	-5,82	-5,83	1,1375	1,1366	0,0644	0,0639	-1,0082	-1,0263	99,59	99,58

Fonte : próprio autor

**Tabela 21 -** Parâmetros de antena, experimentais e simulados: ganho e diretividade das antenas, da eficiência deradiação e das potências radiadas e incidentes

<b>DRA</b>	<b>G</b>	<b>D</b>	<b>e<sub>CD</sub></b>	<b>P<sub>rad</sub></b>		<b>P<sub>in</sub></b>	
	(dB)	(dB)	(%)	(dB)	(mW)	(dB)	(mW)
<b>CBT-900</b>	1,687	2,835	69,87	-21,552	6,995	-19,952	10,11
<b>CBT-05V</b>	1,4075	2,8765	65,203	-21,882	6,483	-20,004	9,990
<b>CBT-1V</b>	1,247	2,3268	63,93	-23,151	4,840	-21,209	7,570
<b>CBT-2V</b>	1,1661	3,0722	59,22	-22,285	5,908	-20,010	9,9768
<b>CBT-1100</b>	1,985	3,123	71,20	-20,70	8,50	-19,23	11,93

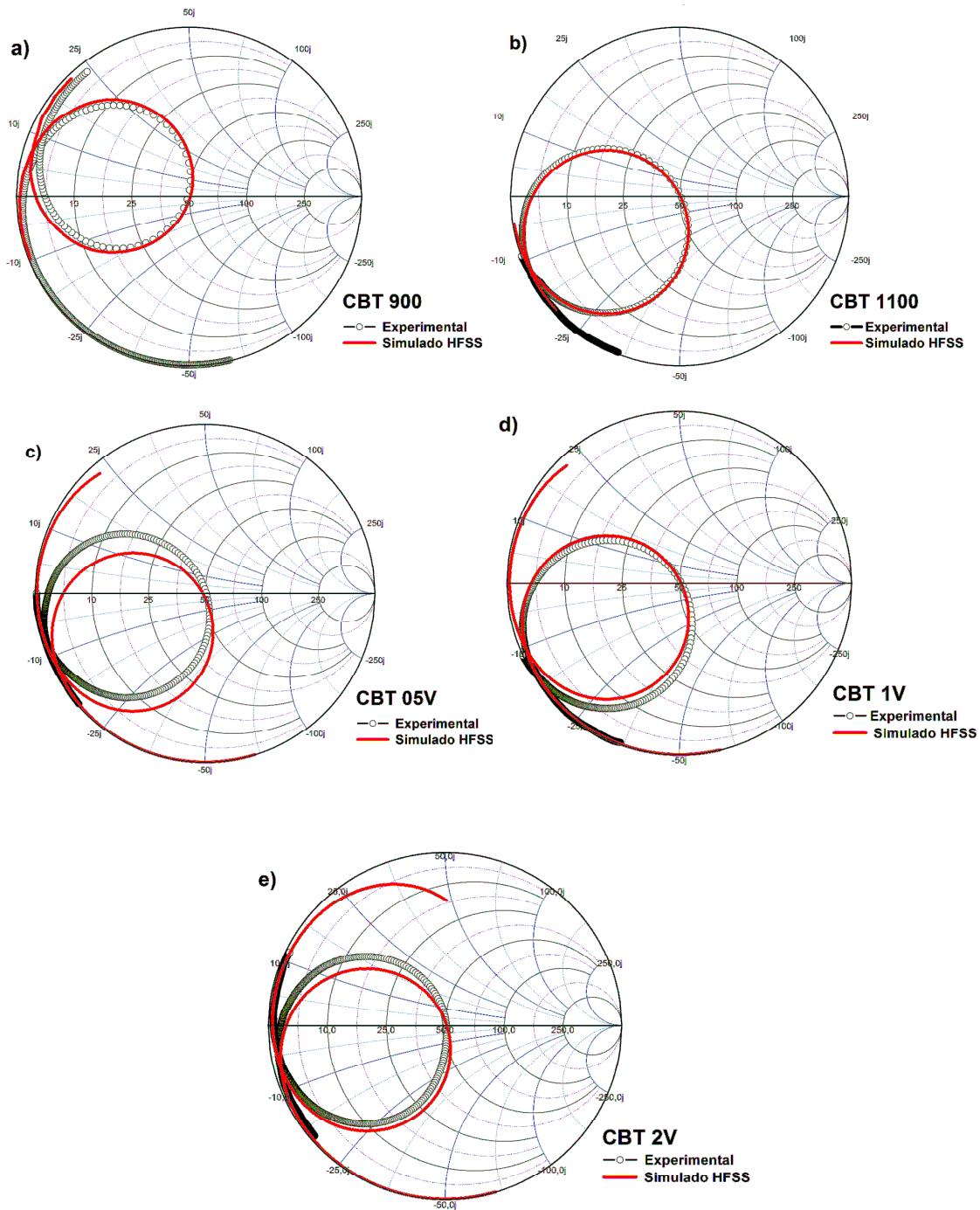
Fonte : próprio Autor

Nas Figuras 77, observam-se as cartas de Smith, a partir dos dados experimentais, os quais são confrontados com a simulação computacional realizada com o software HFSS®. O gráfico de todas as amostras intercepta aproximadamente o centro da carta, o qual corresponde à condição de casamento de impedância, quando  $|Γ|=0$ . As frequências, em cada caso, correspondem à ressonância do modo TE001, conforme já informadas nas Tabelas 17 e 18. Um ponto importante na análise da carta de Smith é a observação da natureza indutiva ou capacitiva da reatância (ou seja, natureza capacitativa ou indutiva da susceptância, respectivamente) da amostra, em torno da frequência de ressonância do modo TE001, além da observação consistente de que houve um adequado casamento de impedância da linha de transmissão com a carga (o gráfico intercepta o eixo real em  $(50 + j0)$  Ω). Em todas as amostras estudadas, a curva intercepta o eixo real aproximadamente a 50 Ω.

É digno de conclusão que a amostra CBT 900 apresenta na ressonância uma característica indutiva, pois o laço dos valores experimentais e simulados está deslocado sutilmente para reatâncias positivas resultado que pode ser justificada pela alta porosidade desta amostra em relação as demais. Também é observado um bom ajuste entre os valores experimentais e simulados pelo HFSS, e que a maioria das amostras, com exceção da CBT900, tem os laços dos valores experimentais e simulados deslocados sutilmente para reatâncias negativas, indicando um comportamento capacitivo, ou seja uma característica mais dielétrica.

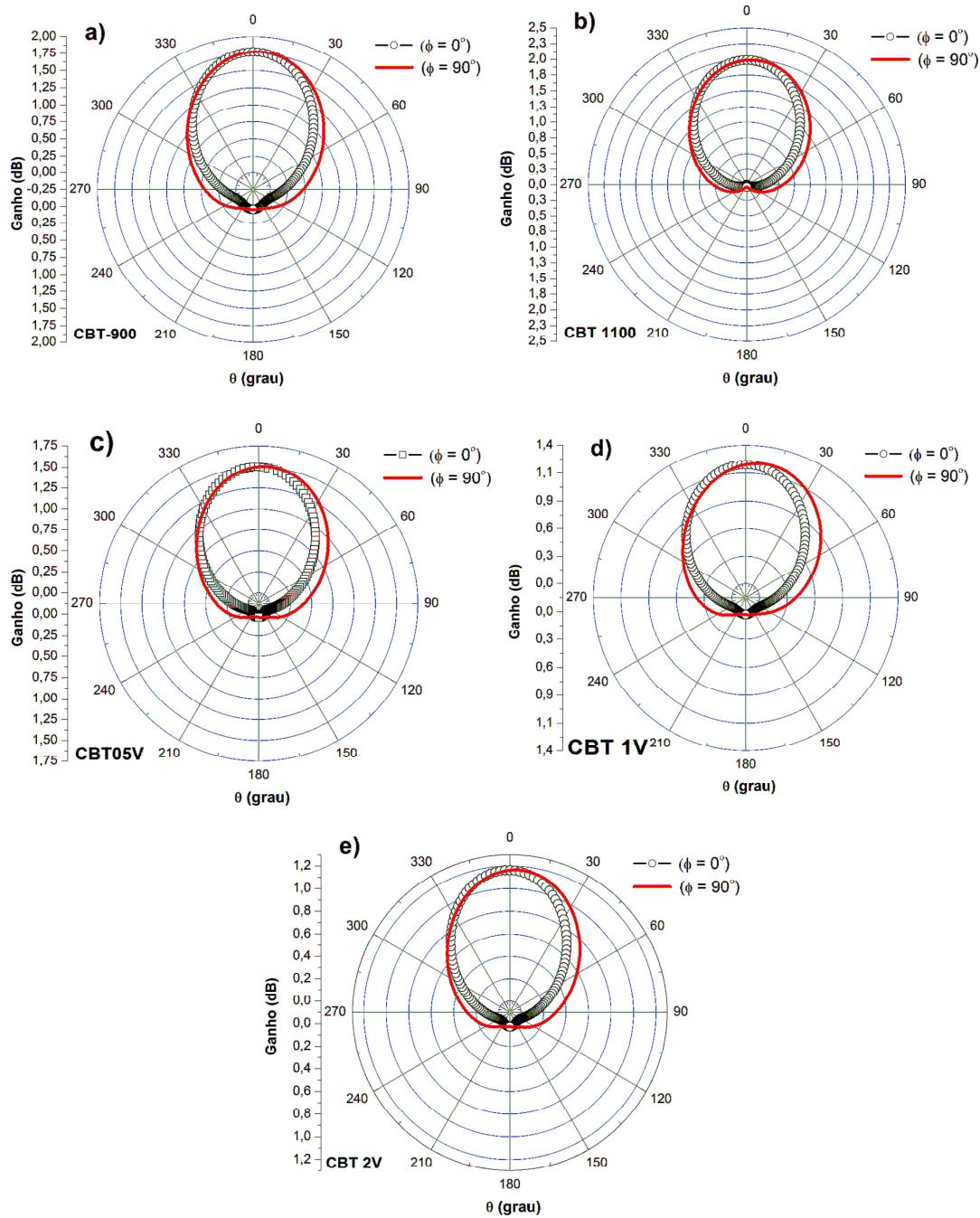
Em relação aos valores de ganho para possível aplicação como antena na faixa de microondas, as amostras apresentaram um ganho inferior ao esperado para antenas monopólo DRAs. Na Figura 78 observam-se os padrões de ganho das antenas, simulados com o software HFSS®.

Figura 81 - Carta de Smith, experimental *versus* simulado; a) amostras CBT900, b) amostra CBT 05V, c) amostra de CBT 1V, d) amostra de CBT 2V e f) amostra CBT 11000.



Fonte: próprio Autor

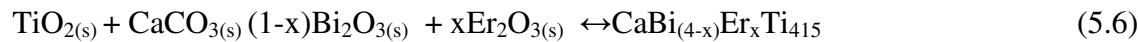
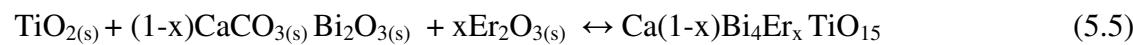
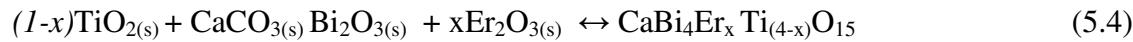
**Figura 82 - Padrões de radiação de ganho ( $G$ ) em  $\phi = 0^\circ$  e  $\phi = 90^\circ$ , em função de  $\theta$ , com  $\theta$  variando de zero a  $360^\circ$ , para as amostras CBT 900, CBT05V, CBT1V, CBT2V e CBT 1100.**



**Fonte : próprio Autor**

## 5.12 Estudo Das Propriedades Ópticas

CBT foi modificado para o estudo de luminescência através da dopagem com os íons terras-raras  $\text{Er}^{3+}$  com o objetivo de substituir elementos (Ti, Ca e Bi) na estrutura cristalina  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  conforme proposto na equação (5.4),(5.5) e (5.6) apresentada novamente abaixo.:

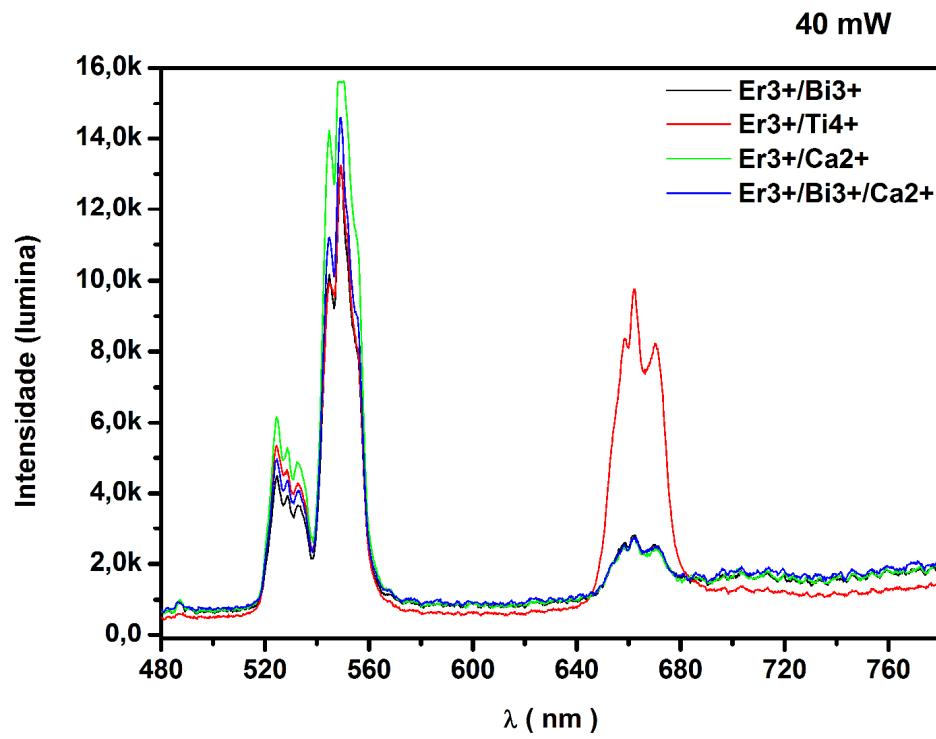


### 5.12.1. Luminescente

Foi realizado um estudo das propriedades luminescentes das amostras de CBT dopadas com  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ , a fim de verificar se estes materiais demonstrariam o fenômeno da luminescência *upconversion* (conversão de alta energia). Para isso as amostras foram confeccionadas na forma de pastilhas e sinterizada a  $1100^{\circ}\text{C}$  e estas amostras foram excitadas com um laser de diodo com comprimento de onda de excitação de 980 nm.

Os resultados das medidas de luminescência *upconversion* obtidos para substituição na estrutura cristalina dos elementos da matriz  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  pela terras raras  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  é representado na Figura 79 e 80. Isso foi feito para que fosse possível observar de maneira hipotética em que elemento e que sítio ocorre a substituição dos íons Terras raras. A Figura 79 representa o comportamento da luminescência nas substituições. Como a fase pura CBT não apresentou luminescência no comprimento de onda testado, ela não é apresentada junto com as dopagens.

Figura 839 - Medidas de espectros de luminescência das amostras dopadas com Er<sup>+4</sup>em 4% de mol dos elementos Cálcio, Bismuto e Titânio com potência do laser de 40mW .



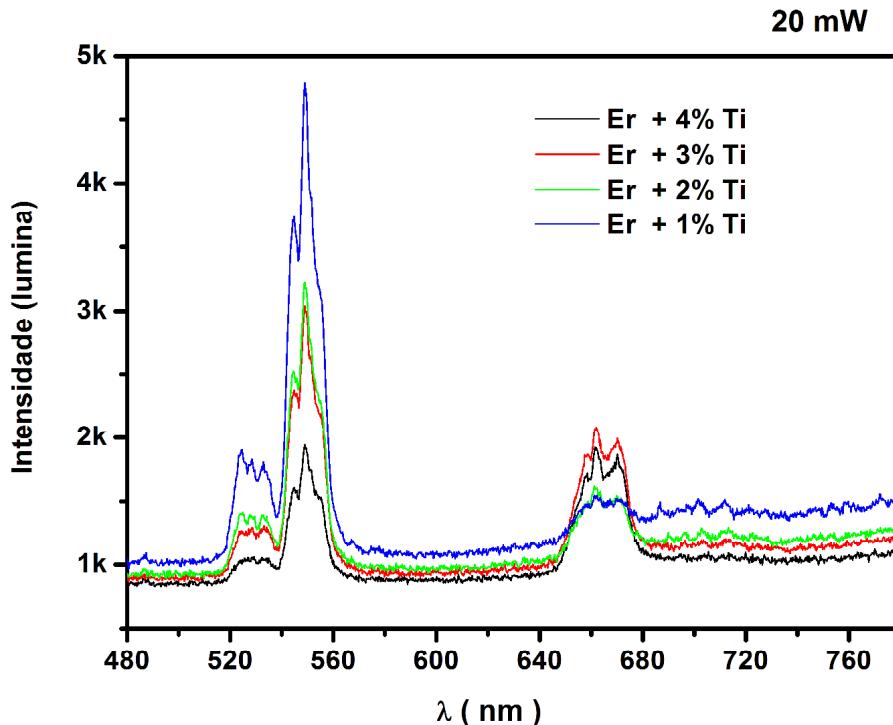
**Fonte próprio Autor**

Analizando a Figura 79, observa-se uma forte luminescência CAE (conversão ascendente de energia) de cor verde através de quatro bandas intensas que aparecem em 521, 525, 532, 544 e 553 nm. Além dessas, aparecem três bandas na região do vermelho em 655 e 670nm e todos os resultados surgiram bem intensos na potência considerada pequena de 40mw em relação aos descritos na literatura.

A partir da Figura 79, é possível observar que todas as amostras substituídas em 4% em mol de Er<sup>+3</sup> apresentam intensidade de emissões na região do verde maiores que a intensidade na região do vermelho e dando destaque na substituição no titânio, onde temos uma intensidade do verde bem próxima em todas as substituições e ficando mais intensa na região do vermelho.

Na Figura 80, representamos as diferentes concentrações de Er<sup>+3</sup> no elemento titânio e a partir dos espectros percebe-se que a amostra de 1% de mol de Er<sup>+3</sup> apresentou os picos mais intensos principalmente na região do verde

**Figura 84 - Medidas de Luminescência das amostras dopadas com Er<sup>+4</sup>em diferentes concentrações de 1, 2 3 e 4% de mol dos elementos do Titâni o.**



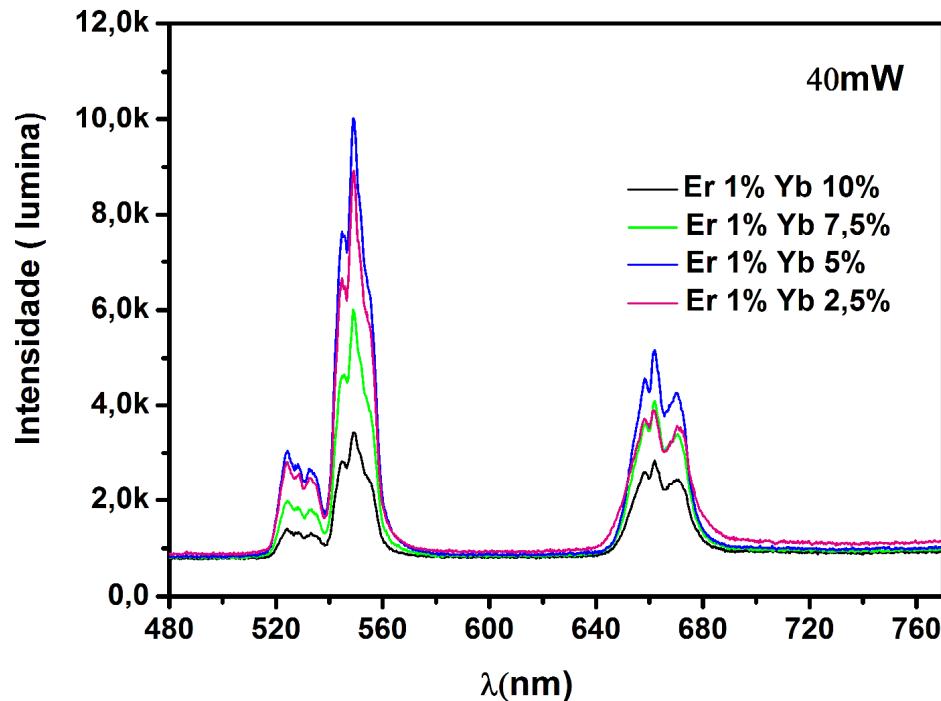
**Fonte : Próprio Autor**

A relação entre a intensidade observada e a concentração dos íons érbio não é diretamente proporcional. Pois é possível que, em altas concentrações, o érbio possa atuar como “*trapping centers*” e induzir relaxações não radioativas. Com isso, ocorreria uma diminuição na intensidade observada (CHEN, Z.,2012).

Fixando a concentração de 1% de Er<sup>+3</sup> de mol na substituição do titânio e alterando os valores de concentração de Yb<sup>+3</sup> obtemos o espectro representado na Figura18.

Na Figura 81, verificamos que as diferentes concentrações de Yb<sup>+3</sup> no elemento titânio apresentaram os picos mais intensos principalmente na região do verde e o espectro mais eficiente foi a concentração de 5% Yb<sup>+3</sup> com o valor fixo de 1% de Er<sup>+3</sup>.

Figura 85 - Medidas de Luminescência das amostras dopadas com um valor fixo de 1% de mol Er<sup>4+</sup>em diferentes concentrações de 2,5%, 5%, 7,5% e 10% de mol Yb<sup>3+</sup>.



Fonte próprio Autor

O objetivo destas concentrações é de que o íon Yb<sup>3+</sup> age como sensitizador absorvendo a radiação vinda do laser e transferindo essa energia para os íons ativadores Er<sup>3+</sup> produzindo uma eficiência maior nos espectros da luminescência.

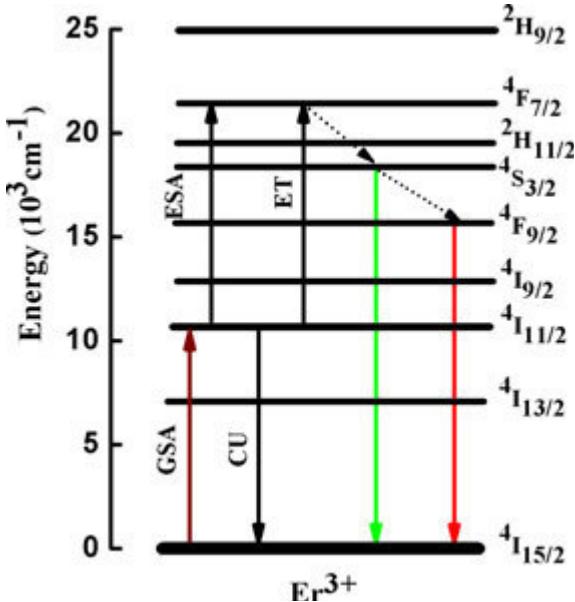
Foi observado que em todas as razões dos espectros há um processo de absorção do estado excitado (ESA) e Transferência de Energia (ETU) muito significativa, estes processos como mencionados na parte teórica, envolve os principais mecanismos da conversão ascendente de energia nas bandas associadas de energia do verde e do vermelho.

Conforme a literatura, estas bandas observadas do verde e do vermelho aparecem devido a transições eletrônicas que ocorrem entre os orbitais 4f dos íons de Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> conforme a Figura 82, sendo que os resultados obtidos estão coerentes com os resultados de outros trabalhos onde foram feitas dopagens usando íons Terras Raras(RAI, V. K,2013).

Na literatura, as bandas na região do verde são associadas a transições entre os níveis  $^4H_{11/2}/ ^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ , enquanto que as bandas na região do vermelho podem ser associadas a transição do tipo  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  conforme representado no diagrama de energia Figura 82 (PEENG,D.,2013).



**Figura 86 - Esquema do diagrama dos níveis de energia do Er<sup>+3</sup> e Yb<sup>3+</sup> para o mecanismo do upconversion da matriz CaBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> dopada com Er<sup>+3</sup> e Yb<sup>3+</sup>.**



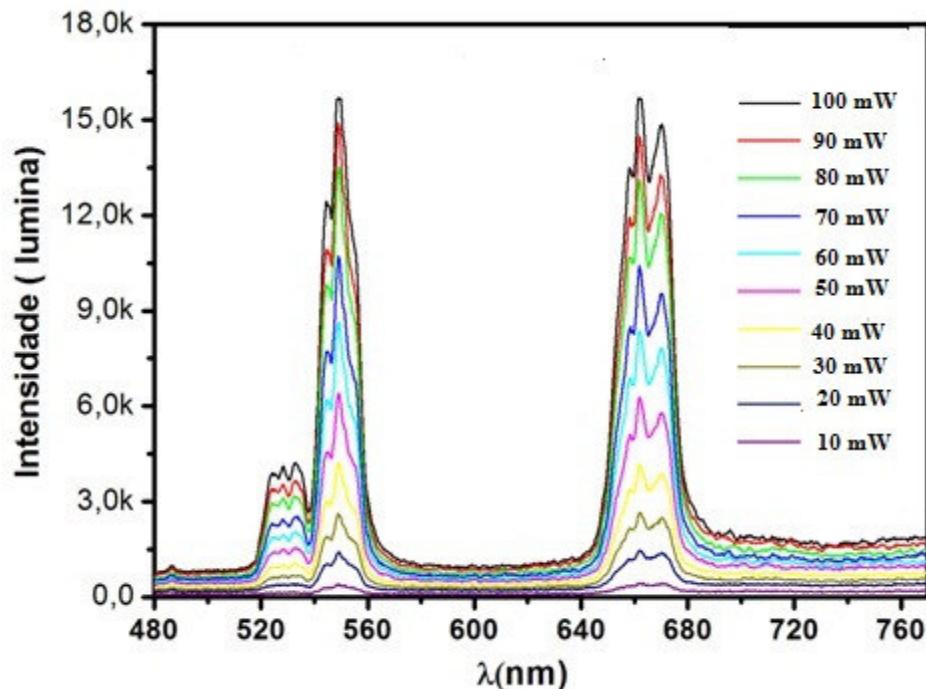
**Fonte :**RAI, V. K,2013

Portanto para uma forte luminescência CAE de cor verde , correspondente à transição  ${}^4\text{H}_{11/2}/ {}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  e  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  para amostras dopadas CBT: Er<sup>+3</sup> levamos em conta unicamente a participação de uma relaxação cruzada entre íons de érbio correspondentes às transições  ${}^4\text{H}_{11/2}/ {}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  e  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  e para amostras codopadas CBT-Yb<sup>+3</sup> luminescência CAE foi modelada considerando também , o eficiente processo de transferência de energia devido ao acoplamento ressonante existente entre as transições  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  devido a absorção a partir do estado fundamental.

Um estudo foi realizado para verificar o efeito da potência do laser sobre a intensidade upconversion das amostras a fim de determinar o número de fótons dos processos de fluorescência para todas as bandas no espectro upconversion.

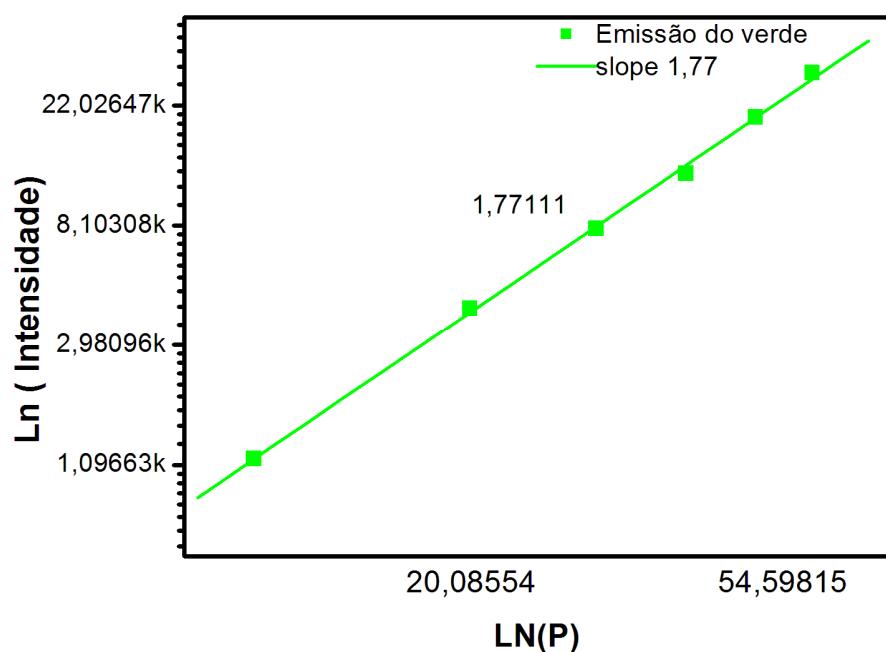
Na Figura 83 representamos diferentes potencia dos lasers até chegarmos a uma situação de saturação das concentrações de Er<sup>+3</sup>e Yb<sup>+3</sup>. Os resultados obtidos para ajustes das amostras CBT adicionadas com terras raras Er<sup>+3</sup>e Yb<sup>+3</sup> são apresentados na Figura 84 e 85. Observa-se que os valores de *slop* e para as bandas centradas em 525, 550 e 660 nm apresentaram valores próximos de 2, mostrando que o processo upconversion nas regiões do verde e vermelho ocorre com dois de fótons. Os resultados obtidos são coerentes para outros sistemas *upconversion* dopados com os mesmos íons como consta na literatura.

Figura 87 - Medidas de Luminescência das amostras dopadas com um valor fixo de 1% de mol Er<sup>4+</sup>em diferentes medidas de potência de excitação do laser.<sup>3</sup>



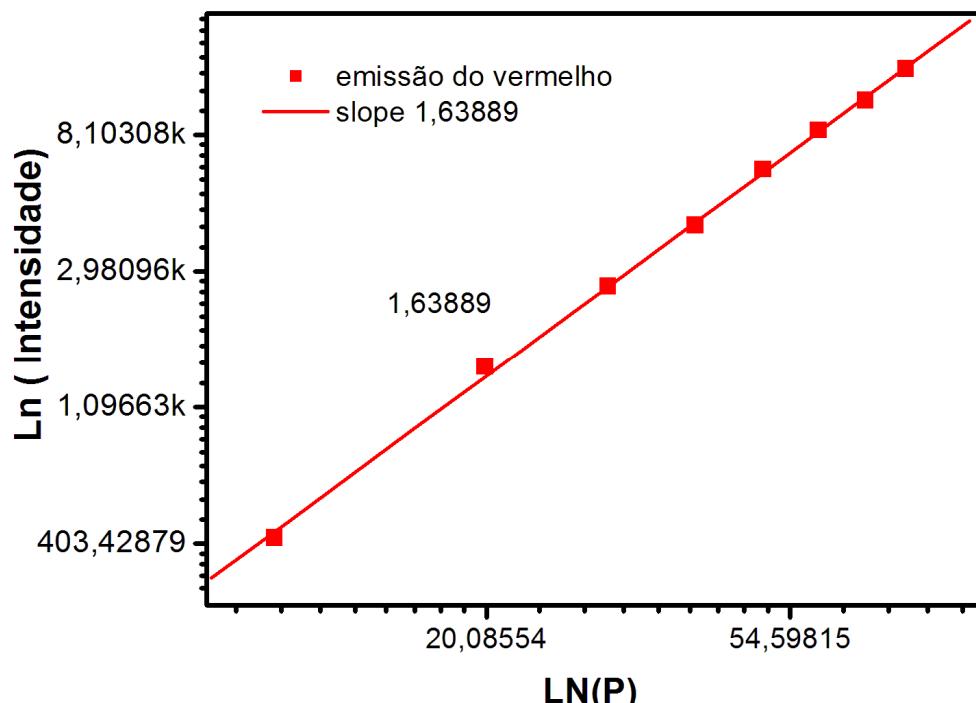
Fonte : próprio Autor

Figura 88 – Ajuste da intensidade dos espectros versus potência de excitação do laser da emissão do verde.



Fonte: próprio Autor

Figura 89 – Ajuste da intensidade dos espectros versus potência de excitação do laser da emissão do vermelho.



Fonte: próprio Autor

Os picos de emissão obtidos pelas medidas de luminescência sugerem que os íons  $\text{Er}^{+3}$  ocupam o sítio A (Ca e Bi) dada matriz  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ . Essa identificação é baseada no fato de que as emissões do  $\text{Er}^{+3}$  na série dos lantanídio tem a tendência de apresentar um deslocamento para o verde nas energias de transições eletrônicas com o aumento da distância entre cátions e anions na matriz  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ .

Com isso podemos aplicar esta matriz em materiais fotônicos com o objetivo de utilização de dispositivos de telecomunicações em pré- amplificação de sinais ou em detectores ópticos.

## 6. CONCLUSÕES

A adição de  $V_2O_5$  levou uma redução de temperatura de sinterização de ( $900^0C$ ) em relação a amostra não adicionada de  $CaBi_4Ti_4O_{15}$ ( $1100^0C$ )provocando mudanças na morfologia e no tamanho médio dos grãos para o sistema CBT+  $V_2O_5$  e o aumento do tamanho médio para todas as amostras adicionadas .

Este efeito de crescimento de grão foi atribuído a fusão de  $V_2O_5$  ( $690^0C$ ) que promove a sinterização do material com a participação de fase líquida.

Na análise da difração de raios-X confirmamos a formação de uma única fase da matriz cerâmica CBT, com uma estrutura do tipo ortorrômbica do grupo espacial A21am.

Analizando os valores obtidos pelo refinamento da fase CBT adicionada com vanádio, pode-se afirmar que o refinamento realizado para as amostras CBT adicionadas acima de 1% de  $V_2O_5$  apresenta um bom grau de confiabilidade e que fornece indícios de que surgiu uma nova fase secundária  $Bi_2Ti_2O_7$  a partir da concentração de 1% de  $V_2O_5$  que provocou uma leve alteração na densidade teórica do cristal.

Prevalece uma forte evidência da substituição do cátion  $V^{+4}$  no sitio B do Octaedro do  $Ti^{+4}$ , pois através do refinamento, verificamos uma leve diminuição dos parâmetros da rede e se justificada pela proximidade de raio atômico dois elementos ( $V^{+4}=0,59A^0$ ,  $Ti^{+4}=0,61A^0$ - coordenação 6).

Na medida em que aumentamos o percentual de adição de  $V_2O_5$  percebe-se uma maior densificação das amostras chegando a um valor limite de 1% onde percebe uma mudança estrutural com o surgimento da fase secundária  $Bi_2Ti_2O_7$ , que pode ser comprovado a partir das medidas da densidade pelas picnometria, pelo MEV e pela análise das características dielétricas (radiofrequênciа e Microondas).

O resultado da espectroscopia Raman também demonstrou ser bastante similar a outros trabalhos da literatura, reforçando o argumento de que a cerâmica  $CaBi_4Ti_4O_{15}$  foi obtida.

Nas medidas de histerese elétrica percebe-se que as amostras apresentam baixos campos coercivos e baixos valores de polarização remanescente o que reforça o exposto anteriormente quanto a densificação das amostras, pois quanto menor o campo coercivo maior é o tamanho do grão para amostras ferroelétricas.

Em dispositivos de RF (Radiofrequência) apresentam grandes valores de permissividade dielétrica (91 - 148) e pequenas perdas dielétricas ( $3 \times 10^{-3}$  a  $2 \times 10^{-2}$ ) em 1MHz, tornando-os passíveis de miniaturização.

As medidas de Espectroscopia de Impedância somente responderam significativamente para uma resposta dielétrica satisfatória em valores acima de 300°C, onde efetivamente foram determinados os estados termicamente ativados.

Com relação aos caminhos de fácil condução, eles ocorreram devido à redução de vários íons, com oxidação +5, +4 e +3, para valores com uma unidade inferior de oxidação, mas também por causa das vacâncias de oxigênio comuns em pó na síntese de estado sólido. É possível tirar essa conclusão porque maiores adicionantes de sinterização potencializam mais este comportamento, por isso foi constatado que a energia de ativação, associada aos caminhos de fácil condução, reduziu para amostras com adições cada vez maiores de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Para as propriedades de relaxação de dipolos, sem sombra de dúvidas, o modelo que melhor representa as características de relaxação das amostras é muito aproximadamente um modelo de Cole e Cole (1961).

Resistência de contorno de grão foi mensurada também pelo valor da energia de ativação de contorno de grão que aumentou para amostras com adições cada vez maiores de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

As amostras da série CBT também apresentam potencial para serem utilizadas em circuitos que atuem, também na região de microondas, pois apresentam elevados valores de permissividade dielétrica, perdas aceitáveis ( $\epsilon = 155$  em 2 GHz, tangente de perda na ordem de  $1,5 \times 10^{-3}$  com temperatura de sinterização em torno de 1100°C). Resultado superiores a todos os materiais pertencentes a família dos Aurivillus do Tipo BLFS (camadas intercaladas de bismuto e blocos de pseudo-perosvskita).

Todas as antenas irradiaram com perda de retorno inferior a -10 dB. CBT900 irradiou na frequência de ressonância do modo TE011 em 2,504 GHz.

CBT1100 irradiou na frequência de ressonância do modo TE011 em 1,894 GHz. Com o incremento de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> na composição, a frequência ressonante deslocou para a esquerda, como esperado.

Portanto poderá ser aplicadas perfeitamente em antenas ressoadoras dielétricas na banda S (2,0 a 4,0 GHz), pois apresentaram ressonâncias na faixa de frequência de 1,9 a 2,5 GHz. Perda de retorno abaixo de -30 dB e o mais importante, coeficiente de temperatura ressonante próximo de zero.

Os valores de impedância de entrada - composta da parcela real (Z) e imaginária (X), além do VSWR, do módulo do coeficiente de reflexão  $|\Gamma|$ , do ângulo de reflexão (em radianos) e da eficiência de reflexão (%), tanto experimentais como simulados.

Um resultado extremamente relevante foi a estabilidade térmica da freqüência ressoante com valores próximo ao valor ideal - 3,25 ppm/°C, isto com adições de 1,8% de massa de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Considerado então um valor de  $\tau_f$  próximo de zero, a título de registro de patente.

Pelo estudo de Luminescência dos materiais dopados dos íons terras raras, observa-se uma forte luminescência CAE (conversão ascendente de energia).

Através dos espectros gerados foi possível observar a presença de bandas intensas na região do verde e de bandas de menor intensidade no vermelho. Esses resultados se mostraram coerentes com outros trabalhos na literatura, sendo que esses resultados podem ser relacionados às transições eletrônicas que ocorrem entre os orbitais 4f do íon érbio.

## 7. ETAPAS FUTURAS

Frente ao trabalho que foi desenvolvido até o presente momento e tendo em mente que o mesmo se refere a uma parte do trabalho da Tese, serão realizados estudos adicionais sobre os materiais desenvolvidos até aqui, a fim de resolver alguns pontos que ficaram pendentes até o momento. Além disso, outras modificações serão realizadas sobre a cerâmica CBT a fim de buscar melhorias em suas características.

Também se tentará buscar identificar a possível substância ou substâncias presentes nas amostras em que foi feita a adição do pentóxido de vanádio e a dopagem com íons terras-raras érbio e itérbio. Para isso, será feita uma análise mais profunda das técnicas usadas até aqui, bem como análises complementares usando outras técnicas.

Realizar o estudo de simulação usando o programa HFSS com outra adições de vanádio a fim de saber o comportamento em relação a antena da matriz CBT pura.

Efetuar um estudo do aumento da concentração do íon itérbio (a concentração de érbio se mantendo constante em 1%) na substituição do sítio B (titânio) e verificar comportamento da fluorescência em faixas do infravermelho

Fazer a adição do íon terra-rara túlio, a fim de se obter a cor azul e a partir daí verificar o comportamento da matriz cerâmica em diferentes concentrações desse íon.

## **8. TRABALHOS DECORRENTES DA TESE**

### **ARTIGOS SUBMETIDO**

Structural and electrical properties of the SrBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub>: V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Matrix in the microwave frequency range; J Mater Sci: Mater Electron; **C. A. Rodrigues Jr. ; M.C. Campos. Filho ; G. C.Barroso ; A.J.M.Sales; R.P.Saraiva. Leão; A. S. B. Sombra.**

### **PATENTES (encaminhada pelo Núcleo de Inovação Tecnológica- IFCE)**

**Desenvolvimento de uma cerâmica ferroelétrica em CaBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> com adição de pentóxido de vanádio (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) para obtenção de estabilidade térmica em microondas.** Autores;Mucio Costa Campos Filho, Antonio Jefferson Mangueira Sales, Agliberto Melo Bastos, Cauby Amorim Rodrigues Junior, José Wally Mendonça Menezes, Glendo de Freitas Guimarães, Antonio Sérgio Bezerra Sombra.

**Desenvolvimento de uma cerâmica dielétrica ressoadora baseadano compósito de Y<sub>3</sub>FeO<sub>12</sub> e CaTiO<sub>3</sub> para aplicações em microondas;** Autores : Antonio Jefferson Mangueira Sales , Cauby Amorim Rodrigues JuniorAgliberto Melo Bastos, Mucio Costa Campos Filho, José Wally Mendonça Menezes, Glendo de Freitas Guimarães, Antonio Sérgio Bezerra Sombra.

**Desenvolvimento de uma cerâmica dielétrica ressoadora baseadano compósito de SrBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> e V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para aplicações em microondas.** Autores Cauby Amorim Rodrigues Junior, Antonio Jefferson Mangueira Sales ,Agliberto Melo Bastos, Mucio Costa Campos Filho, Glendo de Freitas Guimarães, Antonio Sérgio Bezerra Sombra.

**Sensor de Corrente com perturbação magnética em piezoeletrico;** Autores :Agliberto Melo Bastos, Antonio Jefferson Mangueira Sales , Cauby Amorim Rodrigues Junior, Mucio Costa Campos Filho, José Wally Mendonça Menezes, Manoel Henrique Bezerra Junior Antonio Sérgio Bezerra Sombra.

## APRESENTAÇÃO EM CONGRESSOS

1. Rodrigues ,C.A., Campos Filho, M. C., Sales, A. J. M.,Sousa, D.G. Sombra, A.S.B., Barroso, J.C. CHARACTERIZATION OF  $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  (SBTi) DOPED Pb AND STUDY OF DIELECTRIC PROPERTIES(Congresso, Apresentação de Trabalho).
2. Freire, R.S.R. ;Sales,A.J.M.; Cavalcante, M.R.; Campos Filho,M.C. ; Pereira, A.D.O. ; Menezes, S.K.O. ; Sales, J.C ; Sombra, A.S.B .; SINTESE E CARACTERIZAÇÃO DA CERÂMICA  $\text{MgTiO}_3$  ADICIONADA 0,15% DE CuO. 2014 (Congresso, Apresentação de Trabalho).
3. Menezes, S.K.O.; Sales, A.J.M.; Campos Filho, M.C.;Nascimento, J.P.C.; Sales, J.C.;Cavalcante, M.R.; Pereira, A.D.O.; Sombra, A. S. B.; ; SINTESE E CARACTERIZAÇÃO DA CERÂMICA  $\text{MgTiO}_3$  ADICIONADA 1% DE  $\text{V}_2\text{O}_5$ .2014(Congresso, Apresentação de Trabalho).
4. Sales, A. J. M., Campos Filho, M. C., ROMEU, M. C., **SOUSA, D. G.**, Sombra, A. S. B. ESTUDO ESTRUTURAL E VIBRACIONAL DA MATRIZ  $\text{BiNbO}_4$ ORTORRÔMBICA, 2013.
5. SOUSA, D. G., SARAIVA, G. D., Sales, A. J. M., Campos Filho, M. C., Sombra, A. S. B. PROPRIEDADES DIELÉTRICASE VIBRACIONAIS DA CERÂMICA FERROELÉTRICATiFeNbO<sub>6</sub>COM ADIÇÕES de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 2013. (Congresso, Apresentação de Trabalho).
6. SOUSA, D. G., Silva Filho, J. M., Campos Filho, M. C., Castro, A. J. N., Sombra, A. S. B. STUDIES OF STRUCTURAL AND ELECTRICAL PROPERTIES ON  $\text{Ti}_{0.4}\text{Fe}_{0.3}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_2$  (TFNO) CERAMIC., 2013. (Congresso, Apresentação de Trabalho).
7. Campos filho, M. C.; Freitas, D. B.(1); Sales, J. C.(2);Sombra, A. S.(1)ESTUDO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS E DIELÉTRICAS DO  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ COM ADIÇÕES DE V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.,2012(Congresso, Apresentação de Trabalho).
8. Freitas,D.B.; Campos Filho,M.C.;SALES,J.C.;Silva,P.M.O.;Sombra,A.S., CARACTERIZAÇÃOE ESTUDODAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS E DIELÉTRICAS DO  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ADICIONADO COM  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .,2011(Congresso, Apresentação de Trabalho).

## REFERÊNCIAS

- AUDA, H. A., KAJFEZ, D., **Dielectric Rod Waveguides. In: Dielectric Resonator.** Washington: Artech House, Inc., p. 65- 112, 1986.
- AURIVILLIUS, B; **Mixed oxides with layer lattices. II. Structure of Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>.** Ark. Kemi, 1,nr. 58, 499 – 512, 1950.
- AUZEL, F. **Up Conversion Processes in Coupled Ion Systems.** Journal Of Luminescence. V.45, P341, 1990.
- AUZEL,F.; PECILE, D. **Comparison and Efficiency Of Materialy for Sumation Of Photons Assisted By energy Transfer.** Journal Of Luminescence.V8, P.32-43, 1973.
- BALANIS, A. C. **Advanced Engineering Electromagnetic.** John Wiley & Sons, Inc., New York, NY, EUA, 1989.
- BARBOSA,V.C ;BREITSCHAFT,A.M.S. **Um aparato para estudo do princípio de Arquimerdes.** Revista Brasileira de Ensino de Física,V.28 , n.1,P.115-122,2006.
- BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R. **Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications.** 2<sup>a</sup> Ed., United States of America: A Wiley-Interscience Publication, 2005.
- BARSOUM, M.V. **Fundamentals of Ceramics.** IOP Publishing Ltd., 2003.
- BAUERLE, J. E. **Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method.** Journal of Physics and Chemistry of Solids, v.30, n.12, p.2657-2670. 1969.
- C. KITELL, **Introdução à Física do estado sólido.** 5.ed. Rio de Janeiro (Brasil):
- CASTRO, P. J., NONO, M. C. A., **Microwave Properties Of Barium Nanotitanate Dielectric Resonators,** Journal of Microwaves and Optoelectronics, n. 4, 12, 1, 1999.
- CHEN, Z.; *et al.* **Preparation and upconversion luminescence of Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>codoped Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> nanocrystals.** Materials Letters.Vol.68, 137-139, 2012.
- COURTNEY, W. E. **Analysis and Evaluation of a Method of Measuring the Complex Permittivity and Permeability Microwave Insulators.** Microwave Theory and Techniques, IEEE Transactions on, v.18, n.8, p.476-485. 1970.
- COURTNEY, W. E. **Transactions on Microwave Theory and Thecniques,** 18 (1970) 476-485.
- D. DAVIDSON, R. H. COLE, **Dielectric relaxation in glycerol, propylene glycol, and n-propanol.** J. Chem.Phys, 19 (1951), 1484-1490.
- DEBYE, P. **POLAR MOLECULES.** New York: **Chemical Catalog Company.**1929.

DENGFEN,G.P.; XUSHENG, W.; CHAONAN X.; XI Y.; JIAN L. and TIAN TUO S. **Bright Upconversion Emission, IncreasedTc, Enhanced Ferroelectricand Piezoelectric Properties in Er-Doped CaBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> Multifunctional Ferroelectric Oxides** J. Am. Ceram. Soc.,96[1] 184–190 (2013).

GRAVES, P.R.;HUA, G.;MYHRA; S., THOMPSON, J.G., **The Raman Modes of the Aurivillus Phases: Temperature and polarization Dependence** . J. Solid State Chem. 114 (1995)112.

GUARANY, C. A.;**ESTUDO DE TRANSIÇÕES DE FASES ESTRUTURAIS NOS SISTEMAS PZT E PMN-PT POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO E ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA**. Departamento de Física e Química de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira - SP. 2009.

JARDIEL, T.; CABALLERO, A.C; VILLEGAS .M. **Aurivillius Ceramics: Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>-based Piezoelectrics**. Jornal of Ceramic society of Japan 2008;116:511-518.

KAI CHANG, **RF and Microwave Wireless Systems**, A Wiley-Interscience. Publication, John Wiley & Sons, Inc., 2000.

K. COLE, R. COLE ,**Dispersion and Absorption in Dielectrics - I Alternating Current Characteristics**. J. Chem.Phys, 9 (1441),341-352.

KAJFEZ, D., GUILLON, P., **Editors. Dielectric Resonators**. Artech House, Inc. Washington, 1986.

KAO, K. C. **Dielectric Phenomena in Solids**: with emphasis on physical concepts of electronic processes, Elsevier, 2004, pp. 41–114.

KROUMOVA, E., AROYO, M.L., J.M. MATO, P., KIROV, A., CAPILLAS, C., IVANTCHEV, S.,WONDRACTSCHEK, H., **Phase Transitions** 76 (2003) 155.

KUMAR, SUNIL; KUNDU, SWARUP.; OCHOA, D.A.,GARCIA, J.E.; **Raman scattering, microstructural and dielectric studies on Ba<sub>1-x</sub>CaxBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> ceramics**. Materials Chemistry and Physics 136 (2012) 680 and 687.

KWORK, K.W. and HYWONG. **Piezoelectric and pyroelectric properties of Cu-doped CaBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> lead-free ferroelectric ceramics** J. Phys. D: Appl. Phys. 42(2009) 095419 (5pp).

LI, Y.; WEI, X.; YIN, M.**Synthesis and upconversion luminescent properties of Er<sup>3+</sup> doped and Er<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup>codoped GdOCl powders**. Journal of Alloys and Compounds.Vol.509, 9865-9868, 2011.

LIMA, K.O.;**Estudos Estruturais e Espectroscópio de Materiais Vidro Cerâmicos a Base de SiO<sub>2</sub>- Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dopados com Er<sup>+3</sup> luminescente nas regiões do visível e do infravermelho próximo** .Dissertação de mestrado, 2012.

LIU, H.Q.;WANG, L.L.; CHEN, S. Effect of  $\text{Yb}^{+3}$  Concentration on The Upconversion Of  $\text{Er}^+$  Ion Doped  $\text{L}_2\text{O}_3$  Monocrystals under 980nm Excitation. Materials Letters, V.61, P.3629, 2007.

LUK, K.M.; LEUNG, K.-W. **Dielectric Resonator Antennas**. Hertfordshire, England:Research Studies Press LTD, 2003.

M. E. LINES e A. M. GLASS, **Principles and applications of ferroelectrics and related materials**. Oxford: Clarendon Press, 2001.

MARTINS, R. A. A Descoberta dos Raios X: **O primeiro comunicado de Röntgen**.Revista Brasileira de Ensino de Física. 20, 373-391 (1998).

MARTINS, T.S.;ISOLANI. **Terras raras: Aplicações Industriais e Biológicas**. Química Nova , V.28, P.111, 200.

MCDONALD, J. R. **Impedance Spectroscopy**: emphasizing solid materials and systems. John Wiley & Sons, Inc., New York, NY, EUA,. 1987.

MOULSON, A.J; HERBERT, J.M. **Eletroceramics, Materials, Properties, Applications**. 2<sup>a</sup>. ed. [S.I.]: John Wiley & Sons Ltd, 2003.

N. W. ASHCROFT e N. D. MERMIN, **Solid State Physics**. New York: 1976.

NODA, M., SHUHEI N., HIROSHI U., KAORU YAMASHITA, and HOROSHI Funakubo **A New  $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}/\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  Thin-Film Capacitor for Excellent Electric Stability**. IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control,Vol 59. N<sup>º</sup> 9,2012.

PAIVA SANTOS, C. O. **Caracterização de Materiais pelo Método de reitveld com Dados de Difração de Policristais**, 2002. (Manual).

PANG, X. I.; *et al.***Bright white conversion luminescence from  $\text{Er}^{3+}\text{-Tm}^{3+}\text{- Yb}^{3+}$  doped  $\text{CaSnO}_3$ powders**.OpticalsMaterials. Vol. 34, 234-238, 2011.

PEENG,D., WANG,X., XU,C., YAO,X., LIN,J., AND SUN,T. **Bright Upconversion Emission, Increased Tc, Enhanced Ferroelectric and Piezoelectric Properties in Er-Doped  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  Multifunctional Ferroelectric Oxides**,J. Am. Ceram. Soc., 96 [1] 184–190 (2013).

PENG,DENGFENG ; ZOU, HUA; WANG,XUSHENG; XU,CHAONAM ; YAO, Xi.; **Er doped  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  multifunctional ferroelectrics : Up-conversion photoluminescence, dielectric and ferroelectric properties**. Journal of Alloys and Compounds 552 463-468, 2013.

PETOSA, A. **Dielectric ResonAutor Antenna Handbook**. Norwood, MA: Artech House, ISBN 978-1-59693-206-7, 2007 .

RAI, V. K.; DEY, R.; KUMAR, K.**Whiteupconversion emission in  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}\text{-Tm}^{3+}\text{- Yb}^{3+}$  phosphor**. Materials Research Bulletin.Vol.48, 2232-2236, 2013.

RAYMOND, O., R. FONT, *et al.* Frequency-temperature response of ferroelectromagnetic Pb(Fe<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> ceramics obtained by different precursors. Part II. Impedance spectroscopy characterization. 97: - p. 2005.

RICHARD C. J; VOLAKIS, J. I; *etal.* L Antenna Engin (Hardcover) new 4<sup>a</sup>ed.McGraw-Hill Professional Publishing, 2007.

RIETVELD, H. M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. Acta Crystallographica, v.22, n.1, p.151-152. 1967.

RIETVELD, H.M A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. Journal of Applied Crystallography. 2: 65-71 p. 1969.

ROUT, S.K., HUSAIN, A., SINHA, E., AHN,C.W., KIM,L.W., Electrical anisotropy in the hot-forget CaBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> ceramics. Solid State Sciences 11:114-1149, 2009.

ROUT, S.K., PARIDA, S., SINHA, E., BARHAI, P.K., KIM, I.W. Frequency-temperature response of CaBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> ceramic prepared by soft chemical route: Impedance and modulus spectroscopy characterization. Current applied Physics 10, 917-922p. 2010.

S.HAVRILEK, S. NEGAMI, complex plane analysis of  $\alpha$ -dispersions in some polymer systems J.PolymerSci C14(1966),99.

SANDIFER, J. R. e R. P. BUCK.; Impedance Characteristics of Ion Selective Glass Electrodes. J. Electroanal. Chem., v.56, p.385–398. 1974.

SASAKI, J. M.; BLEICHER, L. Introdução à Difração de Raios-X em Cristais, Apostila da Disciplina “Difração de Raios-X para Materiais” (UFC), 2000.

SCHOULER, E. J. L., N. Mesbahi, *et al.* In situ study of the sintering process of yttria stabilized zirconia by impedance spectroscopy. Solid State Ionics, v.9-10, Part 2, n.0, p.989-996. 1983.

SEBASTIAN, M. T. Dielectric Materials for Wireless Communication. Elsevier Science, Amsterdam, p. pp. 161-196 & 379-428. 2008.

SHIMADA, Shiro., KODAIRA, kohei., and MATSUSHITA, Toru. Crytal Growth of Bismuth Titanates and Titanium Ixide From Melts In thaSistem Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub>.Jornall of Crytall Growth 41; 317-320p. 1977.

SHRIVER, D. F; *et al.* Química Inorgânica. 4<sup>a</sup> ed. Porto Alegre: Bookman, 2008.

SHUJUN ZHANGA; NAMCHULKIMA; THOMAS; R. SHOUTA; Masahiko Kimurab;, Akira Andob. High temperature properties of manganese modified CaBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub>.

SILVA, M. A. S. , Estudo de estabilidade térmica da frequência ressonante de micro-ondas (TF) de materiais dielétricos e síntese de cerâmicas com TF próximo de zero / Tese de Doutorado- UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ ,2012.

SILVA, P.M.O. **Estudos Dos Efeitos Da Adição De ZnO e Nb<sub>2</sub>O<sub>15</sub> Nas Propriedades Dielétricas Da Matriz Cerâmica BaBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub>(BBT) e Suas Aplicações Em Antenas**, Tese de Doutorado- UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ,2013.

TANWAR, Amit., Verna, Maya., GUPTA, Winay., SEREENIVAS, K., **A-site substitution effect of strontium on bismuth layered CaBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> ceramics on electricaland piezoelectric properties.** Materials Chemistry and Physics 130: 95-103, 2011.

TELLIER, J., BOLLAY, Ph.,MANIER, M.,and MERCURIO, D. **A Comparative study of the Aurivillius phase ferroelectrics CaBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> and BaBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub>.** Journal of Solid State Chemistry 177, 1829-1837p, 2004.

WANG, D.; *et al.* **Synthesis and NIR-to-violet, blue, green, red upconversion fluorescence of Er<sup>3+</sup>:LaOBr.** Journal of Alloys and Compounds.Vol.397, 1-4, 2005.

WHITTINGHAM, M. S. e R. A. HUGGINS. **Measuarent of Sodium Ion Transport in Beta Alumina Using Reversible Solid Electrodes.** 54: 414-416 p. 1971.

Y.XU, **Ferroelectric Materiais and their Aplication,** North – Holland Amsterdam,1991.

YOUNG, R. A., A. SAKTHIVELI, et al. **DBWS-9411 - an upgrade of the DBWS\*.\* programs for Rietveld refinement with PC and mainframe computers.** Journal of Applied Crystallography. 28: 366-367 p. 1995.

YOUNG, R. A.; LARSON, A. C.; SANTOS, C. O. P. **User's guide to program DBWS9807a for Rietveld Analysis of X-ray and Nêutron Power Diffracction Patterns, 2000.**

ZENG, JIANGTAO, LI, YONGXIANG,YANG, QUNBAO,YIN, QINGRUI. **Ferroelectric and Piezoelectric Properties of Vanadium-doped CaBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> ceramics.** Materials Science an Engineering B117: 241-245. 2005.