



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE TELEINFORMÁTICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE TELEINFORMÁTICA

PAULO WILLYAM SIMÃO DE OLIVEIRA

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES DIELETRICAS EM MICROONDAS
DAS MATRIZES $MgTiO_3$ (MTO)- $CaCu_3Ti_4O_{12}$ (CCTO) e $BiNbO_4 - CuO$
E SUA ESTABILIDADE TERMICA PARA O USO EM SISTEMAS DE
COMUNICAÇÃO**

FORTALEZA

2015

PAULO WILLYAM SIMÃO DE OLIVEIRA

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES DIELETRICAS EM MICROONDAS
DAS MATRIZES MgTiO_3 (MTO)- $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) e $\text{BiNbO}_4 - \text{CuO}$
E SUA ESTABILIDADE TERMICA PARA O USO EM SISTEMAS DE
COMUNICAÇÃO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Teleinformática da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia de Teleinformática. Área de concentração: Eletromagnetismo Aplicado.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra

FORTALEZA

2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca de Pós-Graduação em Engenharia - BPGE

-
- O49e Oliveira, Paulo Willyam Simão de.
Estudo das propriedades dielétricas em microondas das matrizes MgTiO_3 (MTO) - $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) e $\text{BiNbO}_4 - \text{CuO}$ e sua estabilidade térmica para o uso em sistemas de comunicação / Paulo Willyam Simão de Oliveira. – 2015.
126 f. : il. color. , enc. ; 30 cm.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia de Teleinformática, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Teleinformática, Fortaleza, 2015.
Área de concentração: Eletromagnetismo Aplicado.
Orientação: Prof. Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra.
1. Teleinformática. 2. Raios X - Difração. 3. Simulação numérica. I. Título.

PAULO WILLYAM SIMÃO DE OLIVEIRA

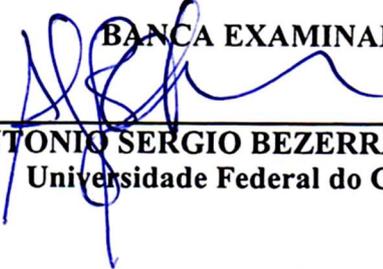
**ESTUDO DAS PROPRIEDADES DIELETRICAS EM MICROONDAS
DAS MATRIZES $MgTiO_3$ (MTO)- $CaCu_3Ti_4O_{12}$ (CCTO) e $BiNbO_4 - CuO$
E SUA ESTABILIDADE TERMICA PARA O USO EM SISTEMAS DE
COMUNICAÇÃO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Teleinformática da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia de Teleinformática.

Área de concentração: Eletromagnetismo Aplicado.

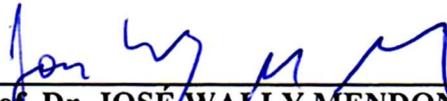
Aprovada em: 18/11/2015

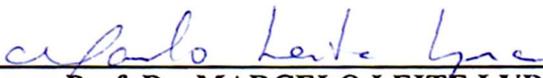
BANCA EXAMINADORA


Prof. Dr. ANTONIO SERGIO BEZERRA SOMBRA (Orientador)
Universidade Federal do Ceará - UFC


Prof. Dr. GEORGE ANDRÉ PEREIRA THÉ
Universidade Federal do Ceará - UFC


Prof. Dr. JOÃO BATISTA ROSA SILVA
Universidade Federal do Ceará - UFC


Prof. Dr. JOSÉ WALLY MENDONÇA MENEZES
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará - IFCE


Prof. Dr. MARCELO LEITE LYRA
Universidade Federal de Alagoas - UFAL

A Deus.

Aos meus pais, Antônio e Antônia.

A minha esposa Valesca.

Ao meu filho Marco Antônio

AGRADECIMENTO

Primeiramente a Deus, por mais uma conquista alcançada.

Ao Prof. Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra, por sua dedicação, paciência e respeito, o que o torna um profissional inconfundível e excepcional orientador, oferecendo todas as condições necessárias em um ambiente agradável de trabalho, dirigido de maneira sábia e objetiva no Laboratório de Telecomunicações e Ciências e Engenharia de Materiais (LOCEM).

Aos professores participantes da banca examinadora Dr. George André Pereira Thé, Dr. João Batista Rosa Silva, Dr. Marcelo Leite Lyra e Dr. José Wally Mendonça Menezes pelo tempo a mim dispensado, bem como pelas valiosas colaborações e sugestões.

Ao laboratório de difração de Raios-X do Departamento de Física da UFC, sob a coordenação do Prof. Dr. José Marcos Sasaki.

A todos os amigos do LOCEM, pela amizade, contribuições e discussões no decorrer deste trabalho.

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

A minha família que, de forma indireta ou direta, contribuíram para concretização da tese em comento.

Ao Dr. Júlio César Góes pela ajuda na obtenção e análise das micrografias deste trabalho;

“Posso todas as coisas em Cristo que me fortalece”

(Filipenses 4:13)

SUMÁRIO

RESUMO	VIII
ABSTRACT	IX
LISTA DE FIGURAS	X
LISTA DE TABELAS	XIII
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	XIV
LISTA DE SÍMBOLOS	XV
1 INTRODUÇÃO	13
1.1 Motivação e Objetivos da Tese.....	15
1.2 Organização estrutural da Tese.....	16
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
2.1 Perovskitas.....	18
2.2 O Método de Rietveld.....	21
2.3 Método de Arquimedes.....	24
2.4 Propriedades Dielétricas	26
2.5 Espectroscopia de Impedância Complexa.....	29
2.5.1 Modelo de Debye.....	30
2.5.2 Equação de Cole-Cole.....	33
2.5.3 Antena Ressonadora Dielétrica (DRA).....	35
2.6 DRA cilíndrica (CDRA).....	37
2.7 Fatores de Antenas.....	40
2.8 Carta de Smith	44
3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	46
3.1 Preparação das amostras	47
3.2 Difração de Raio – X	49
3.3 Fabricação das pastilhas cerâmicas dos compósitos	51
3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	52
3.5 Medidas Dielétricas em Radiofrequência	53
3.6 Medidas Dielétricas em Micro-ondas	54
3.7 Simulação Numérica usando HFSS	54
3.8 Coeficiente de Temperatura da Frequência de Ressonância (τ_f).....	55
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	57
4.1 Análise de Rietveld.....	57
4.2 Aplicação do Método de Arquimedes.....	63
4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura – Microestrutura.....	64
4.4 Caracterização Dielétrica em função da Temperatura - Espectroscopia de Impedância	68
4.5 Caracterização Dielétrica em Micro-ondas	92
4.6 Caracterização da Fase (BiNbO ₄ – CuO).....	109
5 CONCLUSÕES	115
6 PERSPECTIVAS	117
7 PUBLICAÇÕES	118
REFERÊNCIAS	119

RESUMO

Com os recentes avanços da indústria de telecomunicações na área de antenas se faz cada vez mais necessário o desenvolvimento de materiais cerâmicos que apresentem altos valores de permissividade dielétrica, baixa perda dielétrica e uma boa estabilidade térmica. Cerâmicas dielétricas $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ são candidatas como materiais de elevado valor de permissividade dielétrica e têm sido estudadas amplamente. Hoje as cerâmicas oferecem várias vantagens por apresentarem baixo custo de produção para dispositivos eletrônicos que operam em radiofrequência e micro-ondas, além de serem materiais de peso pequeno, estáveis com a temperatura e extremamente passíveis de miniaturização. A preparação das amostras para análise estrutural e dielétrica, teve a adição de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ à fase MgTiO_3 calcinada, em proporções de 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 e 12,0 % em massa. A difração de raios-X foi importante na caracterização estrutural dos compósitos obtidos. A morfologia das amostras foi estudada pela microscopia eletrônica de varredura (MEV). A caracterização dielétrica em rádio frequência foi realizada por Espectroscopia de Impedância na qual se verificaram dois mecanismos de condutividade para uma das amostras analisadas. Os modelos de relaxação dielétrica se aproximam do modelo do tipo Cole-Cole e Havriliak-Negami. Os experimentos realizados indicaram que é possível obter compósitos cerâmicos com bons valores de permissividade dielétrica e baixas perdas dielétricas, resultando em compactação e eficiência para dispositivos a serem projetados. Simulação numérica foi realizada com as amostras verificando-se boa concordância com os dados experimentais. Foram estudadas a fase BiNbO_4 dopada com CuO e suas possíveis aplicações em radiofrequência e micro-ondas. A Adição de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ à matriz MgTiO_3 contribuiu para a redução de τ_f de $-39,25 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ para $9,62 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$, com o aumento da permissividade dielétrica e da perda dielétrica. Este trabalho de tese também apresenta uma proposta para as amostras funcionarem como antenas ressonadoras dielétricas na faixa de frequências de 5,4 GHz a 6,1 GHz (banda C). Os compósitos avaliados nesse trabalho comportaram-se adequadamente como materiais para uso em micro-ondas.

Palavras chaves: Cerâmica dielétrica. Difração de raios-X. Simulação numérica.

ABSTRACT

With the recent advances in telecommunications industry in antenna area it's increasingly required the development of ceramic materials which have high values of permittivity dielectric, low dielectric loss and a good thermal stability. Dielectric ceramics of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ are candidates as high values of permittivity dielectric materials and have been studied extensively. Nowadays ceramics offer materials several significant advantages in relation to others since present low production cost for electronic devices that operate of radio and microwave frequency, as well as being low weight materials, stable with temperature and extremely amenable to miniaturization. Sample preparation for structural analysis and dielectric, had the addition of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ to the phase MgTiO_3 calcined in ratios of 4.0; 6.0; 8.0; 10.0 and 12.0 % by mass. The X-ray diffraction was important for the structural characterization of the obtained composite. The morphology of the samples was observed by Scanning Electron Microscopy (SEM). The dielectric characterization of radio frequency spectroscopy of impedance was performed which occurred two conductivity mechanisms for a sample. Models of dielectric relaxation approach the Cole-Cole and Havriliak-Negami type model. The experiments indicated that it is possible to obtain ceramic composites with good values of dielectric permittivity and low dielectric losses, resulting in scalability and efficiency for devices designed to operate in those frequencies. Numerical simulation was performed with samples verifying good agreement with the experimental data. They studied the BiNbO_4 phase doped with copper oxide and its possible applications in RF and Microwave. Addition of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ with MgTiO_3 matrix contributed to the reduction of τ_f -39.25 ppm/°C to 9.62 ppm/°C, increased dielectric permittivity and dielectric loss. This thesis also presents a proposal for samples act as dielectric resonator antennas in the frequency range of 5.4 GHz to 6.1 GHz (C-band). The composites evaluated in this work has behaved properly as materials for use in microwave

Keywords: Dielectric ceramic. X-ray diffraction. Numerical simulation.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – ESTRUTURA DO $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ MOSTRA O OCTAEDRO TiO_6 , ÁTOMOS DE COBRE LIGADOS A DOIS ÁTOMOS DE OXIGÊNIO E GRANDES ÁTOMOS DE CÁLCIO SEM LIGAÇÕES.	19
FIGURA 2 – ESTRUTURA DO MgTiO_3 MOSTRA OS OCTAEDROS TiO_6 E MgO_6 COM ÁTOMOS DE MAGNÉSIO SEM LIGAÇÕES.	20
FIGURA 3 – PICNÔMETRO PARA MEDIDA DE MASSA APARENTE DAS AMOSTRAS.	26
FIGURA 4 – RESPOSTA DE UM CAPACITOR DE PLACAS PARALELAS DIANTE UM CAMPO ELÉTRICO ALTERNADO.	29
FIGURA 5 – DIAGRAMA DE ARGAND DE $\epsilon_r'' \times \epsilon_r'$ PARA CASOS COM ÚNICO TEMPO DE RELAXAÇÃO (KAO, 2004).	32
FIGURA 6 – O ESQUEMA DE E_r' , E_r'' E $\text{Tg}\Delta$ COMO FUNÇÃO DE Ω BASEADO NA EQUAÇÃO DE DEBYE.	32
FIGURA 7 – CIRCUITO RC EM PARALELO.	32
FIGURA 8 – O GRÁFICO COLE-COLE PARA MATERIAL DIELÉTRICO COM UM CONJUNTO DE TEMPO DE RELAXAMENTO COM BASE NA EQUAÇÃO DE COLE-COLE.	34
FIGURA 9 – BLOCOS DE CERÂMICAS DIELÉTRICAS DESENVOLVIDAS EM LABORATÓRIO.	37
FIGURA 10 – EXCITAÇÃO DE DRA UTILIZANDO PROBE COAXIAL PARA O ESTUDO DAS AMOSTRAS.	37
FIGURA 11 – DRA CILÍNDRICO COM PLANO DE TERRA EM $z = 0$	38
FIGURA 12 – LARGURAS DE FEIXE E LÓBULOS DE UM DIAGRAMA DE RADIAÇÃO.	41
FIGURA 13 – GRÁFICO BIDIMENSIONAL DE UM DIAGRAMA DE RADIAÇÃO.	42
FIGURA 14 – (A) CÍRCULOS DE RESISTÊNCIA (R), (B) LINHAS DE REATÂNCIA (X).	44
FIGURA 15 – FLUXOGRAMA DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA A FABRICAÇÃO DAS AMOSTRAS.	46
FIGURA 16 – PLANO HORIZONTAL DO MOINHO E REATOR.	48
FIGURA 17 – MOINHO DO TIPO PLANETÁRIO DA MARCA FRITSCH.	49
FIGURA 18 – ESQUEMA DOS ELETRODOS DE PRATA NOS COMPÓSITOS CCTO-MTO E AMOSTRAS PURAS DE CCTO E MTO.	53
FIGURA 19 – EXEMPLO DOS ELEMENTOS FINITOS DISTRIBUÍDOS NA DRA E NO PLANO DE TERRA.	55
FIGURA 20 – DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (A) PADRÃO ICSD 32002 (B) AMOSTRA CALCINADA A 1000°C	57
FIGURA 21 – DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA MgTiO_3 (A) PADRÃO ICSD 65794 (B) AMOSTRA CALCINADA A 1100°C	58
FIGURA 22 – PADRÕES DE DIFRAÇÃO DO REFINAMENTO DE RIETVELD PARA (A) $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ E (B) MgTiO_3	59
FIGURA 23 - PADRÕES DE DIFRAÇÃO DO REFINAMENTO DE RIETVELD PARA (A) CCTO, (B) MCC12 E (C) MTO. O REFINAMENTO DO MCC12 MOSTRA A FORMAÇÃO DO COMPÓSITO.	62
FIGURA 24 – PADRÕES DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X À TEMPERATURA AMBIENTE DAS AMOSTRAS. A MEDIDA QUE AUMENTA A CONCENTRAÇÃO DE CCTO OS PICOS PRINCIPAIS DO MTO DIMINUEM.	63
FIGURA 25 – MICROGRAFIA, A TEMPERATURA AMBIENTE, DA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA MTO SINTERIZADA À 1200°C , APÓS PRENSAGEM UNIAXIAL DE 150MPa.	65
FIGURA 26 – MICROGRAFIA, A TEMPERATURA AMBIENTE, DA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA MCC4 SINTERIZADA À 1200°C , APÓS PRENSAGEM UNIAXIAL DE 150MPa.	65
FIGURA 27 – MICROGRAFIA, A TEMPERATURA AMBIENTE, DA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA MCC6 SINTERIZADA À 1200°C , APÓS PRENSAGEM UNIAXIAL DE 150MPa.	66
FIGURA 28 – MICROGRAFIA, A TEMPERATURA AMBIENTE, DA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA MCC8 SINTERIZADA À 1200°C , APÓS PRENSAGEM UNIAXIAL DE 150MPa.	66

FIGURA 29 – MICROGRAFIA, A TEMPERATURA AMBIENTE, DA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA MCC10 SINTERIZADA À 1200°C, APÓS PRENSAGEM UNIAXIAL DE 150MPA.	67
FIGURA 30 – MICROGRAFIA, A TEMPERATURA AMBIENTE, DA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA MCC12 SINTERIZADA À 1200°C, APÓS PRENSAGEM UNIAXIAL DE 150MPA.	67
FIGURA 31 – MICROGRAFIA, A TEMPERATURA AMBIENTE, DA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA CCTO SINTERIZADA À 1200°C, APÓS PRENSAGEM UNIAXIAL DE 150MPA.	68
FIGURA 32 – VARIAÇÃO DA PERMISSIVIDADE DIELÉTRICA EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA E DA TEMPERATURA PARA AS AMOSTRAS (A) MTO, (B) MCC4, (C) MCC6, (D) MCC8, (E) MCC10, (F) MCC12 E (G) CCTO.	71
FIGURA 33 – VARIAÇÃO DA PERMISSIVIDADE DIELÉTRICA REAL EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA ABSOLUTA DAS AMOSTRAS CERÂMICAS EM 100 Hz, 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz E 1 MHz.	73
FIGURA 34 – TANGENTE DE PERDA DIELÉTRICA EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA PARA VÁRIAS TEMPERATURAS DAS AMOSTRAS.	74
FIGURA 35 - PARTE REAL DA IMPEDÂNCIA COMPLEXA (Z_{re}) COMO FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA PARA VÁRIAS TEMPERATURAS DAS SETE AMOSTRAS CERÂMICAS.	76
FIGURA 36 – VARIAÇÃO DA CONDUTIVIDADE AC EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA E DA TEMPERATURA PARA AS AMOSTRAS.	77
FIGURA 37 - VARIAÇÃO DA PARTE IMAGINÁRIA DA IMPEDÂNCIA EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA E DA TEMPERATURA PARA AS AMOSTRAS.	79
FIGURA 38 – VARIAÇÃO DE Z_{im} EM FUNÇÃO DE Z_{re} PARA DIFERENTES TEMPERATURAS PARA A AMOSTRA CCTO.	81
FIGURA 39 – VARIAÇÃO DE Z_{im} EM FUNÇÃO DE Z_{re} PARA DIFERENTES TEMPERATURAS PARA A AMOSTRA MCC4.	82
FIGURA 40 – VARIAÇÃO DE Z_{im} EM FUNÇÃO DE Z_{re} PARA DIFERENTES TEMPERATURAS PARA A AMOSTRA MCC6.	83
FIGURA 41 – VARIAÇÃO DE Z_{im} EM FUNÇÃO DE Z_{re} PARA DIFERENTES TEMPERATURAS PARA A AMOSTRA MCC10.	84
FIGURA 42 – VARIAÇÃO DE Z_{im} EM FUNÇÃO DE Z_{re} PARA DIFERENTES TEMPERATURAS PARA A AMOSTRA MCC12.	85
FIGURA 43 – VARIAÇÃO DE Z_{im} EM FUNÇÃO DE Z_{re} PARA DIFERENTES TEMPERATURAS PARA A AMOSTRA MCC8.	86
FIGURA 44 – VARIAÇÃO DO MÓDULO DIELÉTRICO REAL EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA PARA VÁRIAS TEMPERATURAS PARA AS AMOSTRAS ESTUDADAS.	89
FIGURA 45 – VARIAÇÃO DA PARTE IMAGINÁRIA DO MÓDULO DIELÉTRICO IMAGINÁRIO EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA E DA TEMPERATURA PARA AS AMOSTRAS.	90
FIGURA 46 - ENERGIA DE ATIVAÇÃO CALCULADA PELA CONDUTIVIDADE EM 1Hz E PELO MÓDULO ELÉTRICO DANDO ÊNFASE A SEPARAÇÃO DOS GRÁFICOS EM REGIÕES DE CONTORNO DE GRÃO E CAMINHO DE FÁCIL CONDUÇÃO PARA AS AMOSTRAS (A) MCC4, (B) MCC6, (C) MCC8, (D) MCC10, (E) MCC12 E (F) CCTO.	91
FIGURA 47 – PERDA DE RETORNO (EXPERIMENTAL E SIMULADO PELO HFSS), ABAIXO DE -10 DB (S_{11}) PARA AS AMOSTRAS (A) MTO, (B) MCC4, (C) MCC6, (D) MCC8, (E) MCC10 E (F) MCC12.	97
FIGURA 48 – IMPEDÂNCIA DE ENTRADA (EXPERIMENTAL E SIMULADA) PARA A AMOSTRA MTO.	98
FIGURA 49 – IMPEDÂNCIA DE ENTRADA (EXPERIMENTAL E SIMULADA) PARA A AMOSTRA MCC4.	98
FIGURA 50 – IMPEDÂNCIA DE ENTRADA (EXPERIMENTAL E SIMULADA) PARA A AMOSTRA MCC6.	99
FIGURA 51 – IMPEDÂNCIA DE ENTRADA (EXPERIMENTAL E SIMULADA) PARA A AMOSTRA MCC8.	99
FIGURA 52 – IMPEDÂNCIA DE ENTRADA (EXPERIMENTAL E SIMULADA) PARA A AMOSTRA MCC10.	100
FIGURA 53 – IMPEDÂNCIA DE ENTRADA (EXPERIMENTAL E SIMULADA) PARA A AMOSTRA MCC12.	100

FIGURA 54 – CARTA DE SMITH (EXPERIMENTAL E SIMULADO) PARA AS AMOSTRAS MTO, MCC4, MCC6, MCC8, MCC10 E MCC12.	101
FIGURA 55 – PERFIL DE IRRADIAÇÃO SIMULADO DE CAMPO E_{θ} EM $\phi = 0^{\circ}$ E $\phi = 90^{\circ}$, EM FUNÇÃO DE θ , COM θ VARIANDO DE ZERO A 360° , PARA AS AMOSTRAS.....	103
FIGURA 56 – DIAGRAMA DE RADIAÇÃO DE GANHO (G) EM $\phi = 0^{\circ}$ E $\phi = 90^{\circ}$, EM FUNÇÃO DE θ , COM θ VARIANDO DE ZERO A 360° , PARA AS AMOSTRAS.....	104
FIGURA 57 - DIAGRAMA DA DIRETIVIDADE EM $\phi = 0^{\circ}$ E $\phi = 90^{\circ}$, EM FUNÇÃO DE θ , COM θ VARIANDO DE ZERO A 360° , PARA AS AMOSTRAS.....	105
FIGURA 58 – COEFICIENTE DE TEMPERATURA DA FREQUÊNCIA DE RESSONÂNCIA (TF) PARA AS AMOSTRAS.....	108
FIGURA 59 - CURVA POLINOMIAL TEÓRICA DO EFEITO DA ADIÇÃO DE CCTO EM RELAÇÃO AO τ_f NA MATRIZ CERÂMICA MTO.	109
FIGURA 60 – PADRÃO DE DIFRAÇÃO DE RAIO-X (DRX) DAS AMOSTRAS.	111
FIGURA 61 – ANÁLISE DE RF EM TEMPERATURA AMBIENTE PARA (A) PERMISSIVIDADE DIELÉTRICA E (B) TANGENTE DE PERDAS.	112
FIGURA 62 – VARIAÇÃO DA PERMISSIVIDADE DIELÉTRICA EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA E TEMPERATURA PARA AS AMOSTRAS.....	112
FIGURA 63 – VARIAÇÃO DA TANGENTE DE PERDA EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA E TEMPERATURA PARA AS AMOSTRAS.	113
FIGURA 64 – PARTE REAL DO MÓDULO EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA EM TEMPERATURA AMBIENTE DAS AMOSTRAS DE BNO SINTETIZADAS A 925°C	113
FIGURA 65 – PARTE IMAGINÁRIA DO MÓDULO EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA EM TEMPERATURA AMBIENTE DAS AMOSTRAS DE BNO SINTETIZADAS A 925°C	114
FIGURA 66 – VARIAÇÃO DE Z'' VS. Z' EM DIFERENTES TEMPERATURAS PARA AS AMOSTRAS.....	114

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – FORMULAÇÕES E IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS SINTETIZADAS.....	47
TABELA 2 – TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO E TEMPOS DE MOAGEM E DE CALCINAÇÃO.....	49
TABELA 3 – SEQUÊNCIA DE PARÂMETROS PARA O REFINAMENTO DAS AMOSTRAS.....	50
TABELA 4 – NOMENCLATURA DAS AMOSTRAS PREPARADAS.	52
TABELA 5 – PARÂMETROS DE REFINAMENTO DE RIETVIELD OBTIDOS PARA O CCTO.....	60
TABELA 6 – AS POSIÇÕES ATÔMICAS (x, y, z) E FATOR DE OCUPAÇÃO (S_0) DOS ÁTOMOS DO CCTO CALCINADO.	60
TABELA 7 – PARÂMETROS DE REFINAMENTO DE RIETVIELD OBTIDOS PARA O MTO.	61
TABELA 8 – AS POSIÇÕES ATÔMICAS (x, y, z) E FATOR DE OCUPAÇÃO (S_0) DOS ÁTOMOS DO MTO CALCINADO.	61
TABELA 9 – VALORES DAS DENSIDADES DAS AMOSTRAS. A MEDIDA QUE AUMENTA A CONCENTRAÇÃO DE CCTO AS AMOSTRAS FICAM MAIS DENSAS.	64
TABELA 10 – PERMISSIVIDADE DIELÉTRICA (ϵ'_r) E TANGENTE DE PERDAS DIELÉTRICA ($TG\Delta$) EM RADIOFREQUÊNCIA PARA AS AMOSTRAS EM ESTUDO.....	69
TABELA 11 – VALORES DE PERMISSIVIDADE DIELÉTRICA E TANGENTE DE PERDAS DIELÉTRICAS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA UMA FREQUÊNCIA DE 10 KHZ.	72
TABELA 12 – PARÂMETROS OBTIDOS ATRAVÉS DA SIMULAÇÃO NUMÉRICA PARA A AMOSTRA CCTO	81
TABELA 13 – PARÂMETROS OBTIDOS ATRAVÉS DA SIMULAÇÃO NUMÉRICA PARA A AMOSTRA MCC4	82
TABELA 14 – PARÂMETROS OBTIDOS ATRAVÉS DA SIMULAÇÃO NUMÉRICA PARA A AMOSTRA MCC6	83
TABELA 15 – PARÂMETROS OBTIDOS ATRAVÉS DA SIMULAÇÃO NUMÉRICA PARA A AMOSTRA MCC10	84
TABELA 16 – PARÂMETROS OBTIDOS ATRAVÉS DA SIMULAÇÃO NUMÉRICA PARA A AMOSTRA MCC12	85
TABELA 17 – PARÂMETROS OBTIDOS ATRAVÉS DA SIMULAÇÃO NUMÉRICA PARA A AMOSTRA MCC8	86
TABELA 18 – PARÂMETROS UTILIZADOS NA SIMULAÇÃO COM O HFSS.	92
TABELA 19 – FREQUÊNCIA DE RESSONÂNCIA ($F_{HEM11\Delta}$), PERDA DE RETORNO (S_{11}), RESISTÊNCIA DO PICO DE RESSONÂNCIA, RESISTÊNCIA NA FREQUÊNCIA DE RESSONÂNCIA E LARGURA DE BANDA (BW) EXPERIMENTAIS (EXP) E SIMULADOS (SIM) DAS DRAS.	94
TABELA 20 – PARÂMETROS DE ANTENA OBTIDOS DAS IMPEDÂNCIAS EXPERIMENTAIS E SIMULADAS.	96
TABELA 21 – PARÂMETROS DE RADIAÇÃO GERADOS PELO HFSS.....	106
TABELA 22 – NOMENCLATURA DAS AMOSTRAS PREPARADAS.	110
TABELA 23 – VALORES DAS DENSIDADES DAS AMOSTRAS.....	111
TABELA 24 – VALORES DAS MEDIDAS EM MICRO-ONDAS PARA AS AMOSTRAS.	115

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DRA	Antena ressoadora dielétrica
CDRA	Antena ressoadora dielétrica cilíndrica
ICSD	Base de dados de estruturas cristalinas inorgânicas
BNO	BiNbO_4
CCTO	$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$
CC	Cole-Cole
CD	Cole-Davidson
AC	Corrente alternada
DC	Corrente contínua
DRX	Difração de raios-X
FWHM	<i>Full width at half maximum</i>
HN	Havriliak-Negami
BW	Largura de banda
MTO	MgTiO_3
MW	Micro-ondas
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
RF	Radiofrequência
DR	Ressoador dielétrico
HFSS	Simulador de alta frequência estruturado
TC	Temperatura de Curie
TE	Transversal elétrico
TM	Transversal magnético
VSWR	<i>Voltage standing wave ratio</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

h	Altura do ressoador
δ	Ângulo de perdas dielétricas
Q	Carga elétrica
τ_f	Coefficiente de temperatura da frequência de ressonância
τ_ϵ	Coefficiente de temperatura da permissividade
Γ	Coefficiente de reflexão
M_{im}	Componente imaginária do módulo dielétrico
M_{re}	Componente real do módulo dielétrico
Z_{im}	Componente imaginária da impedância
Z_{re}	Componente real da impedância
ϵ''_r	Componente imaginária da permissividade dielétrica relativa
ϵ'_r	Componente real da permissividade dielétrica relativa
λ	Comprimento de Onda
σ_{AC}	Condutividade AC
σ_{DC}	Condutividade DC
α	Constante de atenuação de uma onda
k	Constante de Boltzmann
τ_c	Constante de tempo
©	Copyright
D	Densidade de fluxo elétrico
H	Densidade de fluxo magnético
J'_n	Derivada de ordem n da função de Bessel de primeira ordem
L	Diâmetro da DRA
D	Diretividade de uma antena
e_{cd}	Eficiência de condução e dielétrica de uma antena
E_a	Energia de ativação
Q	Fator de qualidade
ω	Frequência angular
f_0	Frequência de ressonância
J_n	Função de Bessel de ordem n de primeira ordem
G	Ganho de uma antena

Δf_0	Largura de banda
β	Largura total de pico à meia altura
®	Marca Registrada
ϵ_0	Permissividade dielétrica do vácuo
ϵ_∞	Permissividade dielétrica em altíssimas frequências
$\psi_{TE_{n\text{pm}}}$	Potencial elétrico do campo do ressonador
$\psi_{TM_{n\text{pm}}}$	Potencial magnético do campo do ressonador
a	Raio da DRA
$tg\delta$	Tangente de perda dielétrica
τ, τ_1	Tempos de relaxação dielétrica
c	Velocidade da luz

1 INTRODUÇÃO

Tecnicamente, cerâmica (do grego “*Keramos*”, que significa material queimado), pode ser definida como a arte e ciência da produção e utilização de artigos sólidos que têm como componentes essenciais materiais inorgânicos e não metálicos. As características dielétricas de materiais cerâmicos são de importância crescente uma vez que as aplicações em eletrônica de dispositivos de micro-ondas e radiofrequência (RF) continuam a se expandir rapidamente. Existe um grande esforço em diminuir o tamanho de todos os dispositivos usados em circuitos de comunicações. Esses fatores têm levado a um aumento do interesse em isolantes e semicondutores cerâmicos, dielétricos, e materiais magnéticos (KINGERY, 1977). Com a redução das dimensões de dispositivos microeletrônicos, materiais de permissividade dielétrica elevada tem representado um papel significativo na microeletrônica, visto que eles podem ser usados como dispositivos importantes tais como memórias de acesso aleatório dinâmico baseadas em elementos capacitivos (FANG; SHEN, 2003). Cerâmicas de permissividade dielétrica elevada tornam possível uma notável miniaturização de dispositivos em micro-ondas.

Entre as principais características das cerâmicas que as tornam materiais interessantes para várias finalidades, podemos enumerar as seguintes: a elevada capacidade térmica, resistência à corrosão, o fato de poderem ser isolantes, condutoras ou supercondutoras e apresentarem propriedades magnéticas ou ausência de magnetismo. Tais propriedades estão vinculadas aos tipos de ligação existente no material. Nos materiais cerâmicos ocorrem dois tipos de ligação Inter atômica: covalentes e iônicas, em geral, coexistindo num mesmo composto. As características finais do material dependem do mecanismo de ligação dominante, mas o caráter forte e direcional destas ligações requer elevadas temperaturas para o rompimento, dificultando o deslocamento relativo entre os átomos vizinhos, reduzindo drasticamente a sua capacidade de deformação plástica (OHRING, 1992)

Nos últimos anos a busca por materiais cerâmicos com características ajustadas a aplicações em micro-ondas e radiofrequência (RF) e que atendam a uma crescente demanda por dispositivos com vasta largura de banda ou que operem em uma frequência específica como aquelas utilizadas na telefonia móvel ou em sistemas de segurança, é sem sombra de dúvidas o objeto de pesquisa de diversas áreas das ciências e engenharias. Recentemente o foco na obtenção de novos compósitos estimulou a síntese de materiais cerâmicos com baixo coeficiente de temperatura na frequência de ressonância e alta permissividade dielétrica.

O óxido $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, cerâmica comumente chamada de CCTO, é o tema de muitos estudos na literatura associados à síntese e caracterização desta perovskita cúbica por causa de suas propriedades elétricas incomuns. Tem uma elevada permissividade dielétrica ($> 10^5$) ao longo de uma vasta gama de frequências a partir de $-50\text{ }^\circ\text{C}$ a $300\text{ }^\circ\text{C}$ (LUNKENHEIMER, 2002; YUAN, 2011), que é um material promissor considerando dispositivos de miniaturização para ser utilizado na indústria eletrônica. Os óxidos com a estrutura de perovskita são bem estáveis por seus elevados valores de ϵ , que levam esta classe de materiais para um grande número de aplicações tecnológicas. O CCTO também pode ser utilizado como sensor de umidade, concentração de O_2 e assim por diante (LI, 2010). Para otimizar o desempenho deste material, será introduzida uma segunda fase com baixa perda dielétrica e elevada tensão de ruptura de modo a formar um compósito cerâmico. O composto MgTiO_3 (MTO) é encontrado como um excelente material elétrico empregado em componentes de micro-ondas para uso em radares, GPS, e filtros (CHEN; HUANG, 2010), (JANTUNEN, 2000).

No estudo das cerâmicas avançadas, destacam-se as de estrutura cristalina estibiotantalita pertencentes à família ABO_4 ($\text{A} = \text{Bi}^{3+}$ ou Sb^{3+} e $\text{B} = \text{Nb}^{5+}$, Ta^{5+} ou Sb^{5+}), compostos de ferroelétricos e antiferroelétricos. A estrutura consiste em camadas de vértices partilhados, e o BO_6 é um octaédrico distorcido e paralelo ao plano (001) da célula unitária ortorrômbica. Eles são conhecidos por apresentarem excelentes propriedades ferroelétricas, piezoelétricas, piroelétricas e eletro-ópticas em temperatura ambiente. O BNO (BiNbO_4) existe em duas estruturas polimórficas, uma ortorrômbica (fase α) a baixas temperaturas e outra triclinica (fase β) em alta temperatura fase (ALMEIDA, 2010). Aurivellius (1951, p. 153) foi quem primeiro publicou sobre o BNO em sua fase triclinica e no mesmo trabalho reportou BiTaO_4 , ambos da família ABO_4 (AURIVELLIUS, 1951).

O estudo das propriedades destes materiais e o desenvolvimento de novos materiais com características específicas têm sido objeto de pesquisa nos setores de Engenharia dos Materiais. Inúmeras são as indústrias que dependem desses materiais para desenvolvimento de seus produtos, tais como os de dispositivos eletrônicos, comunicação (internet sem fio), informática e aeroespacial (satélite e radar) (CALLISTER, 2001), com a finalidade de atender o exigente mercado consumidor que prioriza o seu bem-estar acima de tudo. Nesse contexto a pesquisa é de grande importância para a busca de novos materiais que atendam às exigências que as aplicações eletromagnéticas modernas requerem das cerâmicas dielétricas e magnéticas, fazendo uso de novas técnicas e novos materiais, e conseqüentemente, chegando-se a um conjunto de soluções e ideias futuras que se espera ter para um grande número de aplicações

(PIRES JÚNIOR, 2014). Tais investigações solicitadas no presente trabalho são necessárias para uma investigação sistemática sobre o sistema ternário CuO-TiO₂-CaCO₃. Uma vez que existem grandes exigências técnicas para materiais de permissividade dielétrica elevada, é interessante investigar as propriedades dielétricas dos compósitos neste sistema ternário.

1.1 Motivação e Objetivos da Tese

A motivação deste trabalho se constrói pelo fato de que a tecnologia que está presente nos sistemas de telecomunicação é dependente de certos materiais capazes de operar com grande desempenho e eficiência na faixa onde estes dispositivos ou componentes são projetados, levando em conta o fator custo-benefício que é muito relevante. Porém é necessária a pesquisa sobre compósitos para ampliar o número de materiais com melhores características. Materiais cerâmicos na sua maioria apresentam mais que uma fase, como no caso dos policristalitos ou fases poliméricas, ou duas ou mais diferentes espécies de fases policristalinas (YOON; ZHANG; LEE, 2003). As propriedades totais destes compósitos dependem da interconexão, da fração de volume e das propriedades de cada fase. A descrição mais simples das propriedades totais do compósito segue a regra das misturas (YUAN, 2011). Para os materiais cerâmicos, o compósito é construído a partir de duas ou mais fases que permanecem separadas e distintas em um nível macroscópico, enquanto formam um único componente e que trabalham juntas para originar um compósito com novas características. As eletrocerâmicas estão cada vez mais promissoras para atender a demanda desse mercado crescente nestes últimos anos.

A pesquisa na área de materiais vem crescendo e contribuindo para a busca incessante de novos materiais aplicáveis como antenas ou dispositivos, com ênfase na região de micro-ondas. Contudo, existe uma ampla literatura na área de materiais favorecendo alternativas interessantes para a adaptação dos mesmos nas aplicações de antenas DRAs, por exemplo. Portanto, materiais com propriedades dielétricas adequadas ao projeto de antena podem ser facilmente escolhidos, no entanto, existem instabilidades na reprodução do processo de síntese (SOUZA, 2014).

Os materiais competem uns com os outros na conquista dos mercados atuais e futuros. No decorrer de determinado período de tempo, podem surgir vários fatores que levam um material ser substituído por outro. Entre os fatores mais relevantes estão o custo de produção, a qualidade das propriedades, a facilidade de obtenção, entre outros. A busca por

materiais que possam oferecer propriedades melhores do que os disponíveis no mercado é fundamental para o desenvolvimento de novos dispositivos e também para a diminuição do custo de produção.

Nesse sentido, a pesquisa sobre compósitos é empregada para a busca de novos materiais. Em geral os compósitos combinam materiais com propriedades específicas para uma aplicação particular. As propriedades da cerâmica resultante dependem das propriedades dos componentes, das quantidades relativas, da distribuição e do processo de preparação do compósito.

O objetivo deste estudo de tese é apreciar as propriedades dielétricas das amostras cerâmicas MTO sem e com várias adições de CCTO (2%, 4%, 6%, 8%, 10% e 12%) para aplicações, principalmente, na faixa de micro-ondas quando aplicada como uma antena cilíndrica de DRA. Será feito um estudo da síntese da matriz cerâmica MTO-CCTO com o intuito de determinar temperatura e tempo de calcinação e moagem. As amostras cerâmicas são estáveis e formam estruturas cristalinas com fase única em temperatura ambiente. Serão avaliadas e observadas as influências das adições da perovskita CCTO nas propriedades estruturais, elétricas e dielétricas da matriz cerâmica MTO. A simulação numérica em micro-ondas foi fundamental na investigação dos compósitos operando como antenas ressoadoras dielétricas, pois foi possível obter padrões de radiação dos campos distantes, ganho, diretividade e largura de banda através da perda de retorno e impedância de entrada obtida experimentalmente. Pretendemos estudar o BNO para o desenvolvimento de novos materiais com o objetivo de caracterizar a fase da matriz cerâmica BiNbO_4 (BNO) com aditivo de CuO para aplicações em dispositivos eletrônicos, tais como capacitores ou antenas ressoadoras dielétricas.

1.2 Organização estrutural da Tese

Após uma abordagem geral na introdução, serão apresentados em cada capítulo os aprofundamentos que justificam o trabalho desta tese. No capítulo 2 será apresentada uma fundamentação teórica sobre os principais assuntos que serão abordados nos capítulos seguintes. Dentro do capítulo de fundamentação teórica serão enfatizados os métodos, o tipo de cerâmica, suas aplicações para uma diversidade de configurações dos ressoadores dielétricos, em especial ressoadores cilíndricos. Em seguida serão abordados os fatores de antenas, tais como, eficiência de radiação e de condução, ganho, diretividade e largura de banda que são

definições importantes que devem ser apresentadas para bem fundamentar as conclusões quanto a real aplicação do material como antena. O capítulo 3 será estritamente dedicado aos procedimentos experimentais usados para preparação e caracterização ampla dos materiais estudados para aplicações como dispositivos de micro-ondas e radiofrequência, em especial aplicados a antenas. O capítulo 4 é dedicado aos resultados obtidos da matriz cerâmica MTO-CCTO e da fase BNO adicionado com óxido de cobre. A conclusão deste trabalho, comprovará as hipóteses levantadas a partir dos resultados encontrados em todos os procedimentos utilizados, desde a síntese, caracterização e análise das simulações e medidas espectroscópicas em micro-ondas e radiofrequência. A conclusão indicará, como continuidade do projeto apresentado, as perspectivas concretas de trabalhos futuros que podem melhorar a caracterização e ampliar as aplicações do material estudado.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

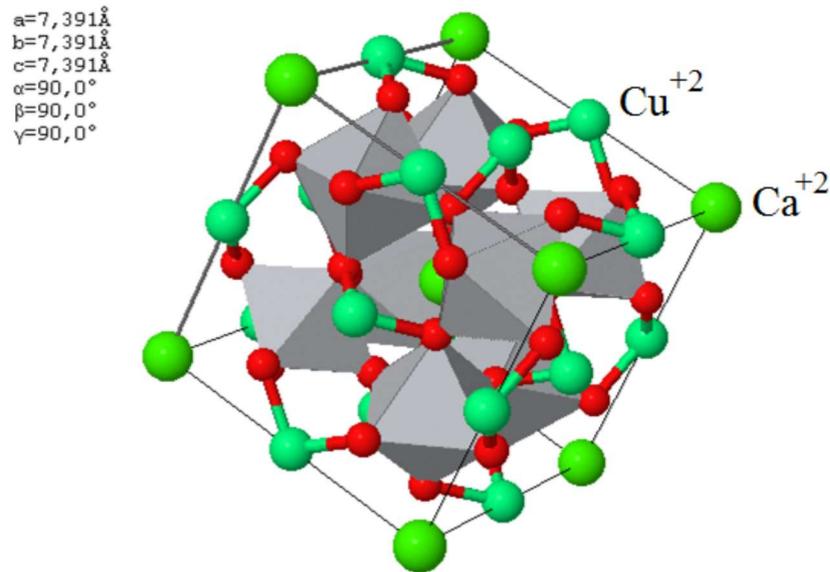
2.1 Perovskitas

Materiais com estruturas derivadas da perovskita têm sido amplamente empregados na confecção de dispositivos. Vários compostos dessa família têm sido aplicados como transdutores piezoelétrico e piroelétrico, matriz de lasers, cerâmicas transparentes, chaveadores eletro-ópticos, geradores de segundo harmônicos e etc (BHALLA; GUO; ROY, 2000).

Subramanian *et al* descobriu que o $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ possui um ϵ gigante da ordem de 10^4 , que é praticamente constante abaixo de 1 MHz ao longo de um amplo intervalo de temperatura de -173 a 327 ° C (SUBRAMANIAN, 2000). Esta resposta dielétrica torna ideal como material para uma gama de aplicações (RAMÍREZ, 2006). A célula unitária de CCTO foi identificada em 1979 como uma perovskita cúbica de corpo centrado com estrutura de grupo espacial $\text{Im}3$ e um parâmetro de rede de $7,391$ Å (BOCHU, 1979). Seguindo a notação usada para a estrutura relacionada com a perovskita (fórmula geral ABO_3), íons Ca^{2+} e Cu^{2+} ocupam o sítio-A e Ti^{4+} ocupa o sítio-B. A diferença de tamanho entre Ca^{2+} e Cu^{2+} , e sua ocupação ordenada no sítio-A, faz com que o octaedro TiO_6 sofra uma inclinação substancial, levando a uma super célula cúbica de corpo centrado de grupo espacial $\text{Im}3$ em que íons Ti^{4+} ocupam posição centrossimétrica nos locais octaédricos.

Cerâmicas baseadas em materiais com uma estrutura perovskita constituem uma classe importante de eletrocerâmicas (MOULSON; HERBERT, 2003), (KINGERY, 1977). As perovskitas formam uma grande família de cerâmicas, cuja denominação deriva do nome do mineral perovskita e possuem estruturas cristalinas semelhantes. O mineral perovskita foi descrito primeiramente em 1830 pelo geólogo Gustave Rose. Em seguida, um mineralogista muito importante, Count Lev Aleksevich Von Perovski, o apresentou tipicamente como um retículo cristalino cúbico. As perovskitas podem ser apresentadas na forma simples, como, por exemplo: CCTO (Figura 1).

Figura 1 – Estrutura do $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ mostra o octaedro TiO_6 , átomos de cobre ligados a dois átomos de oxigênio e grandes átomos de cálcio sem ligações.

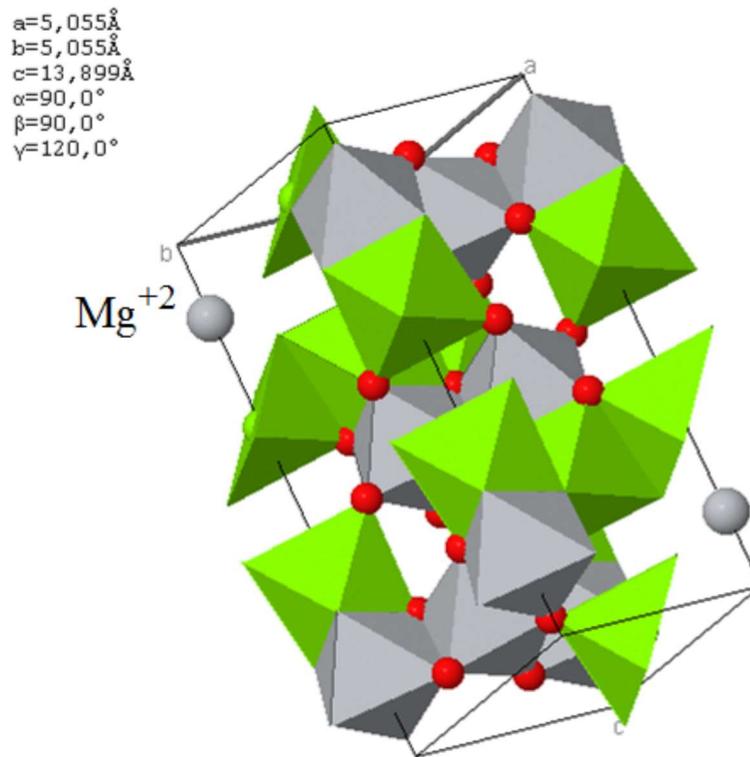


Fonte: (Copyright FIZ Karlsruhe and Hewat, 2009. ICSD Coll. Code 32002)

A este tipo de composto cerâmico, dá-se mais atenção por suas aplicações tecnológicas, assim como em capacitores multicamadas, transdutores piezelétricos e ressoadores de micro-ondas. A estrutura de uma perovskita ideal possui a fórmula BO_6 , onde os sítios octaédricos estão centrados sobre cones de um retículo cúbico simples e ligados aos íons oxigênio. O arranjo característico de muitas perovskitas $\text{A}(\text{B}'_{1-x}\text{B}''_x)\text{O}_3$ pode ser completamente entendido pela consideração de forças eletrostáticas e mecânicas geradas pela diferença de cargas eletrônicas e raios iônicos dos cátions B' e B'' (LIU; FU; HUANG, 2005). Embora o retículo cristalino das perovskitas seja tipicamente cúbico, alguns exemplos de mudanças podem ser introduzidos na estrutura. Por exemplo, o cátion Ti^{4+} do titanato de magnésio (MgTiO_3) pode ser estimulado para mudar a sua posição para fora do centro, resultando numa simetria não cúbica e, assim, gerando um dipolo eletrostático, no qual as cargas positivas e negativas se alinham em torres opostas à extremidade da estrutura (Figura 2). Este composto, assim como outros da família das perovskitas (CaTiO_3), pode obter uma alta permissividade dielétrica. Desta forma, materiais que apresentem estes compostos na sua constituição podem ser usados como capacitores e para aplicação em dispositivos passivos de micro-ondas, tais como as antenas ressoadoras dielétricas. A maioria dos capacitores produzidos contém cerâmicas do tipo perovskitas, onde a capacitância destes dispositivos é

fortemente acentuado através da adição de um material dielétrico sólido. Devido aos fatos apresentados é que algumas cerâmicas são prontamente transformadas em dielétricos eficientes.

Figura 2 – Estrutura do MgTiO_3 mostra os octaedros TiO_6 e MgO_6 com átomos de magnésio sem ligações.



Fonte (Copyright FIZ Karlsruhe and Hewat, 2009. ICSD Coll. Code 65794)

A origem dos fenômenos dielétricos em CCTO não é totalmente compreendida. Pode surgir a partir de fatores tanto intrínsecos como extrínsecos. Por exemplo, um momento de dipolo local associado com pequeno deslocamento do centro de massa do íons Ti^{4+} dentro do octaedro TiO_6 é um fator intrínseco. Os efeitos extrínsecos decorrentes, por exemplo, de limites de domínio (BRIZÉ, 2006) devem ser um das principais contribuições para o aumento da resposta dielétrica. Uma atenção pode ser dada também a cerâmica de titanato de magnésio (MTO), um material dielétrico muito conhecido e aplicado em frequências de micro-ondas. O MTO tem a estrutura do tipo de ilmenite, que pertence ao grupo espacial trigonal $R3$, dependendo da temperatura de síntese (HUANG; SHEN; PAN, 2007). Compósitos de CCTO com outros materiais cerâmicos têm sido bastante utilizados como antenas ressoadores dielétricos em sistemas de comunicação sem fio. Essas aplicações exigem uma combinação entre alta permissividade dielétrica com baixas perdas dielétricas e coeficiente de temperatura da frequência de ressonância τ_f próximo de zero.

O CCTO tem uma permissividade dielétrica em torno de 10000 em 1kHz, tendo um τ_f positivo em torno de 750 ppm/°C à 850 ppm/°C. A utilização de cerâmicas para micro-ondas com uma permissividade dielétrica alta e boa termoestabilidade junto com perdas dielétricas baixas em uma ampla faixa de frequências e temperaturas é um problema atual, visto que a aplicação de tais materiais na tecnologia de micro-ondas assegura a redução das dimensões totais do dispositivo de micro-ondas (NENASHEVA; KARTENKO, 2001). A comunicação em frequências de micro-ondas tem se tornado comum com o avanço das redes de comunicação. Assim, muitos materiais têm sido investigados para aplicações em micro-ondas (ZHANG, 2001). Assim sendo cerâmicas que apresentem constantes dielétricas com valores pequenos (por exemplo de 8 à 35) e com estabilidade térmica podem ser obtidas formando compósitos entre o CCTO e compostos apropriados de τ_f negativo.

2.2 O Método de Rietveld

Um método desenvolvido por Hugo Rietveld no final da década de 1960, surgiu como uma possibilidade para realizar simultaneamente refinamento de cela unitária, refinamento de estrutura cristalina, análise de microestrutura, análise quantitativa de fases e determinação de orientação preferencial com dados de difração de policristais, com precisão maior que qualquer outro método.

Para o método de Rietveld basicamente é feita uma comparação entre as contagens observada e calculada, a partir de um modelo, em cada posição angular medida; então se refinam parâmetros para minimizar a diferença entre tais contagens. O padrão estrutural adaptado por Rietveld inclui diversos tipos de parâmetros: parâmetros do perfil das reflexões, parâmetros de estrutura cristalina, parâmetros da intensidade e parâmetros globais.

Para os parâmetros da estrutura cristalina integram as coordenadas (x, y, z) da posição dos átomos na cela unitária; a densidade ocupacional das posições atômicas; os deslocamentos atômicos; as dimensões (a, b, c) da cela unitária e os ângulos (α, β, γ) entre os vetores; tensões e deformações; textura; tamanho de cristalitos; discordância e defeitos planares.

Com os parâmetros de perfil ou “função de perfil” das reflexões englobam a distribuição da intensidade, a largura das reflexões e a forma do pico. Os parâmetros globais contém a função da radiação de fundo e parâmetros de correção que abrangem o zero da escala

2θ , deslocamento da amostra e absorção. Os parâmetros de intensidade compreendem o fator de escala que ajusta a altura de todas as reflexões do padrão difratométrico.

Para esses parâmetros citados anteriormente oferecem o cálculo, através de um algoritmo, de um padrão difratométrico (forma digitalizada) adequado à(s) fase(s) que se pretende(m) estudar, onde se compara com todo o difratograma observado. A diferença entre ambos é então minimizada, fazendo variar os parâmetros no modelo estabelecido, fazendo uso de um processo de minimização baseado no princípio de “mínimos-quadrados”. Esta operação é denominada refinamento estrutural (PIRES JÚNIOR, 2014).

Nos últimas décadas foram criados diversos programas de refinamento que utilizam o método Rietveld, onde alguns deles ganharam diversas versões, principalmente o *DBWS*, *GSAS*, *Fullprof*, *simref* e *simpro* que são os programas mais manuseados pela comunidade científica.

Para cada um dos n pontos do difratograma é calculada uma intensidade y_{ci} a qual é comparada com a intensidade observada y_{oi} . Variações nos parâmetros podem causar variações tanto na forma quanto na intensidade dos picos. O que o método de Rietveld irá fazer é variar os parâmetros de forma a fazer com que a soma do quadrado da diferença entre a intensidade observada e a calculada ($\varepsilon_i = y_{ci} - y_{oi}$) atinja um valor mínimo. Ou seja, os parâmetros serão refinados através do método de mínimos quadrados, onde a quantidade a ser minimizada é dada pela equação M abaixo, chamada função minimização residual.

A função residual M é definida por:

$$M = \sum_j w_j (y_{oi} - y_{ci})^2 = \sum_j w_j \varepsilon_i^2, \quad (2.1)$$

onde:

$w_j = 1/y_{oi}$, é ponderação para cada intensidade;

y_{oi} é a intensidade observada na i -ésima iteração; e

y_{ci} é a intensidade calculada na i -ésima iteração.

Veja que essa soma se estende por todos os pontos do difratograma. A teoria do método de mínimos quadrados requer que as equações sejam lineares e que os pontos sejam linearmente independentes. Observa-se que os pesos w_j refletem apenas o erro de contagem aleatória nas intensidades observadas, não sendo considerado o erro nas intensidades calculadas. Se o padrão estrutural não é adequado, ou ainda, a forma do pico não esteja bem definida, a intensidade calculada estará com erro.

As informações sobre os parâmetros de rede e a simetria do cristal em análise, podem gerar os índices (hkl) das prováveis reflexões e suas posições $2\theta_k$, para um dado comprimento de onda. A cada reflexão pode ser ajustada uma distribuição, denominada função de perfil, $\Phi_K(2\theta_i - 2\theta_k)$, de modo que a intensidade bruta calculada y_{ci} para a posição $2\theta_i$ seja dada por:

$$y_{ci} = S_t \sum_k L_k |F_k|^2 \phi_k(2\theta_i - 2\theta_k) P_k A_k(2\theta_i - 2\theta_k) + y_{bi}, \quad (2.2)$$

onde:

S_t é o fator de escala;

k é o índice de Miller para reflexão de Bragg;

L_k representa a função de polarização e de Lorentz;

ϕ é a função do perfil de reflexão;

P_k é o fator de correção para orientação preferencial;

A é o fator de absorção ou de assimetria;

F_k é o fator de estrutura para a k -ésima reflexão de Bragg;

y_{bi} é a intensidade da radiação de fundo ou ruído na i -ésima interação;

θ_i e θ_k representa a varredura angular para a i -ésima e k -ésima da reflexão de Bragg.

Com essa expressão, deve-se obter o melhor ajuste possível às intensidades medidas, refinando-se o valor do fator de escala e os parâmetros implícitos nos demais fatores. A observação quantitativa de fases baseia-se em dois fatos simples: 1) cada material cristalino produz um difratograma característico, as intensidades dos picos de cada fase são proporcionais à massa da fase presente na amostra; e 2) o fator de escala é proporcional à intensidade do difratograma de cada fase, significando que as quantidades relativas de massa das fases que constituem a amostra podem ser obtidas dos fatores de escala resultantes do refinamento estrutural pelo método de Rietveld.

Um bom ajuste depende de um modelo ajustado, isto é, se o modelo contém os parâmetros necessários para descrever a estrutura cristalina, bem como do alcance de um mínimo global (e não-local). Um refinamento é concluído quando os parâmetros não variam mais e a função minimização atingiu o seu valor. Entretanto, a convergência deve ser acompanhada através de alguns índices que são calculados ao final de cada ciclo de refinamento, e que fornecem uma orientação ao usuário para tomar decisões sobre prosseguir, parar ou finalizar o processo de refinamento (PIRES JÚNIOR, 2014).

A avaliação do ajuste ou refinamento do difratograma é feita através da análise de fatores de confiança. No refinamento Rietveld, um dos fatores de confiança analisados é o R_{wp} , dado por:

$$R_{wp} = \left(\frac{\sum_j w_j (y_{oj} - y_{cj})^2}{\sum_j w_j (y_{oj})^2} \right)^{1/2}. \quad (2.3)$$

O R_{wp} é na verdade o peso do residual, de modo que, pontos de dados de maior intensidade são mais importantes que pontos de dados de baixa intensidade. Note que o numerador dessa equação é exatamente a função minimização (eq. 2.1). Esse é o índice que deve ser analisado para verificar se o refinamento está convergindo. Se R_{wp} está diminuindo, então o refinamento está sendo bem sucedido. No final do refinamento ele não deve estar mais variando, significando que o mínimo já foi atingido. Se R_{wp} está aumentando, então algum(s) parâmetro(s) está(ão) divergindo do valor real, ou seja, está se afastando do valor que fornece o mínimo de M e o refinamento deve ser interrompido para uma análise mais detalhada dos parâmetros sendo refinados.

O índice de qualidade do refinamento é dado pela expressão:

$$S = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} = \left(\frac{\sum_j w_j (y_{oj} - y_{cj})^2}{N - P} \right)^{1/2}. \quad (2.4)$$

R_{exp} é o valor estatisticamente esperado para o R_{wp} ; N é o número de pontos considerados, ou seja, o número de pontos sendo utilizados no refinamento; e P é o número de parâmetros refinados. Para valores de $S < 1$ indicam ajuste inadequado da radiação de fundo, tempo insuficiente de contagem ou utilização de maior número de parâmetros do que o necessário. Enfim, S deve estar próximo de 1,0 ao término do refinamento, significando que nada mais pode ser melhorado, pois o R_{wp} já atingiu o limite que se pode esperar para aqueles dados de difração medidos. O R_{exp} é dado por:

$$R_{exp} = \left(\frac{N - P}{\sum_j w_j (y_{oj})^2} \right)^{1/2}. \quad (2.5)$$

2.3 Método de Arquimedes

A Picnometria (método de Arquimedes) tem como base o princípio de Arquimedes: “Um fluido em equilíbrio age sobre um corpo nele imerso com uma força vertical para cima (empuxo) aplicada no centro de gravidade do volume do fluido deslocado, equivalente à fração

do volume do corpo que submergiu, cuja intensidade é igual ao peso do volume de fluido deslocado.”

Pelo princípio de Arquimedes e considerando que a densidade de cada amostra é maior que o da água destilada, visto que o peso de cada uma delas (P_a) é maior que o empuxo (E) da água sobre cada uma individualmente, as amostras ficam sujeitas a uma força resultante vertical para baixo comumente denominada de peso aparente (P_{ap}). Como, por definição, o empuxo é equivalente ao peso da água deslocada pela amostra cerâmica de igual volume:

$$E = \rho_{\text{água}} V g; \quad P_a = m g; \quad V = \frac{m_a}{\rho_a}; \quad (2.6)$$

$$E = \frac{P_a}{\rho_a}; \quad E = P_a - P_{ap}; \quad (2.7)$$

$$V = \frac{(P_a - P_{ap})}{g \rho_{\text{água}}}. \quad (2.8)$$

onde V é o volume do líquido deslocado ou o volume da amostra que submerge por completo.

É importante verificar que, no cálculo da densidade da amostra porosa, parte da água será deslocada para dentro dos poros por meio da superfície da amostra. Assim, se esta porosidade for contínua (poros interligados), a água será distribuída por boa parte da amostra submersa, inviabilizando a determinação da densidade ponderada pelos poros ou a determinação da própria porosidade. Logo o procedimento adequado para medida de densidade de amostra porosa é promover a entrada de água nos poros. Isso é possível pela imersão da amostra em água destilada em um picnômetro (Figura 3) por um período de contato de 24 horas no mínimo. Desta forma pode-se determinar o volume de líquido deslocado apenas pelo limite geométrico convexo da amostra, onde na equação 2.8 o peso da amostra é substituído pelo peso da amostra úmida (P'_a), o peso aparente úmido (P'_{ap}) é o peso aparente da amostra úmida que está sujeito a um empuxo (E) igual ao determinado pelo volume da amostra sem o preenchimento dos poros com água. Portanto, o volume determinado por este procedimento não inclui o volume de poros, pois não há mais um percentual do volume de água deslocado para os poros (SOUZA, 2014). Assim, para o caso de amostras porosas, a equação passa a ser:

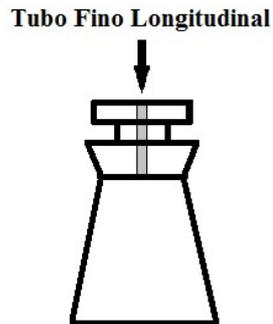
$$V = \frac{(P'_a - P'_{ap})}{g \rho_{\text{água}}}; \quad V = \frac{(m'_a - m'_{ap})}{\rho_{\text{água}}}. \quad (2.9)$$

Portanto a equação da densidade das amostras levando em conta a porosidade é dada por:

$$\rho = \frac{m_s}{(m'_a - m'_{ap})} \rho_{\text{água}}. \quad (2.10)$$

Onde m_s é a massa da amostra seca.

Figura 3 – Picnômetro para medida de massa aparente das amostras.



Fonte Próprio Autor

A precisão na determinação da densidade pela equação 2.10 está sujeita a uma medida exata de massa seca e massa úmida.

2.4 Propriedades Dielétricas

As propriedades dielétricas dos diversos materiais utilizados na fabricação de componentes microeletrônicos desempenham um papel importante na obtenção de circuitos integrados. Uma compreensão básica das propriedades dielétricas será necessária. Uma propriedade importante de um material dielétrico é a sua permissividade. A permissividade (ϵ) é uma quantidade física que descreve como um campo elétrico afeta e é afetado por um meio dielétrico, e é determinada pela capacidade de um material polarizar em resposta ao campo elétrico, e assim reduzir este campo dentro do material (CHEN, 2009), (ASAMI, 2002).

A origem da palavra dielétrica é derivada do Grego, que significa “através de”; porém, o dielétrico se refere a materiais que permitem a passagem do fluxo elétrico (ou campo elétrico), mas não de partículas. Portanto o dielétrico é um isolador de eletricidade, não permitindo a passagem de nenhuma partícula, inclusive o elétron. Assim, não existe condução de corrente elétrica. Todo material dielétrico real é imperfeito, e assim, permite em certo nível a passagem de partículas (KAO, 2004).

Vários fenômenos dielétricos, tais como: a polarização, processos de relaxação e o comportamento dos portadores de carga são responsáveis por propriedades dielétricas. Para os materiais dielétricos, os portadores de cargas originados da estrutura, defeitos químicos e sua interação com os portadores de carga injetados por contatos elétricos ou outras fontes de excitação sempre tem função de destaque nesses fenômenos.

Em 1837, Faraday introduziu a ideia da permissividade através da razão entre a capacitância do condensador totalmente preenchido com material dielétrico e a capacitância do mesmo condensador vazio (espaço livre) (FARADAY, 1938).

Em 1873, Maxwell consolidou as descobertas da lei de Coulomb, a lei de condutividade elétrica de Ohm, a lei de indução magnética e elétrica de Faraday e Ampère, compactando toda essa teoria eletromagnética nas suas quatro equações, chamadas de equações de Maxwell, que governa os fenômenos eletromagnéticos (MAXWELL, 1954).

As quatro equações de Maxwell, na forma diferencial, são:

$$\nabla \times \vec{D} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \text{ (Lei de Faraday)} \quad (2.11)$$

$$\nabla \times \vec{H} = \vec{J} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}, \text{ (Lei Circuital de Ampère)} \quad (2.12)$$

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho, \text{ (Lei de Gauss para Eletrostática)} \quad (2.13)$$

$$\nabla \cdot \vec{H} = 0, \text{ (Lei de Gauss para Magnetostática)} \quad (2.14)$$

onde, \mathbf{D} , \mathbf{H} e \mathbf{J} são os vetores densidade de fluxo elétrico ou deslocamento elétrico, densidade de fluxo magnético ou indução magnética e densidade de corrente elétrica, respectivamente. Além disso, ρ é a densidade de carga. Portanto, as equações de Maxwell descrevem o comportamento dos campos eletromagnéticos, e suas interações com os materiais resultando em todos os fenômenos eletromagnéticos. O parâmetro \mathbf{B} se relaciona com o \mathbf{H} , \mathbf{D} com \mathbf{E} , e \mathbf{J} com \mathbf{E} , através das relações:

$$\mathbf{B} = \mu \mathbf{H}, \quad (2.15)$$

$$\mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{E}, \quad (2.16)$$

$$\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E}, \quad (2.17)$$

onde ε , μ e σ são, respectivamente, a permissividade, permeabilidade e a condutividade do material. A natureza desses parâmetros é diretamente associada com efeito agregado de deformação da estrutura atômica e ao movimento de portadores de carga causado por campos

eletromagnéticos, o qual é principalmente devido à magnetização, polarização e condução elétrica. Os valores de μ e ε podem ser expressos em função dos valores relativos:

$$\mu = \mu_r \mu_0; \mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ H/m}, \quad (2.18)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_r \varepsilon_0; \varepsilon_0 = \frac{10^{-9}}{36\pi} \text{ F/m}, \quad (2.19)$$

onde μ_0 e ε_0 são respectivamente as permeabilidade e permissividade do espaço livre. Os parâmetros μ_r e ε_r são chamados de permeabilidade relativa e permissividade relativa, respectivamente. Diferente da resposta do vácuo, a resposta de materiais dielétricos a campos externos geralmente depende da frequência do campo. Esta dependência de frequência reflete no fato de que a polarização de um material não responde instantaneamente a um campo aplicado. A resposta deve sempre ser causal (em virtude do campo aplicado) que pode ser representado por uma diferença de fase. Por esta razão a permissividade é muitas vezes tratada como uma função complexa (uma vez que os números complexos permitem a especificação de amplitude e fase) da frequência do campo aplicado (WASER, 2005), (MAEX, 2003).

Uma vez que a resposta dos materiais para campos alternados é caracterizada por uma permissividade complexa, que é natural para separar a parte real e imaginária, será dada, por convenção, da seguinte maneira (MAEX, 2003):

$$\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon'' = \frac{D_0}{E_0} (\cos\delta - j\sin\delta), \quad (2.20)$$

$$\varepsilon = (\varepsilon_r' - j\varepsilon_r'')\varepsilon_0, \quad (2.21)$$

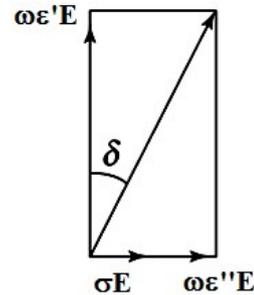
onde ε' é a parte real da permissividade, que está relacionada com a energia armazenada dentro do meio; ε'' é a parte imaginária da permissividade, que está relacionada com a dissipação (ou perda) de energia dentro do meio; δ é a diferença de fase entre o deslocamento elétrico (D) e o campo elétrico (E); D_0 e E_0 são o amplitudes do deslocamento elétrico e campo elétrico, respectivamente; j é a unidade imaginária.

A vantagem de substâncias com elevado ε' é o fato de que eles permitem uma redução no volume físico de condensadores e, portanto, uma redução do tamanho dos produtos do dispositivo. A dispersão da resposta dielétrica conduz a perdas dielétricas que pode ser expresso matematicamente pela parte imaginária (ε'') da permissividade dielétrica complexa. Quanto mais baixa a perda dielétrica, mais eficaz é o material dielétrico.

Perdas dielétricas são descritos geralmente pela tangente de perda (Figura 4):

$$\text{tg}\delta = \frac{\varepsilon_r''}{\varepsilon_r'}. \quad (2.22)$$

Figura 4– Resposta de um capacitor de placas paralelas diante um campo elétrico alternado.



Fonte Próprio Autor

Esta definição do fator de dissipação (tangente de perda) é a razão entre a energia dissipada pela energia armazenada no material dielétrico. A energia dissipada normalmente se transforma em calor ou é irradiada como frequências de rádio no ar. Todos os dielétricos (exceto vácuo) têm dois tipos de perdas. Uma é uma perda de condução, que representa o fluxo de carga real através do dielétrico. A outra é uma perda dielétrica devido a um campo elétrico alternado.

A permissividade dielétrica está diretamente relacionada com a capacitância do material dielétrico (C), que é utilizado para o cálculo da permissividade dielétrica do material.

$$C = \epsilon' \frac{A}{d} = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{A}{d}, \quad (2.23)$$

onde ϵ_0 é a permissividade no vácuo, A é a área da amostra e d é a espessura da amostra.

O produto da frequência angular ω pelo fator de perdas ϵ''_r é igual à condutividade elétrica em regime alternado, dada por:

$$\sigma_{ac} = \omega \epsilon''_r = \omega \epsilon'_r \tan \delta, \quad (2.24)$$

conhecida como condutividade ôhmica, tem unidade dada em $(\Omega \cdot m)^{-1}$, e está relacionada a frequência de dispersão de ϵ'_r e as perdas dielétricas.

2.5 Espectroscopia de Impedância Complexa

A espectroscopia de impedância tem sido um método muito utilizado na pesquisa científica por representar uma medida elétrica relativamente simples que pode oferecer informações detalhadas sobre o sistema, como por exemplo, propriedades dielétricas e até informações sobre a microestrutura do material (GUSSO, 2008).

Ressalta-se que a medida de impedância elétrica é não destrutiva e possui uma precisão adequada para o estudo de materiais e dispositivos (BARSOUKOV; MACDONALD, 2005). Nas medidas de espectroscopia de impedância, a frequência se estende de 0,1 mHz a

100 GHz sendo que, no intervalo de frequência entre 0,1 mHz a 100 MHz, na maioria dos casos, a medida é relativamente simples de ser feita. Ela pode ser automatizada controlando-se a varredura de frequência, a amplitude do sinal, a tensão de polarização, a precisão da medida, etc (TERUYA, 2008). Na espectroscopia de impedância aplicamos uma perturbação no sistema que consiste na maioria dos casos, numa tensão alternada e medimos a corrente através da amostra. A partir desta corrente avaliamos a resposta dielétrica a tensões aplicadas em função da frequência (KAO, 2004).

No caso de materiais dielétricos, a resposta do material não acontece instantaneamente devido à inércia das cargas elétricas. A aplicação de um campo elétrico alternado em materiais cerâmicos provoca uma dispersão dos íons no material e uma redistribuição da carga espacial difusa no material. Esse regime requer um certo tempo (tempo de relaxação) estabelecer uma nova distribuição de carga após a aplicação do campo. Esse tempo é chamado de tempo de relaxação (SALES, 2011). Com o valor medido da impedância complexa em função da frequência podemos determinar o valor da capacitância e determinar a permissividade complexa do material a ser examinado com a espectroscopia de impedância (PIRES JÚNIOR, 2010).

A partir do gráfico da parte real da permissividade em função da parte imaginária da permissividade, podemos estimar o tempo de relaxação do material estudado e, através de equações empíricas, identificar qual modelo que melhor descreve as características medidas.

Existem, na literatura, diversos modelos e equações empíricas para estudar a relaxação dielétrica de materiais. O modelo de Debye (DEBYE, 1929) é o mais simples e descreve um material com um único tempo de relaxação dipolar. A partir da equação de Debye, os pesquisadores Cole-Cole (COLE; COLE 1941), Cole-Davidson (DAVIDSON; COLE 1951) e Havriliak-Negami (HAVRILIAK; NEGAMI, 1967) propuseram equações empíricas para descrever curvas experimentais (BÖTTCHER; BORDEWIJK, 1978; ASAMI, 2002).

2.5.1 Modelo de Debye

O relaxamento de Debye foi o primeiro modelo de relaxação dielétrica proposto por Debye (1929), que é a resposta de relaxamento dielétrico de uma população ideal e não interagem de dipolos em um campo elétrico externo alternado. A equação de Debye assume que a condutividade do material é zero, orientação livre de dipolos que não interagem, e todos

dipolos exibem apenas um tempo de relaxação. Assim, a sua permissividade dielétrica pode ser escrita como:

$$\varepsilon'_r - \varepsilon'_{r\infty} = \frac{\varepsilon'_{rs} - \varepsilon'_{r\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (2.25)$$

$$\varepsilon''_r = (\varepsilon'_{rs} - \varepsilon'_{r\infty}) \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (2.26)$$

$$\text{tg} \delta = \frac{\varepsilon''_r}{\varepsilon'_r} = \frac{(\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}) \omega \tau}{\varepsilon_{rs} + \varepsilon_{r\infty} \omega^2 \tau^2}, \quad (2.27)$$

onde ε_{rs} é a permissividade estática, $\varepsilon_{r\infty}$ é a permissividade no limite de alta frequência, τ é a característica do tempo de relaxação e $\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}$ reflete a força do processo de relaxação. Nas equações de Debye, a frequência de relaxação é dada por $\omega_r = 1/\tau$. Devido ao fato da polarização ocorrer pelos mesmos processos ativados termicamente que dão origem à condutividade DC, τ dependerá da temperatura por um fator exponencial e será representado pela equação abaixo (RODRIGUES, 2010):

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_A}{kT}\right). \quad (2.28)$$

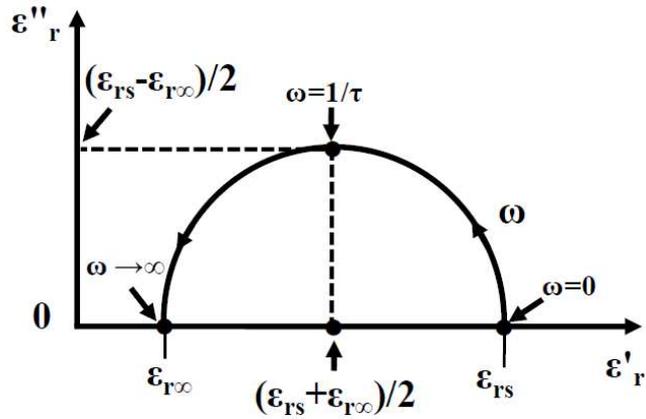
E_A representa a energia de ativação, k a constante de Boltzmann e T a temperatura. Combinando as equações (2.25) e (2.26) e eliminando o termo $\omega\tau$, temos que:

$$\left(\varepsilon'_r - \frac{\varepsilon_{rs} + \varepsilon_{r\infty}}{2}\right)^2 + \varepsilon''_r{}^2 = \left(\frac{\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}}{2}\right)^2. \quad (2.29)$$

O esquema da relação $\varepsilon'_r - \varepsilon''_r$ é mostrada nas Figura 5 e Figura 6. A $\text{tg} \delta$ atinge o seu máximo em ω_r :

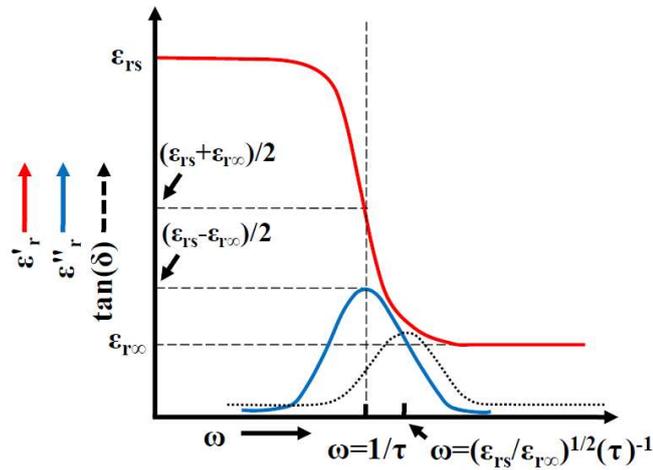
$$\text{tg} \delta_{\omega=\omega_r} = \frac{\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}}{2(\varepsilon_{rs}\varepsilon_{r\infty})^{1/2}}. \quad (2.30)$$

Figura 5 – Diagrama de Argand de ϵ_r'' x ϵ_r' para casos com único tempo de relaxação (KAO, 2004).



Fonte (XIAOBING, 2009)

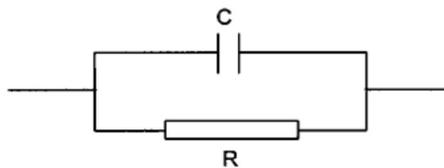
Figura 6 – O esquema de ϵ_r' , ϵ_r'' e $\text{tg}\delta$ como função de ω baseado na equação de Debye.



Fonte (XIAOBING, 2009)

Podemos perceber que ao plotarmos $\epsilon_r''(\omega)$ contra $\epsilon_r'(\omega)$ a partir das equações 2.25 e 2.26, este terá a forma de um semicírculo, como podemos verificar na Figura 5.

Figura 7 – Circuito RC em paralelo.



Fonte (KAO, 2004)

Na Figura 7 exibimos um circuito RC em paralelo que apresenta uma impedância cuja resposta em função da frequência pode levar a um semicírculo como o da Figura 5. A partir do comportamento gráfico da impedância em função da frequência é possível parametrizar um

modelo equivalente de circuito, composto de resistores, capacitores e outros elementos. (RODRIGUES, 2010).

Conforme mencionamos anteriormente, as equações de Debye se aplicam ao caso em que há apenas uma constante de tempo de relaxação, o que nem sempre irá ocorrer. Para materiais dielétricos, o mais comum é a ocorrência de uma distribuição de tempos de relaxação (KAO, 2004).

2.5.2 Equação de Cole-Cole

Equação de Debye não se encaixa nos resultados experimentais para a maioria dos materiais dielétricos que têm um conjunto de tempo de relaxamento. Portanto, existem muitas equações empíricas de relaxamento que foram introduzidas para descrever os fenômenos de relaxamento. Um exemplo disso é o modelo de Cole-Cole (1941;1942) (Figura 8), que propuseram alteração na equação de Debye, de modo que ela pode ser reescrita da forma apresentada na equação 2.31.

$$\varepsilon_r^* - \varepsilon_{r\infty} = \varepsilon_r - \varepsilon_{r\infty} - j\varepsilon_r' = \frac{\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}}{1 + (j\omega\tau_0)^{1-\alpha}}. \quad (2.31)$$

Nesta equação, α é um parâmetro que varia ($0 < \alpha < 1$). Quando $\alpha = 1$, a equação de Cole-Cole reduz-se à equação de Debye. Outros pesquisadores sugeriram modificações na equação empírica de Cole-Cole. A seguir apresentamos algumas dessas variações (KAO, 2004):

Equação de Debye:

$$\varepsilon_r^* - \varepsilon_{r\infty} = \frac{\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}}{1 + j\omega\tau}. \quad (2.32)$$

Equação de Davidson-Cole:

$$\varepsilon_r^* - \varepsilon_{r\infty} = \frac{\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}}{1 + (j\omega\tau)^\beta}. \quad (2.33)$$

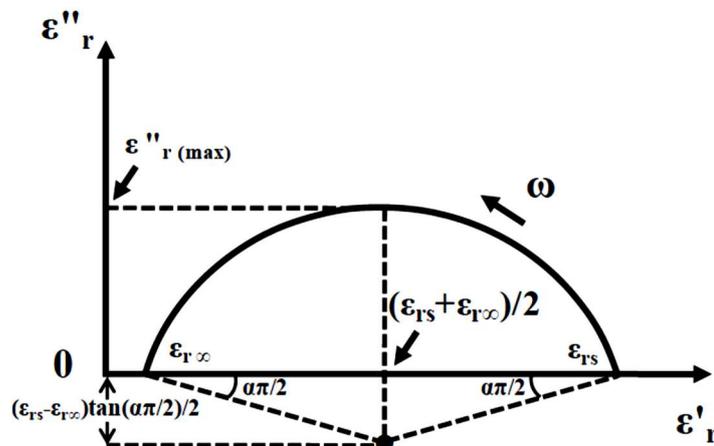
Equação de Havriliak-Negami:

$$\varepsilon_r^* - \varepsilon_{r\infty} = \frac{\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}}{\left[1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}\right]^\beta}. \quad (2.34)$$

Todas estas equações dependem dos parâmetros α e β , que devem assumir valores nos intervalos, $0 < \alpha < 1$ e $0 < \beta < 1$.

Pelo que foi exposto, a técnica de espectroscopia de impedância se mostra eficaz na caracterização elétrica de interfaces e materiais dielétricos para componentes eletrônicos como capacitores, baterias, entre outros dispositivos, principalmente por ser não destrutiva (MOULSON, 2003).

Figura 8 – O gráfico Cole-Cole para material dielétrico com um conjunto de tempo de relaxamento com base na equação de Cole-Cole.



Fonte (XIAOBING, 2009)

Para o circuito representado pela Figura 7 podemos escrever a impedância conforme a seguir:

$$Z^* = \frac{R(1 - j\omega RC)}{(1 + \omega^2 R^2 C^2)} \quad (2.35)$$

Desenvolvendo a equação 2.35 podemos escrever as componentes, real e imaginária da impedância respectivamente.

$$Z_{re} = \frac{R}{(1 + \omega^2 R^2 C^2)}, \quad (2.36)$$

$$-Z_{im} = \frac{\omega R^2 C}{(1 + \omega^2 R^2 C^2)}. \quad (2.37)$$

Sabemos que a constante de tempo do circuito representado pela Figura 7 é $\tau = RC$, então reescrevendo as equações acima, obtemos:

$$Z_{re} = \frac{R}{(1 + \omega^2 \tau^2)}, \quad (2.38)$$

$$-Z_{im} = \frac{R\omega\tau}{(1 + \omega^2 \tau^2)}. \quad (2.39)$$

Comparando as equações 2.38 e 2.39 com as equações 2.25 e 2.26 podemos perceber que estão no mesmo formato, com R no lugar de $(\epsilon'_{rs} - \epsilon'_{r\infty})$.

2.5.3 Antena Ressonadora Dielétrica (DRA)

Uma antena é um componente que converte a propagação de ondas em uma linha de transmissão para o espaço livre (transmissão), ou vice-versa (recepção) (BALANIS,1997), (POZAR, 1998). Neste trabalho vamos nos restringir ao estudo de antenas ressoadoras dielétricas (DRA). Os materiais dielétricos aplicados em micro-ondas desempenham um papel principal na sociedade, com uma grande variedade de aplicações, que vão desde à comunicação terrestre até os satélites. O crescimento que tem surgido em sistemas de transporte inteligente (ITS), radiodifusão por satélite e em telecomunicações de micro-ondas, resultou em um aumento da procura de ressoadores dielétricos (DR's).

Ressoadores dielétricos geralmente consistem de um disco de cerâmica, que tem uma alta permissividade e um baixo fator de dissipação, usados principalmente em dispositivos de comunicação sem fio. Todo esse crescimento no campo dos sistemas de comunicação sem fio possui um dispositivo principal que é a antena. Para o desenvolvimento de antenas altamente eficientes, de baixo custo e pequeno porte que possam ser embutidas em produtos sem fio, são necessários dispositivos que se adequem à portabilidade e segurança, que possuam um baixo consumo de energia e dispositivos sem fio que atendam às características de multi-banda.

Nos últimos anos, duas classes de antenas foram bastante investigadas: as antenas de microfita e as antenas ressoadoras dielétricas (DRA's). Ambas são altamente adequadas para o desenvolvimento destes sistemas modernos de comunicação sem fio.

Durante vários anos o Ressonador Dielétrico (DR) foi usado principalmente em circuitos de micro-ondas, como oscilador e filtro, para aplicações tradicionais de armazenamento de energia e não como um radiador (LUK; LEUNG, 2003). O uso do DR como antena somente foi aceito após a publicação em 1983 do artigo sobre Antena Ressonadora Dielétrica (DRA) Cilíndrica, no qual esta antena mostrou-se capaz de proporcionar radiação

eficiente na direção normal ao seu plano de terra mantendo muitas das características necessárias para futuras aplicações na região de frequência de onda milimétrica (LUK; LEUNG, 2003), (LONG, 1983).

Uma das principais vantagens da DRA é seu elevado grau de flexibilidade e versatilidade, permitindo o desenvolvimento de modelos que atendam uma ampla gama de aplicação (PETOSA, 2007). Por conta disso ela apresenta novas possibilidades para o ramo das comunicações sem fio.

Como principais vantagens da utilização de DRA para aplicações reais, podemos citar (PETOSA, 2007):

- ✓ Possuir uma geometria simples, de fácil fabricação e que apresente baixo custo;
- ✓ Dimensões na ordem de $\frac{c}{f_r \sqrt{\epsilon_r}}$, onde c é a velocidade da luz no vácuo, f_r é a frequência de ressonância e ϵ_r é a permissividade dielétrica do material que é feito a DRA;
- ✓ Constantes dielétricas $\epsilon_r > 10$, permitindo a miniaturização e o controle das larguras de banda;
- ✓ Possuir mecanismo de excitação simples
- ✓ Materiais de baixa perda dielétrica, fornecendo altos fatores de qualidade;
- ✓ Coeficientes de temperatura próximos de zero, permitindo uma operação mais estável do dispositivo.

As DRAs podem ser fabricadas de várias formas e com diferentes materiais. As principais formas geométricas são cilíndrica, retangular, hemisférica. Alguns destas formas das DRAs estão representadas na Figura 9 (LUK; LEUNG, 2003).

Figura 9 – Blocos de cerâmicas dielétricas desenvolvidas em laboratório.

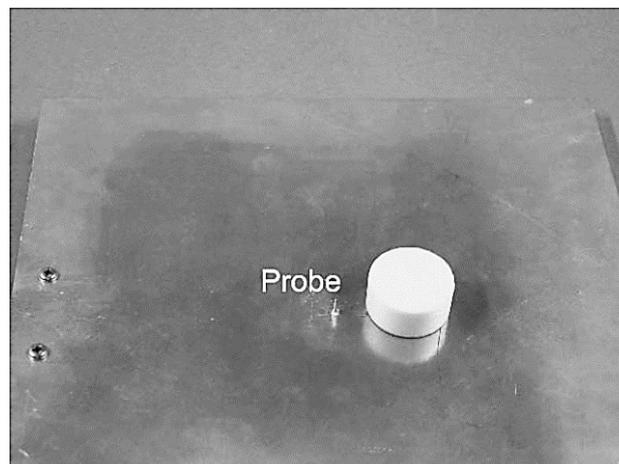


Fonte (MARTINS, 2013)

Das geometrias estudadas a cilíndrica oferece grande flexibilidade de configurações, onde a razão raio/altura controla a frequência de ressonância (f_0) e o fator de qualidade (Q) (LUK; LEUNG, 2003).

Existem vários métodos de excitação estudados ao longo dos anos. Para o presente trabalho ficaremos com o método de excitação por probe coaxial, Figura 10.

Figura 10 – Excitação de DRA utilizando probe coaxial para o estudo das amostras.



Fonte (MARTINS, 2013)

2.6 DRA cilíndrica (CDRA)

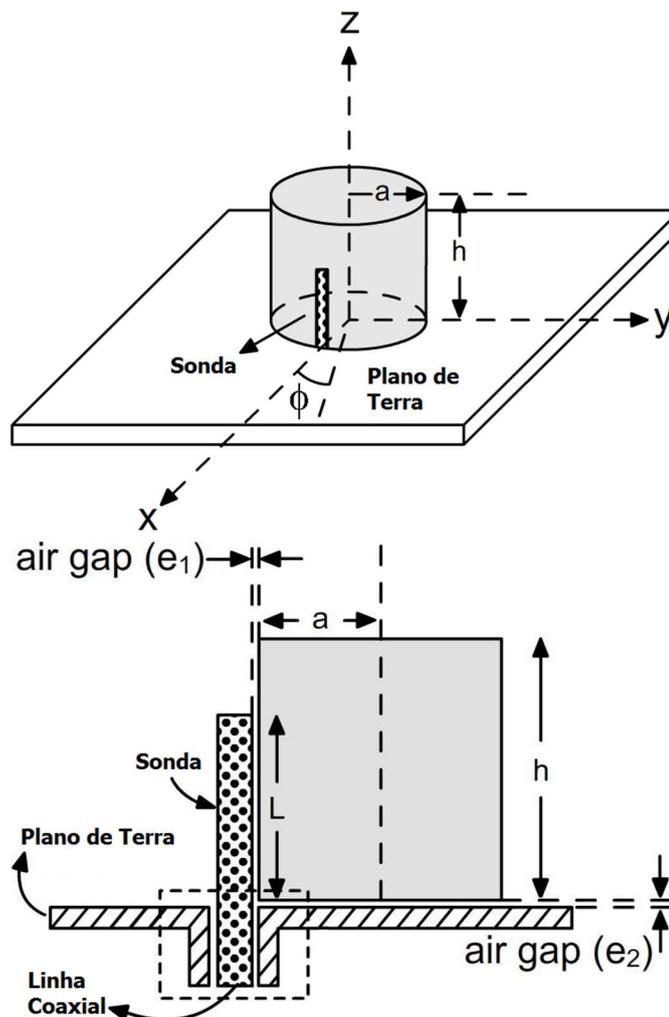
As DRAs cilíndricas apresentam uma grande flexibilidade, pois a partir do raio da peça e da altura da antena, para um mesmo material, podemos controlar a frequência de ressonância e o fator Q . Assim, para uma permissividade dielétrica fixa e uma dada frequência

de ressonância, diferentes fatores de Q podem ser obtidos através da variação das dimensões da DRA (PETOSA, 2007).

Independente de suas formas, as DRAs operam em seus modos fundamentais irradiando como um dipolo (LUK; LEUNG, 2003). Os principais modos ressonantes são chamados Transversal Elétrico (TE) e Transversal Magnético (TM), e podem também apresentar os modos híbridos (HEM). Os modos TE e TM podem ser entendidos como aqueles modos cuja componente de campo elétrico e magnético, respectivamente, em um dado eixo é nula (RODRIGUES, 2010).

A Figura 11 mostra a geometria de uma DRA cilíndrica, de raio a , e altura h . A solução aproximada para os campos dentro do ressoador usando-se coordenadas cilíndricas e o modelo de cavidades ressonantes para os modos TE e TM na direção Z, pode ser visto nas equações 2.40 e 2.41 (LUK et al., 1983):

Figura 11 – DRA cilíndrico com plano de terra em $z = 0$.



Fonte Próprio Autor

$$\psi_{TE_{n\phi m}} = J_n \left(\frac{X_{np}}{a} \rho \right) \begin{cases} \text{sen}(n\phi) \\ \cos(n\phi) \end{cases} \text{sen} \left[\frac{(2m+1)\pi z}{2d} \right], \quad (2.40)$$

$$\psi_{TM_{n\phi m}} = J_n \left(\frac{X'_{np}}{a} \rho \right) \begin{cases} \text{sen}(n\phi) \\ \cos(n\phi) \end{cases} \cos \left[\frac{(2m+1)\pi z}{2d} \right]. \quad (2.41)$$

Os índices subscritos em cada modo se referem às variações do campo nas direções azimutal ($n = \phi$), radial ($p = \rho$) e axial ($m = z$). O termo J_n é a função de Bessel de ordem n de primeira ordem.

A escolha de $\cos(n\phi)$ e $\text{sen}(n\phi)$ depende da posição de alimentação. Através da equação de separação:

$$k_r^2 + k_z^2 = \varepsilon_r \left(\frac{2\pi f}{c} \right)^2. \quad (2.42)$$

Nesta equação k_r e k_z são os números de onda dentro do ressonador nas direções r e z , respectivamente, f é a frequência de ressonância e c a velocidade da luz. Os números de onda assumindo superfícies condutoras perfeitamente magnéticas são dados pelas equações abaixo:

$$k_r = \frac{1}{a} \begin{cases} X_{np}^{TE} \\ X_{np}^{TM} \end{cases}, \quad (2.43)$$

$$k_z = \frac{(2m+1)\pi}{2d}. \quad (2.44)$$

Substituindo as equações 2.43 e 2.44 na equação 2.42, temos:

$$f_{npm} = \frac{1}{2\pi a \sqrt{\mu\varepsilon}} \sqrt{\left\{ \begin{matrix} X_{np}^{TE} \\ X_{np}^{TM} \end{matrix} \right\}^2 + \left[\frac{\pi a}{2d} (2m+1) \right]^2}. \quad (2.45)$$

A partir do que foi explanado nesta seção podemos verificar que o ressonador dielétrico cilíndrico (CDRA) oferece grande flexibilidade, pois através da razão raio (a) e altura (h) do ressonador pode-se controlar a frequência de ressonância e o fator de qualidade com boa precisão, uma vez que a permissividade (ε) e a permeabilidade (μ) são características do próprio material.

2.7 Fatores de Antenas

A descrição das características de uma antena, bem como a avaliação de seu desempenho, depende de um conjunto de fatores que serão relatados a seguir.

1) Áreas equivalentes da antena: As áreas são usadas para descrever as características de recepção da antena quando uma onda incide sobre ela. Para estas áreas podemos abranger a área de abertura efetiva, a área equivalente de espalhamento, a área equivalente de perda e a área equivalente de captura. Em geral, a área de captura total é igual à soma das outras três áreas. Podemos adaptar ainda a área efetiva parcial, para uma dada polarização e em uma dada direção, com sendo a “razão entre a potência disponível nos terminais de uma antena receptora e a densidade de fluxo de potência de uma onda plana que incide sobre a antena, a partir da direção especificada, com polarização diferente da polarização da antena receptora” (BALANIS, 1997).

2) Comprimento vetorial equivalente: É uma quantidade utilizada para determinar a tensão induzida em seus terminais em circuito aberto, quando da incidência de uma onda. É uma quantidade vetorial complexa, chamada também de altura efetiva, sendo uma grandeza de campo distante. É utilizado também para determinar sua eficiência de polarização.

3) Densidade de potência total irradiada: O vetor de Poynting instantâneo é a quantidade utilizada para determinar a potência associada a ondas eletromagnéticas e é, definido como:

$$\vec{\phi} = \vec{E} \times \vec{H}, \quad (2.46)$$

onde $\vec{\phi}$ é o vetor de Poynting instantâneo, E é a intensidade de campo elétrico instantâneo e H é a intensidade da indução magnética instantânea. Como o vetor de Poynting representa densidade de potência, medida em W/m^2 , a potência total que atravessa uma superfície fechada pode ser obtida por integração da componente normal do vetor de Poynting ao longo de toda a superfície. A média temporal do vetor de Poynting (densidade média de potência) pode ser escrita como:

$$\vec{\phi}_{méd}(x, y, z) = \frac{1}{2} Re[\vec{E} \times \vec{H}], \quad (2.47)$$

em que E e H são campos complexos com variações harmônicas no tempo da forma $e^{j\omega t}$.

4) Diagrama de irradiação: É definido como uma função matemática ou representação gráfica das propriedades de irradiação de uma antena em função das coordenadas espaciais (BALANIS,

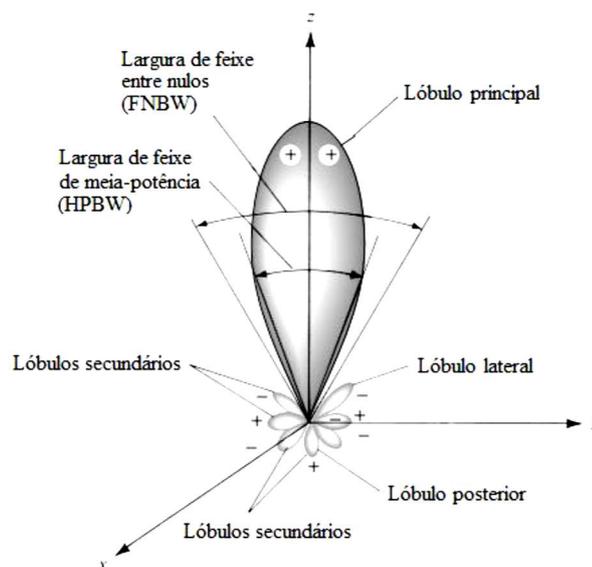
1997). A legislação brasileira define, conforme a ANATEL (Agência Nacional de Telecomunicações), que o diagrama de irradiação é um “diagrama representando a densidade de potência radiada pela antena, em um dado plano, a uma distância uniforme da antena, em função de um ângulo medido a partir de uma direção de referência, para uma dada polarização do campo elétrico”. A citada norma considera diagramas descritos em função do sistema de coordenadas esféricas. Dentre os diagramas de irradiação, consideram-se três diagramas específicos: diagrama de amplitude de campo elétrico ou magnético em escala linear, diagrama de amplitude de potência em escala linear e diagrama de amplitude de potência em escala logarítmica (dB).

5) Diretividade: É definida como “a razão entre a intensidade de radiação em uma dada direção da antena e a intensidade de radiação média, segundo norma IEEE (1983), e dada pela equação:

$$D = \frac{U}{U_0} = \frac{4\pi U}{P_{rad}}, \quad (2.48)$$

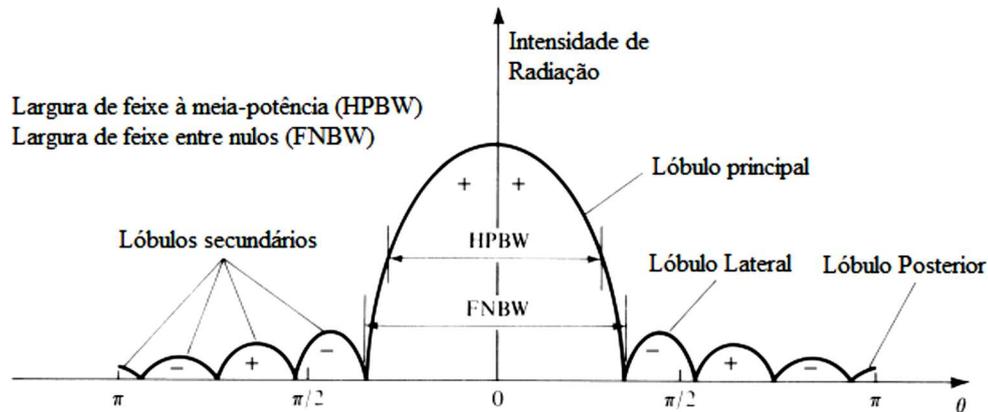
onde U é a intensidade de irradiação (W/unidade de ângulo sólido), U_0 é a intensidade de irradiação de uma fonte isotrópica (W/unidade de ângulo sólido) e P_{rad} é a potência irradiada total (W). A intensidade de irradiação média é igual à potência total irradiada pela antena dividida por 4π . Caso a direção não seja especificada, considerar-se-á a direção de máxima intensidade de irradiação. Na Figura 13, observa-se o gráfico linear do diagrama de potência bidimensional correspondente à Figura 12.

Figura 12 – Larguras de feixe e lóbulos de um diagrama de radiação.



Fonte: (BALANIS, 2009)

Figura 13 – Gráfico bidimensional de um diagrama de radiação.



Fonte: (BALANIS, 2009)

6) Diretividade máxima e área máxima efetiva: A área máxima efetiva (A_{em}) de qualquer antena está relacionada à sua diretividade máxima (D_0) por:

$$A_{em} = \frac{\lambda^2}{4\pi} D_0. \quad (2.49)$$

7) Eficiência total da antena: Uma antena apresenta diversos tipos de eficiência, dentre elas a eficiência de reflexão (e_r), que trata do descasamento de impedância entre linha de transmissão e antena; eficiência condutiva (e_c), que se refere às perdas ôhmicas em materiais condutores; eficiência dielétrica (e_d), que se refere às perdas ôhmicas em materiais dielétricos. A eficiência total (e_t) é o produto destas três eficiências primeiras, ou seja:

$$e_t = e_r(e_c e_d) = (1 - |\Gamma|^2) e_{cd}, \quad (2.50)$$

onde Γ é o coeficiente de reflexão de tensão na entrada dos terminais da antena. $e_{cd} = e_c e_d$

8) Eficiência de feixe: É uma quantidade de potência contida no lóbulo principal em relação à potência total, caso seja escolhido um cone cujo ângulo sólido corresponda à ocorrência do primeiro nulo no diagrama de irradiação.

9) Ganho: O ganho é definido como “a razão entre a intensidade de irradiação, em uma dada direção, e a intensidade de irradiação que seria obtida se a potência aceita pela antena fosse irradiada isotropicamente. A intensidade de irradiação correspondente à potência irradiada isotropicamente é igual à potência aceita pela antena dividida por 4π ” (BALANIS, 2009), relacionado pela equação:

$$G = 4\pi \frac{U(\theta, \varphi)}{P_E}, \quad (2.51)$$

$$G_0 = e_{cd} D_0, \quad (2.52)$$

onde G_0 é o ganho máximo.

10) Impedância de entrada: Definida como sendo “a impedância apresentada pela antena em seus terminais ou a razão entre tensão e corrente em um par de terminais, ou a razão entre componentes apropriadas de campos elétrico e magnético em um ponto” (BALANIS, 2009).

11) Intensidade de irradiação: Definida como sendo “a potência irradiada pela antena por unidade de ângulo sólido”. É um parâmetro de campo distante que pode ser obtido de acordo com:

$$U = r^2 W_{rad} . \quad (2.53)$$

Onde U é a intensidade de irradiação (W/unidade de ângulo sólido), W_{rad} é a densidade de potência associada à parcela real do campo eletromagnético de uma antena (W/m²) (densidade de irradiação) e r é a distância considerada até a antena.

12) Largura de banda: Definida como sendo “a faixa de frequências na qual o desempenho da antena, referido a algumas características, atende um padrão especificado”. Para antenas de banda estreita, a largura de banda é representada por um percentual dado pela diferença entre as frequências superior e inferior em relação à frequência central que é a frequência de ressonância. 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 a seguir:

$$BW = \frac{\Delta f}{f_0} , \quad (2.54)$$

onde f_0 é a frequência central da banda analisada e Δf é o tamanho da banda, dado geralmente em MHz ou GHz nas faixas de radiofrequência e micro-ondas, e a relação entre ambas multiplicada por 100 nos dá o percentual de largura de banda.

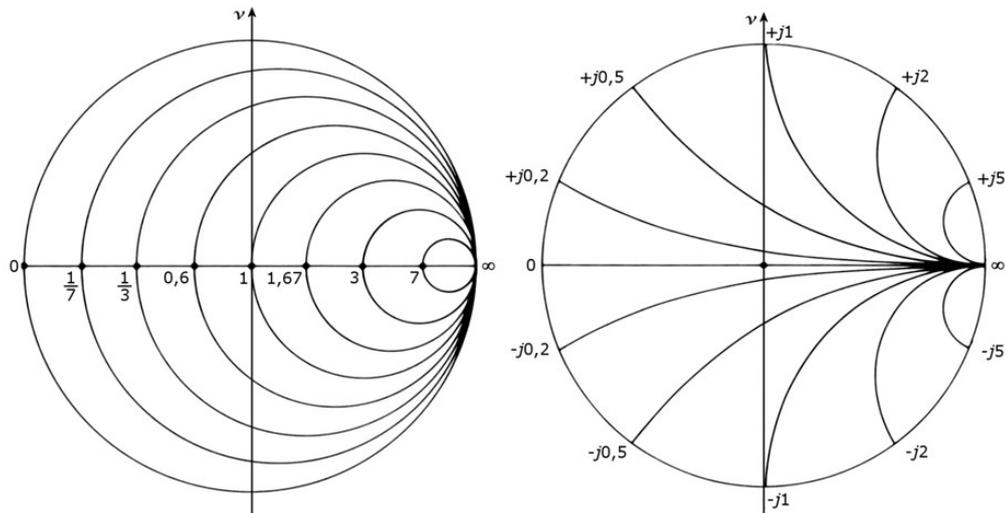
13) Largura de feixe: Definida como sendo a separação angular entre dois pontos idênticos e em lados opostos do máximo do diagrama de radiação. As larguras de feixe mais usadas são a largura de feixe de meia potência (*HPBW*) e a largura de feixe entre nulos (*FNBW*). A Figura 12 apresenta tais larguras de feixe, bem como alguns lóbulos de irradiação de um padrão de antena. Os lóbulos são porções de um diagrama de radiação limitadas por regiões de intensidade de irradiação relativamente fracas (BALANIS, 2009).

14) Polarização: É a polarização da onda irradiada, geralmente especificada em relação à direção de ganho máximo. A polarização pode ser classificada como: linear, circular ou elíptica. A polarização de uma onda recebida por uma antena é definida como “a polarização de uma onda plana incidente de uma dada direção, com uma densidade de fluxo de potência, que resulta na máxima potência disponível nos terminais da antena” (BALANIS, 2009).

2.8 Carta de Smith

Um dos recursos gráficos para cálculos de linhas de transmissão mais utilizado é o que foi idealizado por Phillip Hagar Smith em 1939. O método se baseia numa carta de impedâncias denominada Carta de Smith, que consiste em lugares geométricos de valores de resistência constante e de reatância constante traçados num diagrama polar. A Carta de Smith permite que se encontre, de maneira simples, como as impedâncias são transformadas ao longo de uma linha de transmissão e como relacionar a impedância com o coeficiente de reflexão, com a razão de onda estacionária ou com as posições onde ocorrem os máximos e os mínimos de onda estacionária. Combinando-se as operações, a carta permite determinar os pontos de casamento de impedância, e dimensionar o elemento reativo.

Figura 14 – (a) Círculos de resistência (R), (b) Linhas de reatância (X).



Fonte: Próprio Autor

Pode-se definir a impedância normalizada como:

$$\bar{Z} = \frac{Z}{Z_0} = \bar{r} + j\bar{x}, \quad (2.55)$$

onde, Z_0 é a impedância característica de uma linha de transmissão, \bar{r} é a parte real da impedância normalizada e \bar{x} é a parte imaginária da impedância normalizada. O coeficiente de reflexão na forma complexa, pode ser definido como:

$$\Gamma = \Gamma_r + j\Gamma_i = |\Gamma|e^{j\theta}, \quad (2.56)$$

onde,

$$|\Gamma| = \sqrt{\Gamma_r^2 + \Gamma_i^2}, \quad (2.57)$$

$$\theta = \arctg \frac{\Gamma_i}{\Gamma_r}. \quad (2.58)$$

A relação entre o coeficiente de reflexão com a impedância é dada por:

$$\Gamma = \frac{Z-Z_0}{Z+Z_0}, \quad (2.59)$$

Usando a expressão 2.54, podemos reescrever 2.58 como:

$$\Gamma = \frac{\bar{Z}-1}{\bar{Z}+1}. \quad (2.60)$$

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 um valor próximo de 1 (ALMEIDA, 2011). O VSWR é definido como a razão da máxima voltagem pela mínima voltagem,

$$\text{VSWR} = \frac{V_{\max}}{V_{\min}} = \frac{1+|\Gamma|}{1-|\Gamma|}. \quad (2.61)$$

Quando $|\Gamma| = 0 \rightarrow \text{VSWR} = 1$ teremos toda a potência transmitida pela antena e não haverá reflexão. Contudo, esse caso seria ideal; tipicamente, $\text{VSWR} \leq 2$ é aceitável para várias aplicações. A perda de retorno e a eficiência de reflexão também são obtidas a partir do coeficiente de reflexão pelas seguintes relações (em dB), respectivamente:

$$\text{RL} = 20 \log |\Gamma|^{-1}, \quad (2.62)$$

$$e_r = 1 - |\Gamma|^2. \quad (2.63)$$

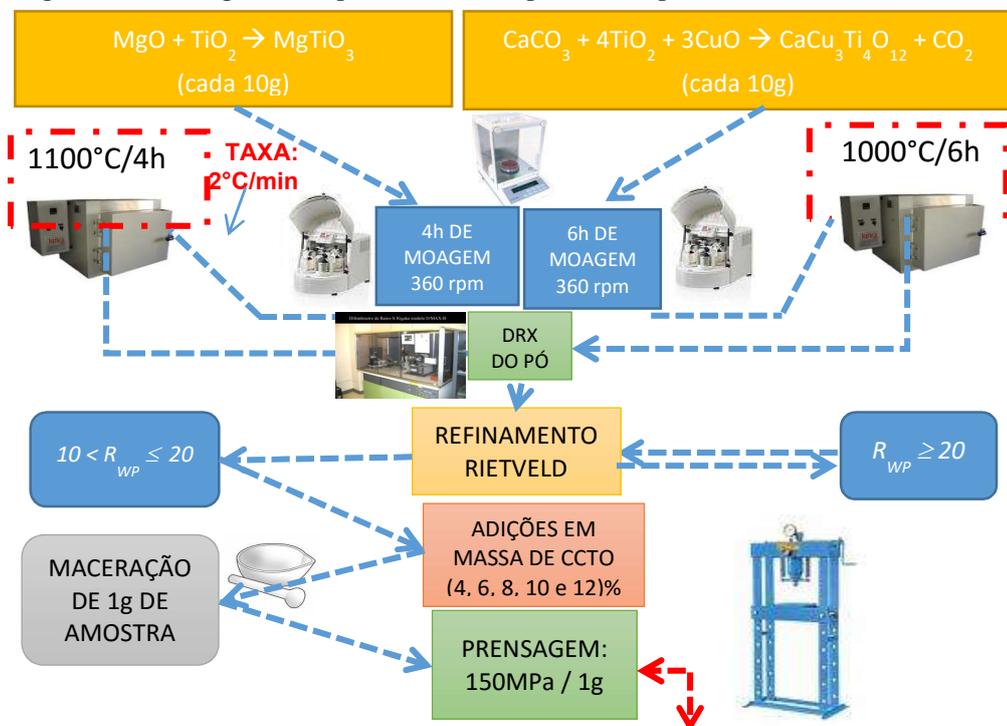
3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

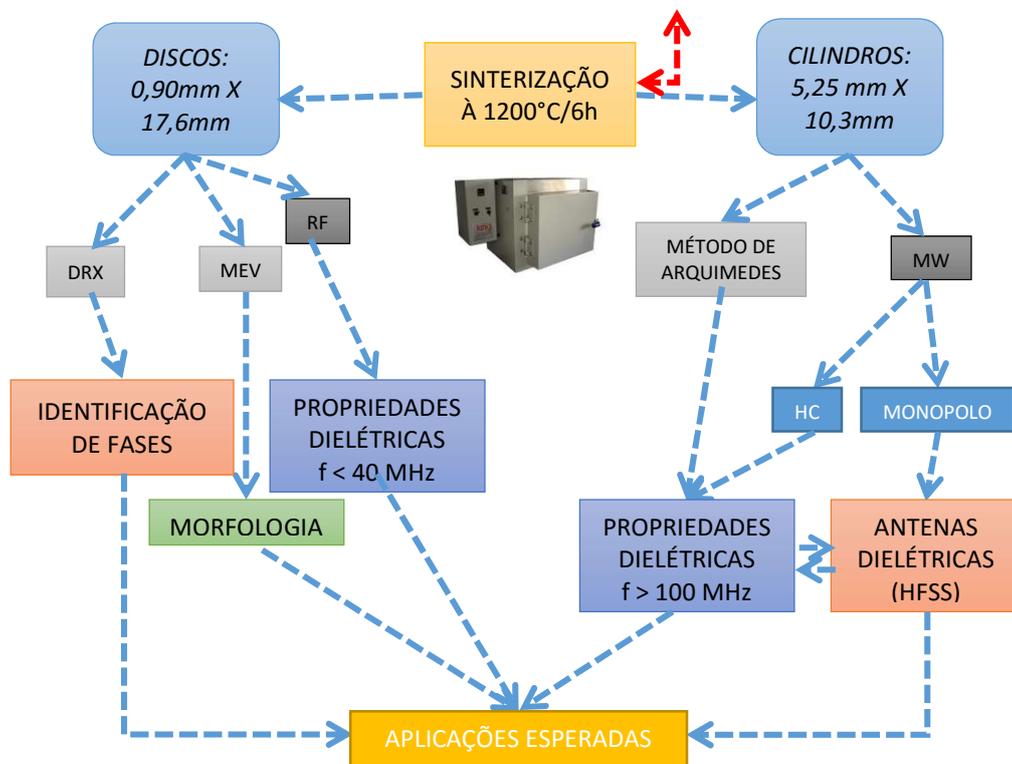
Neste capítulo serão apresentados os procedimentos experimentais utilizados neste trabalho. O ponto de partida desse capítulo está na Figura 15 onde está representado todo o procedimento experimental desenvolvido. A Figura 15 representa todos os passos descritos, que vão da revisão bibliográfica até as etapas finais de confecção das peças e posteriores medidas de rádio frequência (RF) e micro-ondas (MW).

Em geral, o processamento de materiais cerâmicos obedece à seguinte sequência: seleção e pesagem estequiométrica e dos reagentes; homogeneização manual ou por meio de moagem mecânica, tratamento térmico ou calcinação, visando à formação das fases desejadas; conformação do material ou moldagem através de prensagem; sinterização ou queima e, finalmente, acabamento das peças produzidas (Figura 15).

Nos capítulos seguintes apresentamos de forma mais detalhada as etapas destes procedimentos experimentais, onde serão descritos os materiais, equipamentos e métodos utilizados na preparação da série cerâmica $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO).

Figura 15 – Fluxograma do procedimento experimental para a fabricação das amostras.





Fonte: Próprio Autor

3.1 Preparação das amostras

O material cerâmico $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12} - \text{MgTiO}_3$ foi preparado a partir do método de reação do estado sólido também conhecido como método cerâmico convencional. A Tabela 1 mostra os óxidos de partida e suas concentrações utilizadas para a obtenção dos produtos desejados.

Tabela 1 – Formulações e identificação das amostras sintetizadas.

Reagentes				Cerâmica
Óxido	Pureza (%)	Fabricante	Composição em Massa (%)	
CaCO_3	99,9	VETEC	15,20	$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO)
TiO_2	99,9	VETEC	48,54	
CuO	99,0	VETEC	36,26	
MgO	99,0	VETEC	33,53	MgTiO_3 (MTO)
TiO_2	99,9	VETEC	66,47	

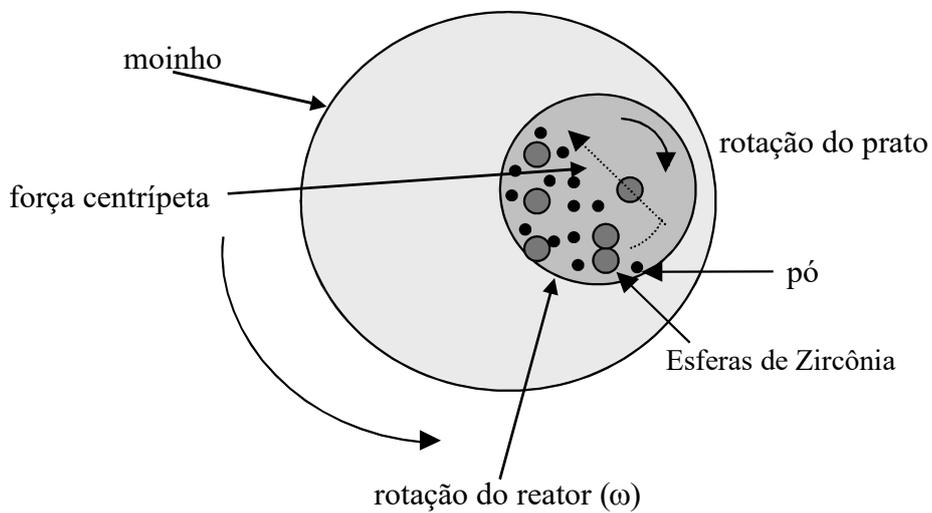
Fonte: Próprio Autor

As reações químicas que melhor descrevem a síntese das fases, ignorados outros mecanismos que possam envolver reações intermediárias e laterais, são representadas pelas equações:



Após os cálculos estequiométricos, os óxidos foram pesados nas quantidades desejadas e, em seguida, cada par de reagente foi misturado num almofariz. As misturas foram levadas para processamento por moagem mecânica de alta energia por 6 horas para a fase $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ e 4 horas para a fase MgTiO_3 . Os reatores onde se processa a moagem mecânica têm forma cilíndrica e feitos de poliacetal (Figura 16). Além dos reagentes, a cada reator de moagem foram adicionadas 97,7g de esferas de zircônia (ZrO_2) para cada 10g de reagente. Foi utilizado um moinho planetário *Fritsch Pulverisette 6* com o objetivo de melhor homogeneizar os reagentes de partida e ativar o pó pela diminuição do tamanho das partículas e apto a suportar até quatro reatores simultaneamente. Sobre as esferas e os materiais inseridos nos reatores durante esse processo de moagem, agem forças centrífugas originadas da rotação do recipiente sobre seu próprio eixo (e translação em relação ao suporte), e, ainda, devido à rotação (sobre seu próprio eixo) do suporte que o sustenta, conforme ilustrado na Figura 17 (daí a terminologia moinho planetário). A moagem foi feita utilizando-se uma rotação de 360 rpm. A cada meia hora, o sistema era posto em repouso durante 10 min. O moinho foi programado para operar em modo reverso, mudando, assim, seu sentido de rotação para cada novo ciclo de meia hora.

Figura 16 – Plano horizontal do moinho e reator.



Fonte: Próprio Autor

Após a moagem, as amostras foram colocadas em cadinhos de alumina e levadas ao forno para a calcinação, a fim de finalizar o processo reação de estado sólido. A Tabela 2 apresenta as temperaturas e os tempos de calcinação para cada fase, bem como, os tempos de moagem. Os valores de temperatura e de tempo de calcinação foram obtidos após diversos testes, escolhendo-se aqueles que possibilitaram a formação de fases mais puras possíveis. Todos os tratamentos térmicos foram realizados em fornos resistivos da marca *Jung*, que

trabalham com o controlador modelo *N1100* da *Novus*. Todos os tratamentos térmicos foram realizados à atmosfera ambiente. A taxa empregada foi de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$, para aquecimento e para resfriamento.

Figura 17 – Moinho do tipo planetário da marca Fritsch.



Fonte: Próprio Autor

Tabela 2 – Temperatura de calcinação e tempos de moagem e de calcinação.

Reagentes			
Cerâmica	Tempo de Moagem (h)	Temperatura de Calcinação ($^{\circ}\text{C}$)	Tempo de Calcinação (h)
CCTO	6	1000	6
MTO	4	1100	4

Fonte: Próprio Autor

A confirmação da formação das fases foi feita analisando-se as amostras por difração de raios X.

3.2 Difração de Raio – X

As medidas de Difração de Raios-x, após a calcinação, foram obtidas à temperatura ambiente (300 K), passo angular (2θ) igual a $0,02^{\circ}$, ângulo inicial (2θ) igual a 20° , ângulo final (2θ) igual a 80° e velocidade angular do feixe igual a $0,5^{\circ}/\text{min}$ em modo contínuo, visando a

confirmação das fases desejadas e caracterização de estrutura cristalina. Os dados difratométricos foram obtidos por um difratômetro de raios-X (*Rigaku* modelo *DMAXB*) na geometria parafocal Bragg-Brentano. O difratômetro era composto por um monocromador, um tubo convencional de raios-X (alvo de cobre), ajustado para operar com uma potência máxima de 2 kW, um goniômetro, um conjunto de fendas e um sistema de detecção. Foi utilizada radiação das linhas $K_{\alpha 1}$ do cobre, o qual possui comprimento de onda aproximadamente igual a 1,54056 Å.

A maioria dos parâmetros instrumentais e estruturais foi refinado. Para execução do refinamento, as informações indispensáveis acerca da estrutura do material, contidas no arquivo de entrada, foram coletadas do banco de dados do *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) da CAPES.

O programa usado para a análise Rietveld, *DBWS9807a*, tem um arquivo de entrada no formato de texto que contém todos os dados da estrutura de um material similar ao da amostra identificada. Dentro deste arquivo existem sequências de “códigos” (*codewords*) que determinam quais os parâmetros instrumentais e estruturais a serem refinados. A Tabela 3 mostra a sequência usada no processo de refinamento.

Tabela 3 – Sequência de parâmetros para o refinamento das amostras.

<i>codeword</i>	Parâmetros	<i>codeword</i>	Parâmetros
1	Deslocamento da amostra	6	NA e NB
2	background	7	Parâmetros de rede (a, b, c ; α, β, γ) e orientação preferencial, se existir
3	Fator de escala	8	Posições atômicas (x, y, z) e parâmetros térmicos isotrópicos ou anisotrópicos
4	W	9	V e U
5	Fator de assimetria	10	Fator de ocupação, se necessário

Fonte: Próprio Autor

A sequência no modo da realização do refinamento consistiu em ajustar parâmetros de deslocamento da amostra com relação ao plano do cristal, fundo (background), fator de escala, largura do pico de difração a meia altura (W), fator de assimetria, perfil de pico (NA e NB), parâmetros de rede (a, b, c ; α, β, γ), possível orientação preferencial, posições atômicas (x, y, z), parâmetros térmicos isotrópicos ou anisotrópicos e parâmetros instrumentais (U e V). Vale ressaltar que foi feito refinamento para as posições atômicas especiais, visto que isso é um parâmetro intrínseco da amostra, e uma atenção especial foi dada ao refinamento dos parâmetros de rede.

Os dados foram colhidos do arquivo de saída do refinamento Rietveld (RIETVELD, 1969) foi usado para calcular o tamanho médio das partículas (cristalitos). A análise do tamanho do cristalito (L_{hkl}) foi determinada usando a equação de Scherrer, onde K é o coeficiente de forma (possuindo valor entre 0,9 e 1), λ é o comprimento de onda (1,5405Å), β é a largura de pico máxima a meia altura (*FWHM - full width at half maximum*) para cada fase e θ é o ângulo de difração.

$$L_c = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (3.3)$$

O parâmetro β foi corrigido usando a seguinte equação:

$$\beta = \sqrt{w_{\text{exp}}^2 - w_{\text{inst}}^2}, \quad (3.4)$$

onde w_{exp} , w_{inst} são as larguras experimentais e instrumentais, respectivamente, obtidas do modelo de pó padrão do LaB₆ usando a seguinte expressão:

$$w_{\text{inst}} = \sqrt{U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W}, \quad (3.5)$$

onde U, V e W foram extraídos dos parâmetros de refinamento Rietveld da amostra LaB₆. O tamanho do cristalito dos pós foi obtido, assumindo coeficiente $k = 1$.

3.3 Fabricação das pastilhas cerâmicas dos compósitos

De posse das fases CCTO e MTO, foram preparados os compósitos: [x-1]MTO – [x]CCTO (com $x = 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,10$ e $0,12$, em percentual de massa) e ganharam nomenclatura conforme a Tabela 4. As fases foram misturadas através de moagem manual em almofariz. Após a mistura, as amostras foram prensadas na forma de pastilhas e em seguida, sinterizadas. A prensagem das pastilhas foi feita sob pressão uniaxial de aproximadamente 150 MPa em um molde cilíndrico de aço, com 15 mm de diâmetro. Para cada pastilha, foi pesada uma quantidade de massa suficiente para que o corpo verde ficasse com espessura entre 1 mm e 2 mm. Essas dimensões foram escolhidas de tal modo que fossem adequadas para as medidas dielétricas em radiofrequências (RF).

Tabela 4 – Nomenclatura das amostras preparadas.

Amostra	Nomenclatura
$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	CCTO
$(\text{MgTiO}_3)_{0,88}(\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12})_{0,12}$	MCC12
$(\text{MgTiO}_3)_{0,90}(\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12})_{0,10}$	MCC10
$(\text{MgTiO}_3)_{0,92}(\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12})_{0,08}$	MCC8
$(\text{MgTiO}_3)_{0,94}(\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12})_{0,06}$	MCC6
$(\text{MgTiO}_3)_{0,96}(\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12})_{0,04}$	MCC4
MgTiO_3	MTO

Fonte: Próprio Autor

Com o objetivo de medir as propriedades dos materiais na faixa de micro-ondas (MW) e também para testes como antenas ressoadoras dielétricas (DRAs), as amostras dos compósitos foram conformadas na forma de ressoadores cilíndricos com dimensões em torno de 17 mm de diâmetro e 8,5 mm de altura. Essas peças foram moldadas em matriz de aço utilizando-se os mesmos procedimentos de conformação das pastilhas para medidas em radiofrequências.

A sinterização das amostras foi realizada nos mesmos fornos utilizados para a calcinação. Testes foram realizados para se determinar os valores de temperatura e de tempo de sinterização. Os valores utilizados foram aqueles que permitiram melhores características de densificação e melhores propriedades dielétricas, respeitando o menor ponto de fusão das fases extremas. As amostras foram sinterizadas a 1200 °C durante 6h em refratários e deixadas resfriar a uma taxa de 2 °C/min a temperatura ambiente. A taxa empregada foi de 2°C/min, para aquecimento e para resfriamento, para todas as amostras.

3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

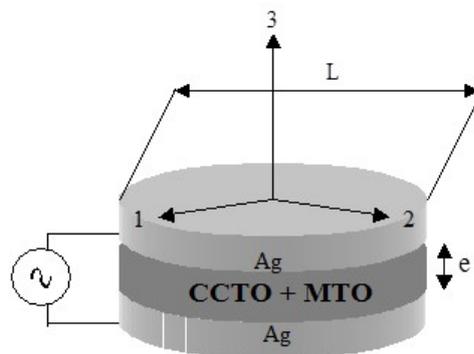
O diagnóstico das características morfológicas das espécies em estudo, isto é, formato, tamanho e maneira de aglomeração das partículas que compõem a amostra, tem grande importância, e pode refletir nas propriedades dielétricas nas etapas de compactação e sinterização, principalmente nas eletrocerâmicas que são bem sensíveis neste aspecto (ABDULLAH; YUSOFF, 1996). Com isso, torna-se possível relacionar e entender dados obtidos através de outras técnicas experimentais.

As fotomicrografias da superfície das amostras foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura FEI (*Inspect F50*), em fragmentos das amostras cobertas com uma fina camada de ouro. A interação de um fino feixe de elétrons focalizado sobre a área ou microvolume estudado gera sinais que são convertidos em imagens de excelente nitidez e resolução, utilizadas para caracterizar morfológicamente as amostras investigadas.

3.5 Medidas Dielétricas em Radiofrequência

As medidas dielétricas foram primeiramente realizadas à temperatura ambiente (300 K), através de um analisador de impedância (*Agilent 4294A*) controlado por computador, entre a faixa de frequência de 1 Hz a 1 MHz. Este estudo prévio foi importante para o posterior estudo com variação de temperatura (303 a 533 K) em uma faixa de 1 Hz a 1 MHz de frequência. Os critérios respondidos nas medidas realizadas com variação de temperatura foram: menores valores de perdas dielétricas e maiores valores de permissividade dielétrica em radiofrequência, respectivamente, para os compósitos produzidos a partir das fases $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ e MgTiO_3 . Um controlador eletrônico digital microprocessado (*COEL HW4200*), interligado a uma estufa, e acoplado a um analisador de impedância (*Solartron SI 1260*) foram usados nesta segunda parte de experimentos em RF. As amostras foram polidas com lixa fina para tornar a superfície das amostras lisas e paralelas, e tinta condutora de prata foi utilizada para fixação dos eletrodos (Figura 18).

Figura 18 – Esquema dos eletrodos de prata nos compósitos CCTO-MTO e amostras puras de CCTO e MTO.



Fonte: Próprio Autor

3.6 Medidas Dielétricas em Micro-ondas

Foram sucedidas medidas na faixa de micro-ondas com o auxílio de um analisador de rede (HP8716ET), pelo uso da técnica introduzida por Long em 1983, na qual as amostras são excitadas por um cabo coaxial (*feed probe*), estando acima de um plano aterrado com dimensões iguais a 35,5 cm x 30 cm x 2,14 mm, como mostra a Figura 11. O cabo coaxial é conectado ao plano de terra através de um conector SMA soldado a este plano (LUK; LEUNG, 2003.RODRIGUES, 2010).

3.7 Simulação Numérica usando HFSS

O programa HFSS (*High Frequency Structure Simulator*), desenvolvido pela ANSYS Inc, determina os parâmetros S (KAI, 2000) de estruturas passivas e a distribuição tridimensional dos campos dentro de uma estrutura. Os parâmetros S são relações entre ondas que entram e saem no dispositivo a caracterizar. O S_{11} representa o coeficiente de reflexão de entrada, o S_{12} representa o coeficiente de transmissão, o S_{21} é o coeficiente de transmissão inverso e o S_{22} é o coeficiente de reflexão da saída (KAI, 2000; ALMEIDA, 2011).

O HFSS utiliza o método de elementos finitos em seus processos de simulação, o qual consiste em dividir em pequenas regiões o objeto que está sendo estudado, como mostra a Figura 19. Além disso pelo programa, podem-se estimar diversos parâmetros de uma antena, como diagramas de radiação, diretividade, ganho, dentre outros (ALMEIDA, 2011).

A largura de banda (BW) de uma DRA é relacionada ao fator de qualidade Q através da equação (FECHINE, 2008):

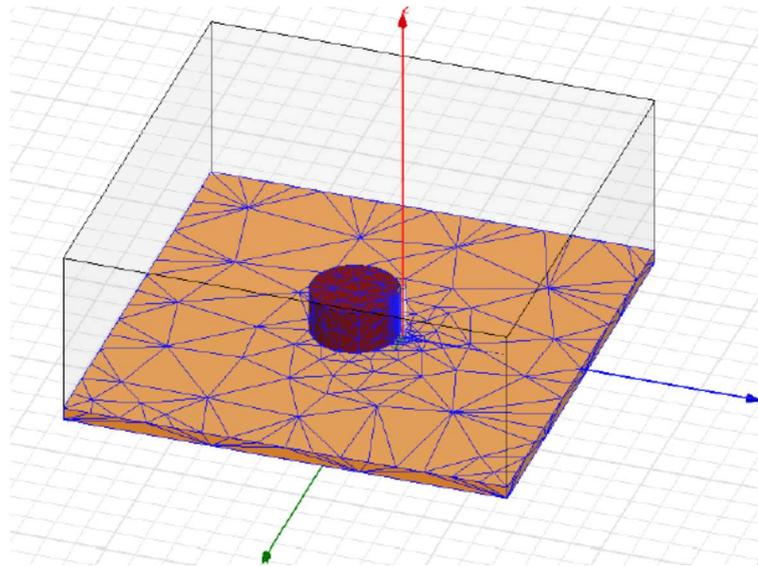
$$BW = \frac{\Delta f}{f_0} = \frac{S - 1}{\sqrt{SQ}}, \quad (3.6)$$

onde Δf é a variação da frequência em -10 dB e o S é a “*Voltage Standing Wave Ratio*” ($VSWR$) desejada na entrada do DRA.

A frequência de ressonância do ressoador na antena ($f_r = f_0$) é o valor de frequência em que a perda de retorno é mínima. Os valores de perda de retorno indicam a razão do quanto de energia fornecida para o ressoador é devolvida ao analisador de rede. Valores de perda de

retorno próximos à 0 (zero) dB indicam que toda energia é devolvida a fonte (KAJFEZ; GUILLON, 1986; LUCK; LEUNG, 2003).

Figura 19 – Exemplo dos elementos finitos distribuídos na DRA e no plano de terra.



Fonte: (COSTA, 2007)

3.8 Coeficiente de Temperatura da Frequência de Ressonância (τ_f)

O fator que indica estabilidade térmica do ressoador é conhecido como coeficiente de temperatura da frequência de ressonância (τ_f). Este parâmetro indica o quanto a frequência de ressonância varia com a mudança de temperatura. Em dispositivos eletrônicos, como os ressoadores de micro-ondas, o rendimento se torna melhor quando os valores de τ_f estão os mais próximos possíveis de zero. Circuitos de micro-ondas devem ter valores baixos para τ_f . A origem desta grandeza está relacionada ao coeficiente de expansão linear α_L , o qual afeta as dimensões do ressoador e sua permissividade dielétrica com a temperatura (SEBASTIAN, 2008). A expressão que representa matematicamente τ_f é dada por:

$$\tau_f = -\alpha_L - \frac{\tau_\epsilon}{2}, \quad (3.7)$$

onde τ_ϵ é o coeficiente de temperatura da permissividade. Quando a temperatura varia de modo lento, pode-se experimentalmente medir τ_f através do deslocamento do pico de frequência de ressonância. Para a obtenção dos dados do τ_f , deve-se manter a mesma configuração de medição que a do método apresentado por Courtney (COURTNEY, 1970), ou seja, o ressoador sob temperatura controlada. Desta forma, a variação da frequência de ressonância está em função da

temperatura (SEBASTIAN, 2008). Para uma dada faixa de aquecimento, então, τ_f é calculado a partir da inclinação da curva usando a seguinte expressão:

$$\tau_f = \frac{1}{f} \frac{\Delta f}{\Delta T} \times 10^6 \quad (3.8)$$

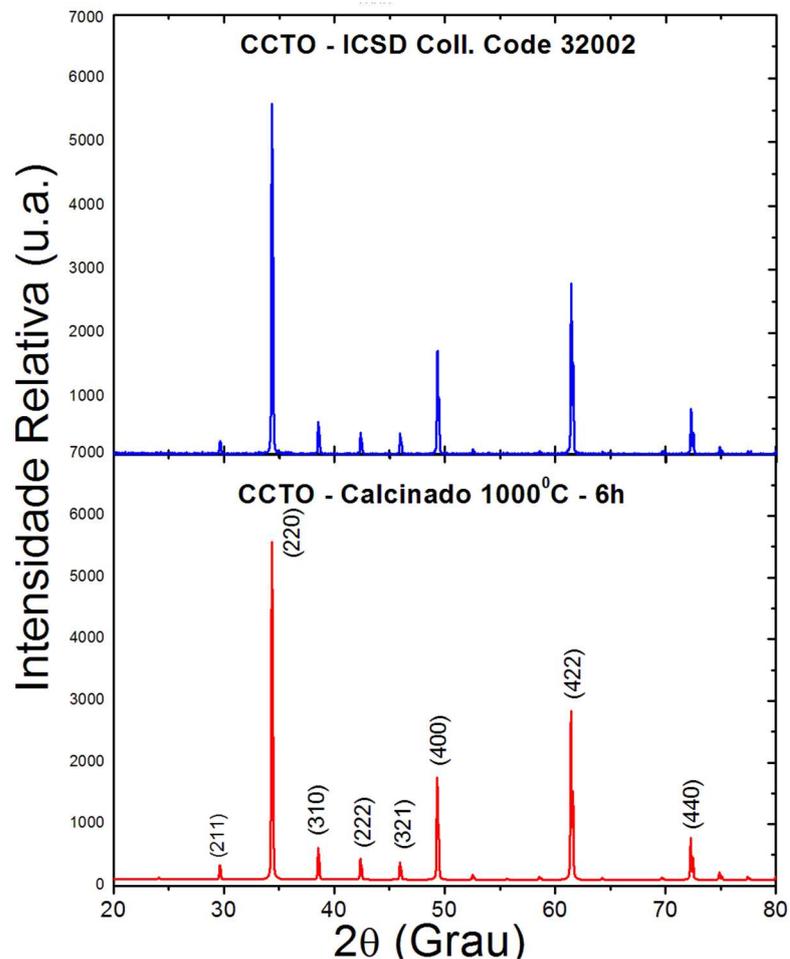
Em geral, f é tomada como sendo a frequência de ressonância em temperatura ambiente. O valor de τ_f , nesse caso, é dado em ppm/°C. Para aplicações em dispositivos de micro-ondas, onde a estabilidade térmica é característica fundamental, é relevante que o módulo de τ_f seja próximo de zero (MOULSON; HERBERT, 2003).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Análise de Rietveld

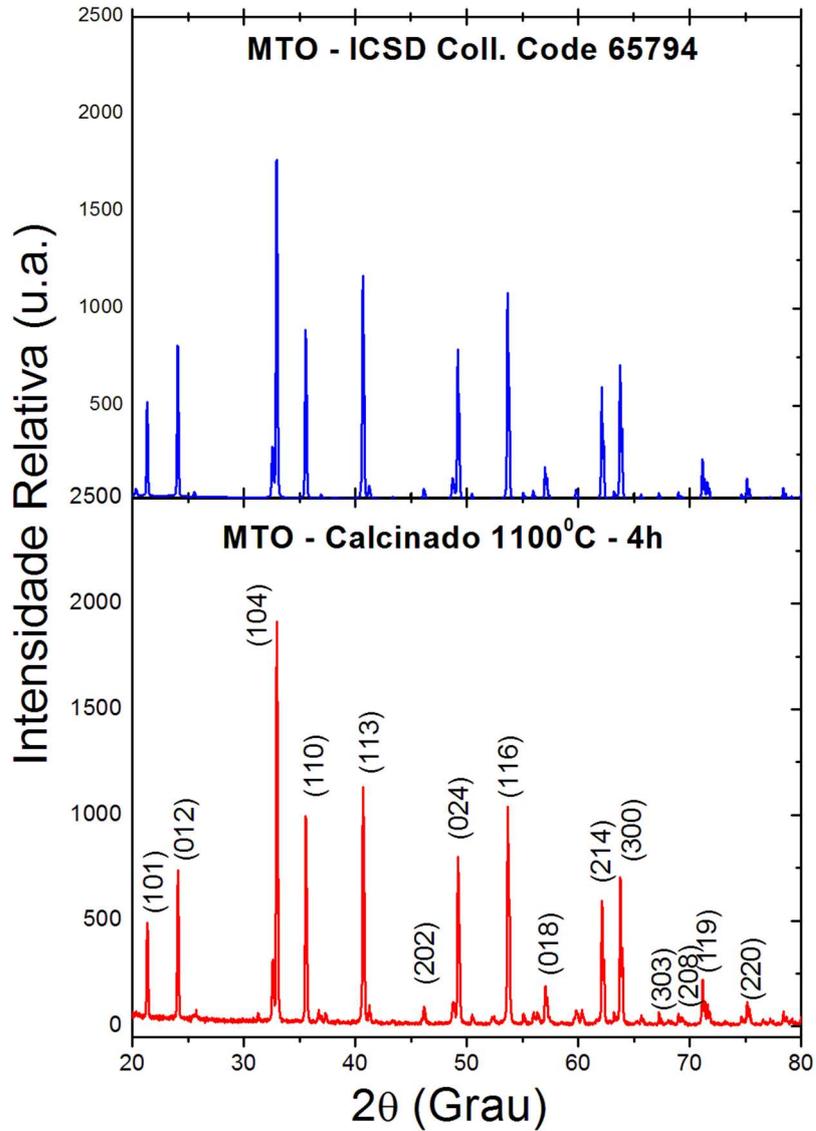
Para obter a confirmação do processo de síntese usado para a formação dos compostos $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (Figura 20) e MgTiO_3 (Figura 21), retirou-se uma amostra do pó calcinado a 1000°C por 6 horas através da moagem mecânica de alta energia durante 6 horas para $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ e do pó calcinado a 1100°C por 4 horas através da moagem mecânica de alta energia durante 4 horas para MgTiO_3 , feito através da técnica de difração de raios-X usando cobre como fonte de radiação. A identificação dos picos e comparação com banco de dados do ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) foi realizada através do programa *X'PertHighScore Plus*.

Figura 20 – Difratograma da amostra $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (a) padrão ICSD 32002 (b) amostra calcinada a 1000°C .



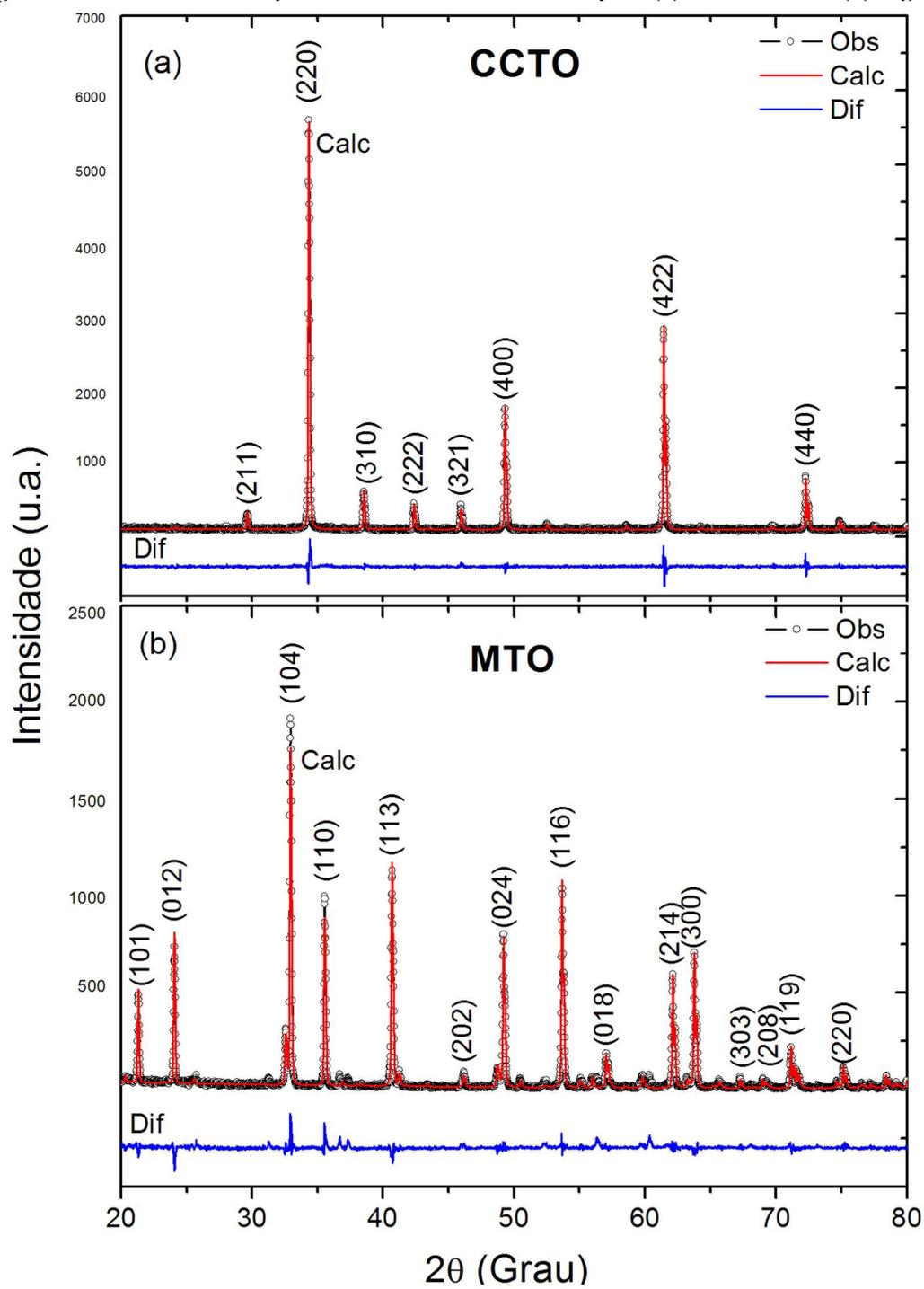
Fonte: Próprio Autor

Figura 21 – Difratoograma da amostra MgTiO₃ (a) padrão ICSD 65794 (b) amostra calcinada a 1100°C.



Fonte: Próprio Autor

A análise quantitativa de fase realizada pelo refinamento Rietveld confirmou a presença da estrutura cristalina cúbica com parâmetros de rede $a = b = c = 7,391 \text{ \AA}$ e $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ para o CCTO. O difratograma observado (Obs), calculado (Calc) e a diferença (Dif = Obs – Calc) é mostrado na Figura 22 (a) para o refinamento Rietveld da amostra CCTO. O refinamento Rietveld na Figura 23 confirma a presença das duas fases puras formando o compósito (MCC12, por exemplo).

Figura 22 – Padrões de Difração do refinamento de Rietveld para (a) $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ e (b) MgTiO_3 .

Fonte: Próprio Autor

Os parâmetros obtidos com o refinamento de *Rietveld* para a amostra de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ são apresentados na Tabela 5. A Tabela 6 mostra os sítios, as posições atômicas (x, y, z) e o fator de ocupação (S_0), obtido com o programa *DBWS9807a* para análise de DRX através do método de Rietveld de refinamento para amostras policristalinas.

Tabela 5 – Parâmetros de refinamento de Rietveld obtidos para o CCTO.

Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor
R_p	6,65 %	R_{Bragg}	3,29 %
R_{wp}	8,52 %	Densidade	5,05 g/cm ³
S	1,01 %	Grupo Espacial	Im3

Fonte: Próprio Autor

Tabela 6 – As posições atômicas (x, y, z) e fator de ocupação (S_0) dos átomos do CCTO calcinado.

Átomos	Sítio	X	Y	Z	S_0
Ca_1	2Ca^{+2}	0	0	0	1
Cu_1	6Cu^{+2}	0	0,5	0,5	1
Ti_1	8Ti^{+4}	0,25	0,25	0	1
O_1	24O^{-2}	0,3038	0,1786	0	1

Fonte: Próprio Autor

A Figura 22 (b) também exibe o difratograma padrão (ICSD) do MgTiO_3 e o alcançado pelo pó calcinado a 1100 °C por 4h através da moagem mecânica de alta energia durante 4 horas, respectivamente. A análise quantitativa de fase realizada pelo refinamento Rietveld confirmou a estrutura cristalina romboédrica com parâmetros de rede $a = b = 5,055 \text{ \AA}$; $c = 13,899 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 120^\circ$ para o MTO. Os parâmetros obtidos com o refinamento de *Rietveld* para a amostra de MgTiO_3 são apresentados nas Tabelas 7 e 8.

Tabela 7 – Parâmetros de refinamento de Rietveld obtidos para o MTO.

Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor
R _p	11,83 %	R _{Bragg}	5,29 %
R _{wp}	18,47 %	Densidade	3,65 g/cm ³
S	1,23 %	Grupo Espacial	R3

Fonte: Próprio Autor

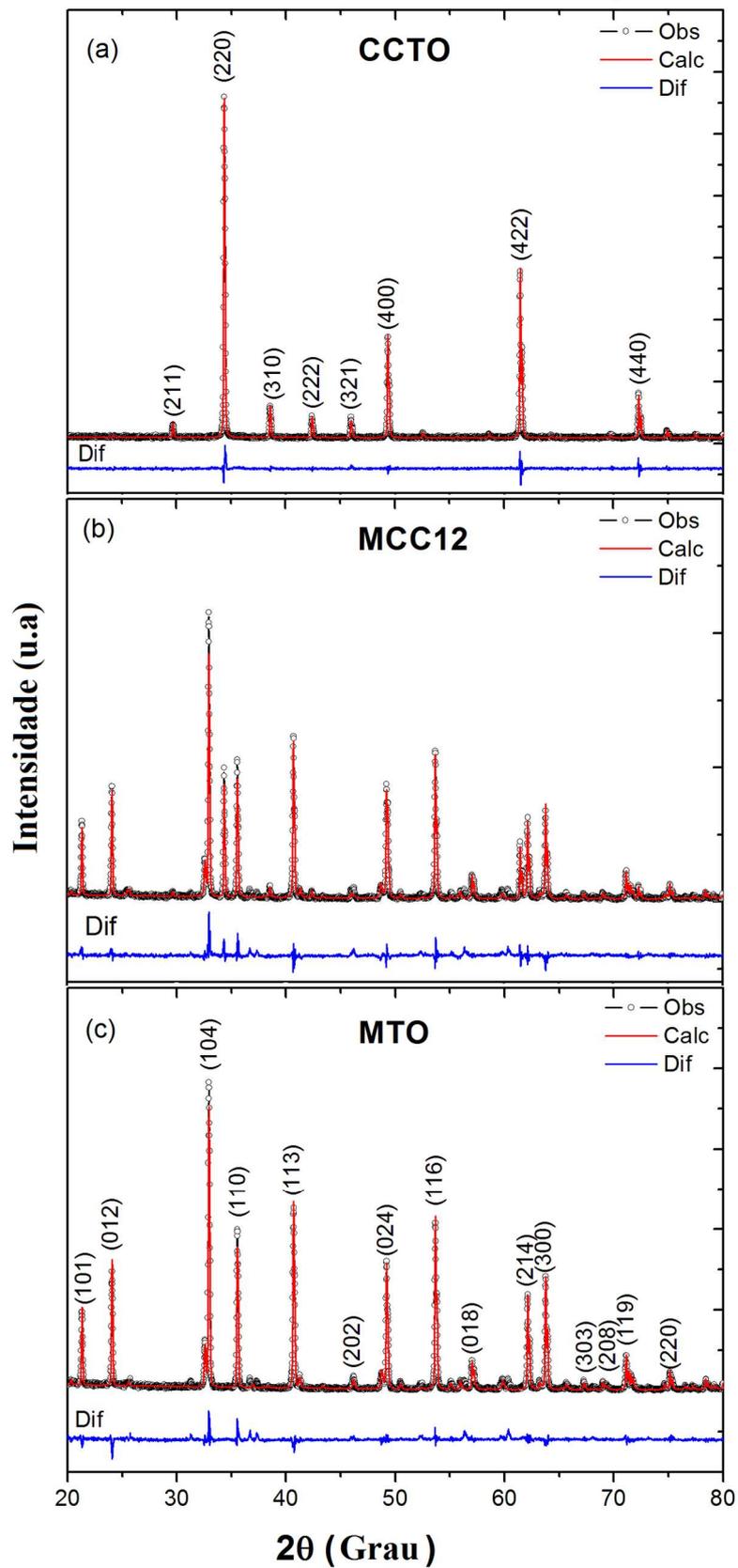
Tabela 8 – As posições atômicas (x, y, z) e fator de ocupação (S₀) dos átomos do MTO calcinado.

Átomos	Sítio	X	Y	Z	S ₀
Mg ₁	6Mg ⁺²	0	0	0,3557	1
Ti ₁	6Ti ⁺⁴	0	0,5	0,1451	1
O ₁	18O ⁻²	0,3159	0,2146	0	1

Fonte: Próprio Autor

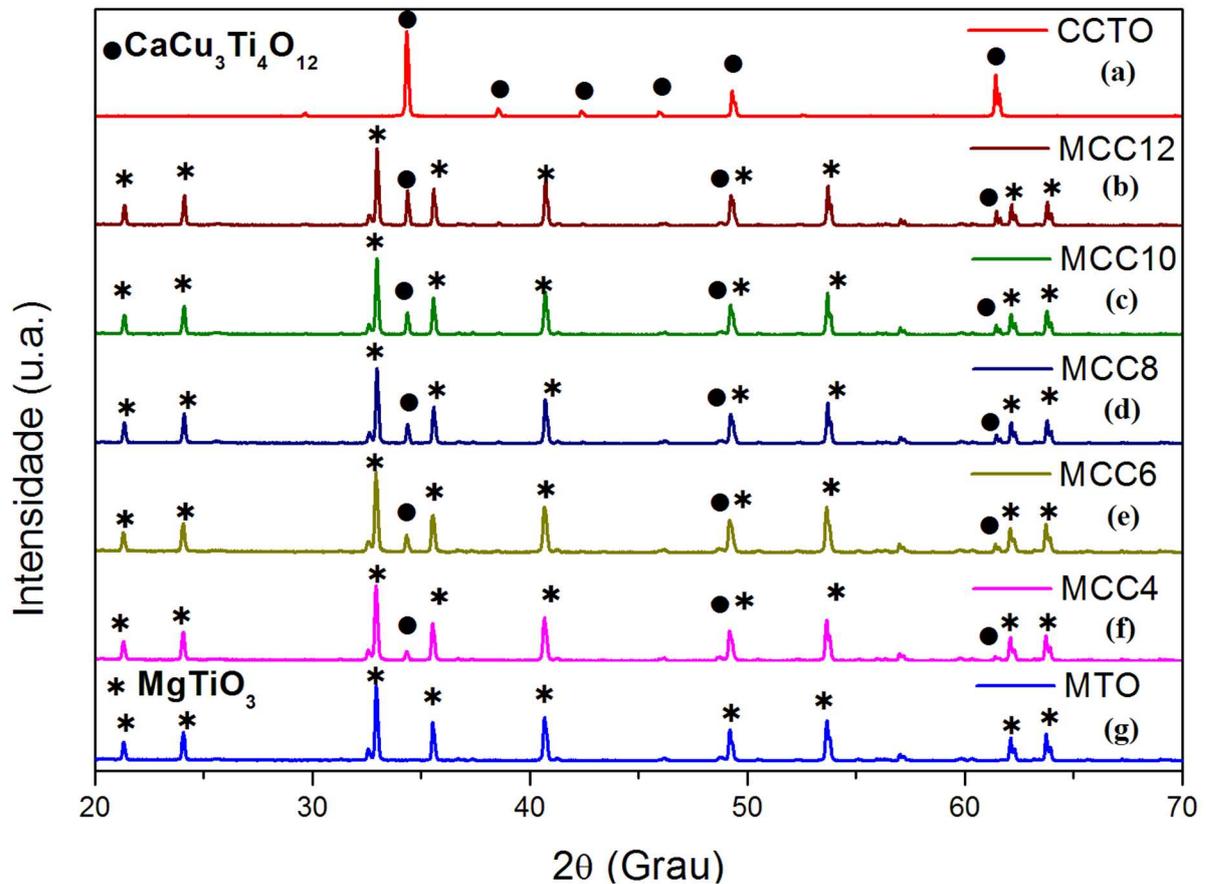
Para as demais amostras os padrões de difração de raios-X são apresentados na Figura 24 para uma temperatura ambiente. Na Figura 24 são mostrados os padrões de difração de raios-X, pós-análise Rietveld, do pó obtido das peças sinterizadas a 1200°C sem adição de CaCu₃Ti₄O₁₂ e com adições de 4%, 6%, 8%, 10% e 12% de CaCu₃Ti₄O₁₂, todos com o mesmo tempo de moagem e denominados por MTO, MCC4, MCC6, MCC8, MCC10, MCC12 e CCTO. Os parâmetros de rede e os respectivos critérios de ajuste foram listados nas Tabelas 5, 6, 7 e 8. Observa-se na Figura 24 que, à medida que a fase CCTO aumenta, os picos de sua fase começam a surgir e ganhar intensidade e, por consequência, os picos da fase MTO perdem intensidade.

Figura 23 - Padrões de Difração do refinamento de Rietveld para (a) CCTO, (b) MCC12 e (c) MTO. O refinamento do MCC12 mostra a formação do composto.



Fonte: Próprio Autor

Figura 24 – Padrões de difração de raios-X à temperatura ambiente das amostras. A medida que aumenta a concentração de CCTO os picos principais do MTO diminuem.



Fonte: Próprio Autor

Fazendo uma comparação de cada fase pura, observa-se que não houve deslocamento nas posições dos picos mais intensos. Percebe-se também que não existem picos extras que não sejam das fases CCTO e MTO. Portanto, pode-se confirmar a formação de compostos, onde, para cada amostra intermediária, aparecem somente os picos das fases puras e, que não houve reação entre elas.

4.2 Aplicação do Método de Arquimedes

O método de Arquimedes, ou picnometria, foi utilizado para medir o valor da densidade de cada uma das amostras. Na Tabela 9 podem ser observados os valores das densidades das amostras, sendo que a densidade experimental representa a densidade medida pelo método de

Arquimedes, a densidade teórica é a obtida a partir do refinamento pelo método Rietveld e a relativa é a razão entre a experimental e a teórica.

Tabela 9 – Valores das densidades das amostras. A medida que a aumenta a concentração de CCTO as amostras ficam mais densas.

Amostra	Densidade Teórica (g/cm ³)	Densidade Experimental (g/cm ³)	Densidade Relativa (%)
CCTO	5,05	4,62	91,48
MCC12	3,96	3,74	94,44
MCC10	3,95	3,67	92,91
MCC8	3,92	3,50	89,28
MCC6	3,89	3,37	86,63
MCC4	3,79	3,08	81,27
MTO	3,65	2,63	72,05

Fonte: Próprio Autor

A partir dos dados obtidos podemos verificar o aumento da densidade com a adição de CCTO à cerâmica MTO, obtendo uma maior densificação.

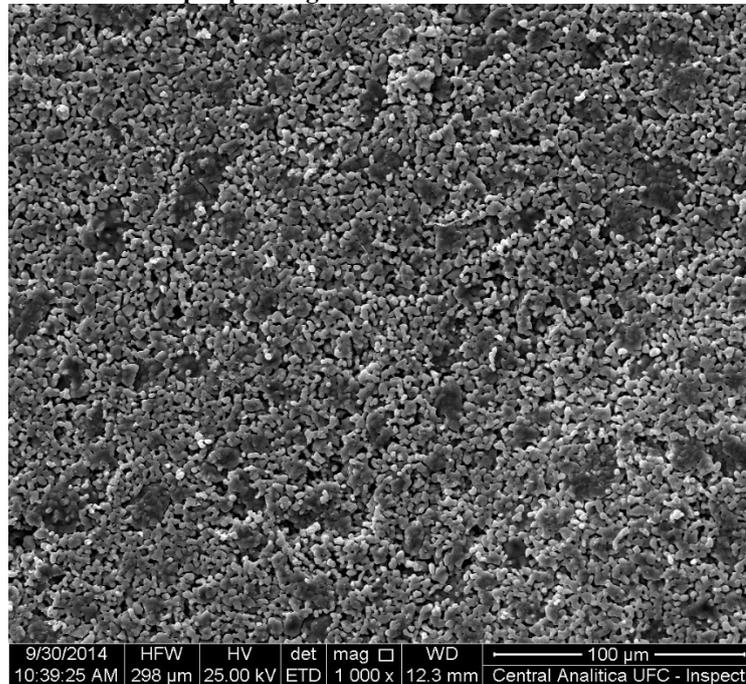
4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura – Microestrutura

As micrografias das amostras podem ser observadas nas Figuras 25 a 31. A partir destas podemos perceber o tamanho de grão para as amostras e também verificar uma porosidade na amostra MTO o que justifica os resultados de densidade apresentados na tabela 9. Na figura 25, com o acréscimo de 4% em massa de CCTO, percebemos um aumento no tamanho do grão e o início da formação de placas, com um aumento no tamanho dos grãos. Nas Figuras 26 e 27, com adição de 6% e 8% em massa de CCTO, respectivamente, claramente vemos uma maior densificação devido à formação dessas placas de diferentes tamanhos que são distribuídos de forma homogênea.

As Figuras 25, 26, 27, 28, 29, 30 e 31 a seguir mostram as micrografias obtidas por MEV, a temperatura ambiente, da superfície das amostras MTO, MCC4, MCC6, MCC8, MCC10, MCC12 e CCTO, respectivamente, com fator de ampliação 1000 vezes. Podemos analisar a presença de muitos poros relacionados à fase MTO devido a sua sinterização ser realizada a uma temperatura inferior (menos 150 °C) (Figura 25). Com a adição de CCTO

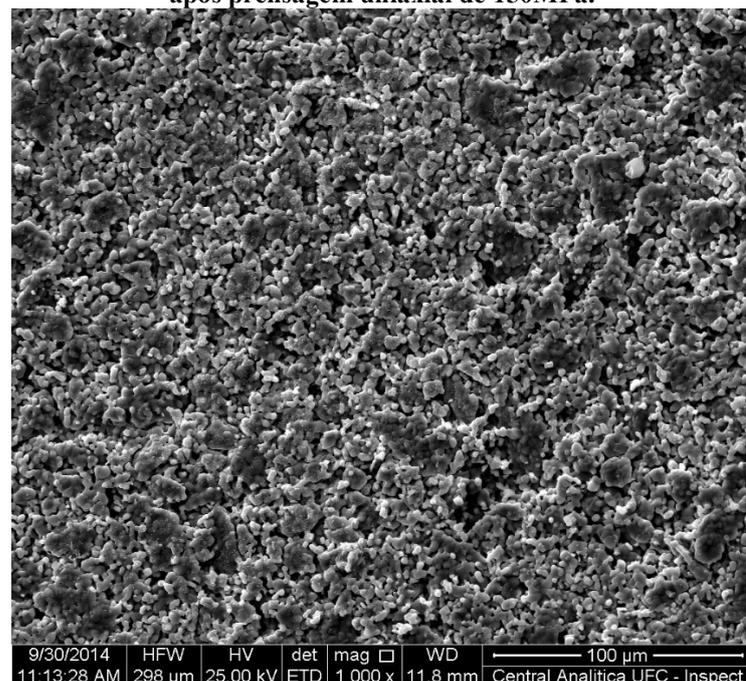
(Figuras 26, 27, 28, 29 e 30) foram observados maiores tamanhos de grão densificando melhor as amostras.

Figura 25 – Micrografia, a temperatura ambiente, da superfície da amostra MTO sinterizada à 1200°C, após prensagem uniaxial de 150MPa.



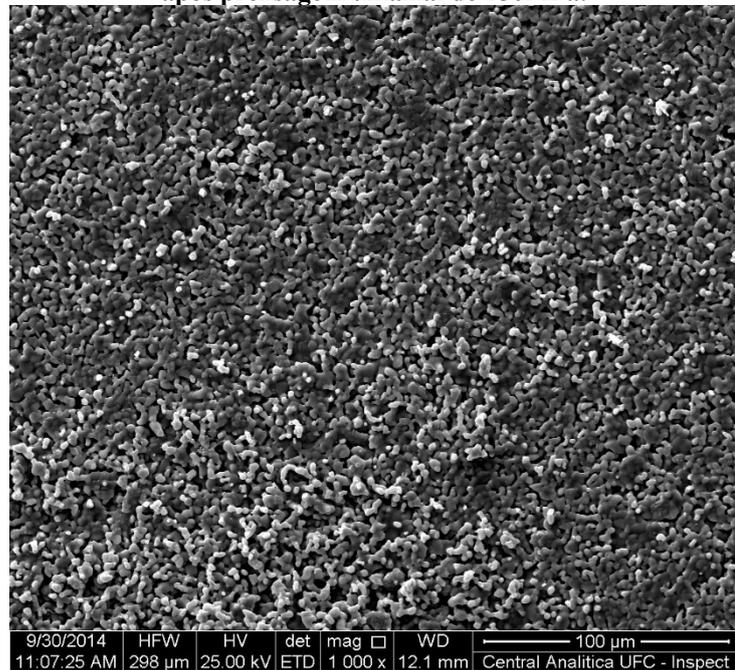
Fonte: Próprio Autor

Figura 26 – Micrografia, a temperatura ambiente, da superfície da amostra MCC4 sinterizada à 1200°C, após prensagem uniaxial de 150MPa.



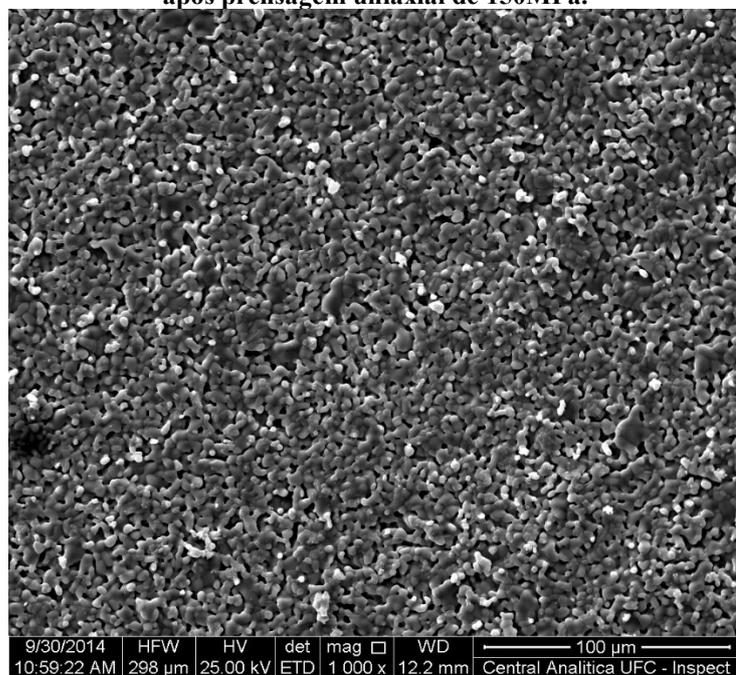
Fonte: Próprio Autor

Figura 27 – Micrografia, a temperatura ambiente, da superfície da amostra MCC6 sinterizada à 1200°C, após prensagem uniaxial de 150MPa.



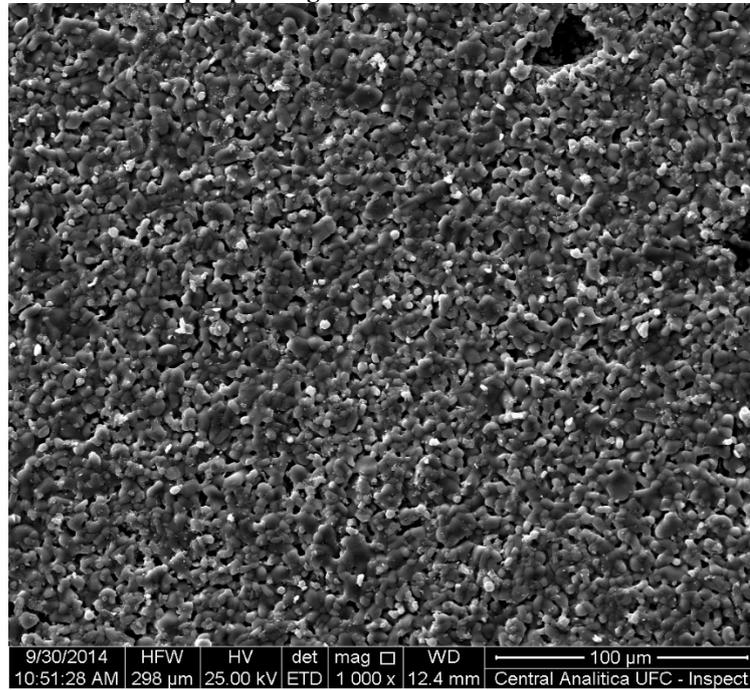
Fonte: Próprio Autor

Figura 28 – Micrografia, a temperatura ambiente, da superfície da amostra MCC8 sinterizada à 1200°C, após prensagem uniaxial de 150MPa.



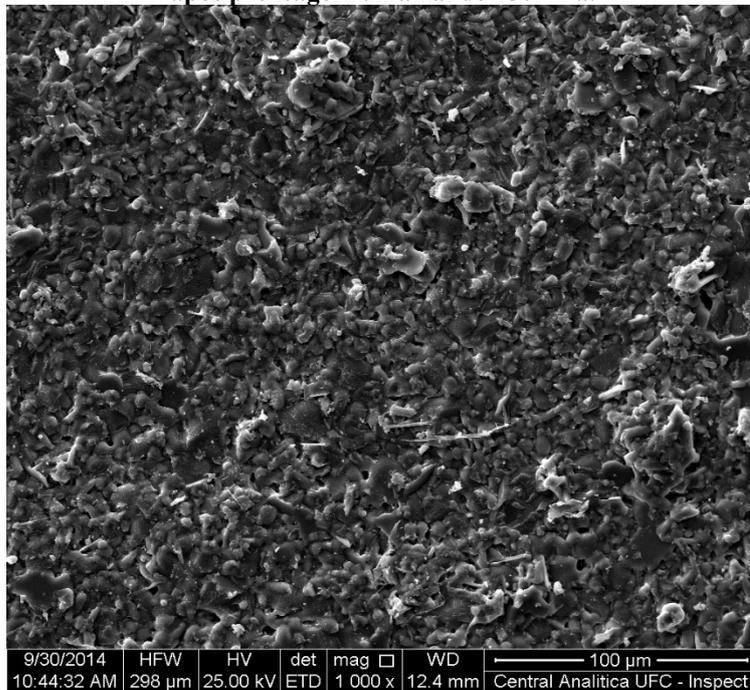
Fonte: Próprio Autor

Figura 29 – Micrografia, a temperatura ambiente, da superfície da amostra MCC10 sinterizada à 1200°C, após prensagem uniaxial de 150MPa.



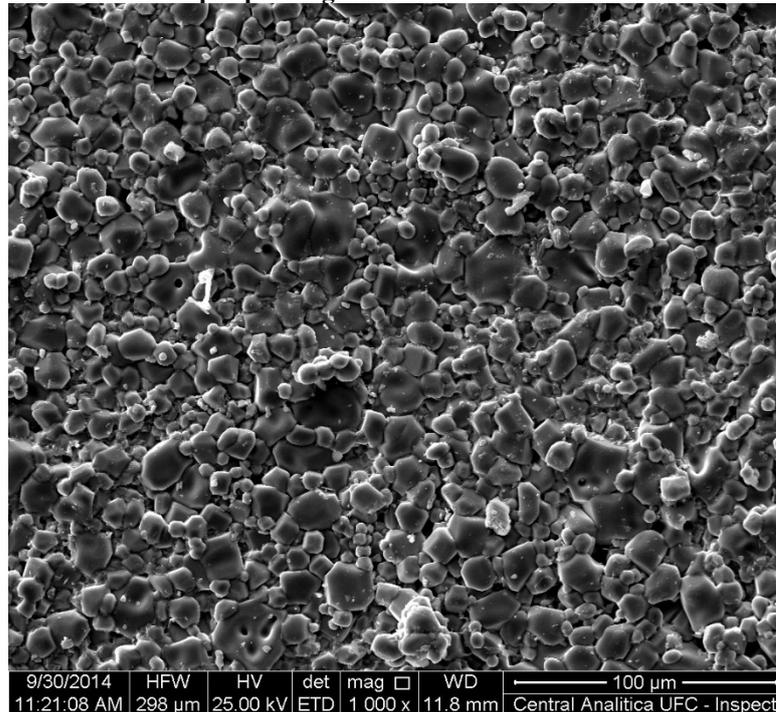
Fonte: Próprio Autor

Figura 30 – Micrografia, a temperatura ambiente, da superfície da amostra MCC12 sinterizada à 1200°C, após prensagem uniaxial de 150MPa.



Fonte: Próprio Autor

Figura 31 – Micrografia, a temperatura ambiente, da superfície da amostra CCTO sinterizada à 1200°C, após prensagem uniaxial de 150MPa.



Fonte: Próprio Autor

4.4 Caracterização Dielétrica em função da Temperatura - Espectroscopia de Impedância

Para uma análise dielétrica em função da temperatura, primeiro faremos um estudo para temperatura ambiente e, em seguida, para uma faixa de temperatura. Os valores da permissividade dielétrica ϵ'_r e tangente de perdas dielétrica $\text{tg}\delta$ das amostras para um grupo de frequência (100 Hz, 10 kHz e 1 MHz) são apresentados na Tabela 10 para temperatura ambiente (303 K). A amostra que apresentou maior valor de permissividade dielétrica foi o CCTO de 15721,38, como esperado, em todas as frequências. Para todas as amostras observa-se que, à medida que a frequência aumenta, temos a redução dos valores de permissividade dielétricas para todas as amostras, tendo valores elevados de tangente de perdas dielétricas variando entre $1,72 \times 10^1$ a $4,67 \times 10^{-3}$, concordando com a literatura estudada (SEBASTIAN, 2008). Portanto, os compósitos obtidos possuem valores de permissividade dielétrica ($\epsilon'_r > 7$) em baixa e alta frequência, além de perdas dielétricas pequenas, da ordem de 10^{-1} e 10^{-2} para os compósitos, o que os tornam atrativos para fabricação de dispositivos que operem em RF, atendendo assim à expectativa deste trabalho, obtendo materiais cerâmicos diferentes com propriedades específicas, gerando um novo material (compósito) e com possíveis aplicações em RF e micro-ondas.

Tabela 10 – Permissividade dielétrica (ϵ'_r) e tangente de perdas dielétrica ($\text{tg}\delta$) em radiofrequência para as amostras em estudo.

T = 303 K	100 Hz		10 kHz		1 MHz	
	ϵ'_r	$\text{Tg}\delta$	ϵ'_r	$\text{Tg}\delta$	ϵ'_r	$\text{Tg}\delta$
CCTO	15721,38	$1,72 \times 10^{-1}$	11214,32	$1,53 \times 10^{-1}$	5510,35	$1,80 \times 10^{-1}$
MCC12	1021,07	$1,14 \times 10^{-1}$	38,66	$1,07 \times 10^{-1}$	23,72	$6,87 \times 10^{-2}$
MCC10	301,62	$2,08 \times 10^{-1}$	27,13	$5,42 \times 10^{-1}$	20,95	$1,92 \times 10^{-2}$
MCC8	19,93	$4,73 \times 10^{-1}$	17,55	$1,35 \times 10^{-1}$	17,52	$2,91 \times 10^{-2}$
MCC6	14,88	$7,86 \times 10^{-2}$	14,27	$3,66 \times 10^{-4}$	14,38	$3,55 \times 10^{-2}$
MCC4	14,53	$1,27 \times 10^{-1}$	13,54	$4,47 \times 10^{-3}$	13,56	$3,70 \times 10^{-2}$
MTO	12,71	$2,64 \times 10^{-1}$	11,02	$1,72 \times 10^{-2}$	10,97	$4,67 \times 10^{-3}$

Fonte: Próprio Autor

Uma vez feito a caracterização dielétrica na temperatura ambiente, descreveremos agora o comportamento das propriedades dielétricas em função da variação de temperatura (298 – 553K). A Figura 32 apresenta a variação da permissividade dielétrica em função da frequência e da temperatura para o conjunto de amostras: (a) MTO, (b) MCC4, (c) MCC6, (d) MCC8, (e) MCC10, (f) MCC12 e (g) CCTO.

Observa-se que para todas as amostras o valor da permissividade dielétrica real diminui com o aumento da frequência e aumenta para valores maiores de temperatura. Para o MTO (Figura 32 (a)) o valor da permissividade dielétrica para um range de frequência de 100Hz a 1 kHz não tem um comportamento bem definido com o aumento da temperatura. Esse comportamento da permissividade dielétrica pode ser explicado qualitativamente, por suposição, que o mecanismo no processo de polarização das eletrocerâmicas é similar ao do processo de condução.

A seguir Tabela 11 apresenta o comportamento os valores da permissividade dielétrica e da tangente de perdas dielétricas para as amostras analisadas em função da temperatura (313-533 K) na frequência de 10 kHz. A faixa de temperatura foi escolhida em virtude de um estudo prévio das temperaturas de transição. Na literatura o CCTO tem sido trabalhado em temperaturas abaixo de 273 K, porém a perspectivas desta Tese é trabalhar com temperaturas acima de 273 K. Observa-se que, à medida que a concentração da fase $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ aumenta na composição das amostras, há um aumento dos valores de permissividade dielétrica para cada valor de temperatura estudado na Tabela 11. Além disso,

observa-se uma queda dos valores da tangente de perdas dielétricas na faixa de temperatura de 313 K a 453 K e acima de 453 K os valores da tangente de perdas dielétricas aumenta para as amostras. O maior resultado obtido para a permissividade dielétrica (61552,9) e tangente de perdas dielétricas (5,64904) foi obtido em 533 K para amostra CCTO.

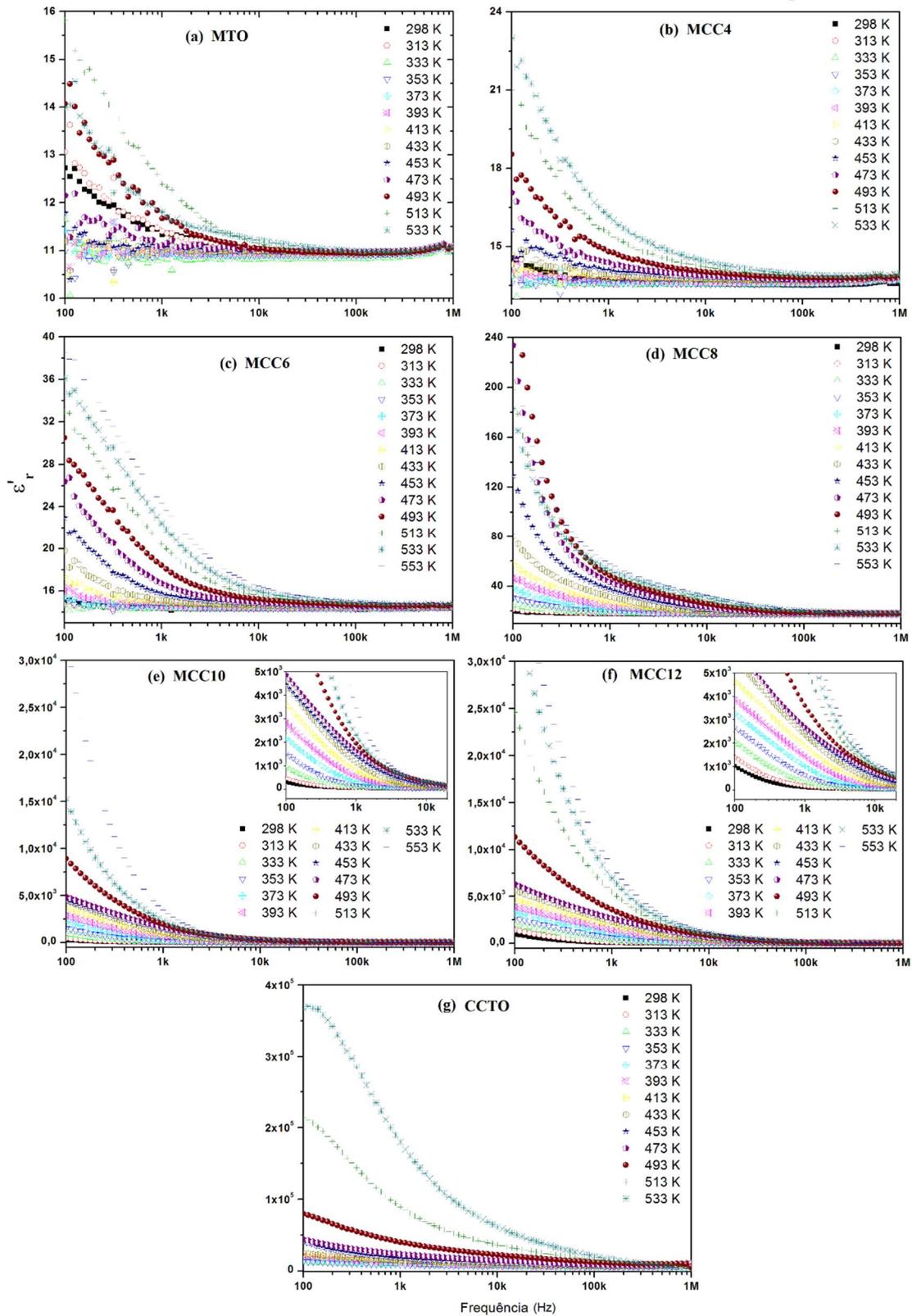
Quanto à temperatura no qual ocorre a transição de fase, podemos verificar que ela ocorre para valores maiores que 550 K, portanto estudaremos as amostras numa faixa de temperatura entre 303 K à 533 K, onde não ocorre nenhuma mudança estrutural nas amostras. O comportamento da permissividade dielétrica em função da variação da temperatura em 100 Hz, 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz e 1 MHz para as amostras é ilustrado na Figura 33.

A propriedade ferroelétrica de um material surge devido a uma pequena distorção da estrutura cristalográfica de sua fase paraelétrica, de maneira que a simetria da célula unitária na fase ferroelétrica é menor que na fase paraelétrica e o comportamento ferroelétrico é observado em intervalos de temperatura delimitados pela temperatura de Curie (TC). Ou seja, acima desta temperatura a ordem ferroelétrica é destruída e o material assume uma fase não polarizada, havendo assim uma variação abrupta da permissividade dielétrica do material. Nota-se a ausência de picos para a faixa de frequência analisada.

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 à tangente de perda dielétrica é evidente que todas as amostras tendem a diminuir o valor com o aumento da frequência e atinge valores menores para frequências próximas de 1 MHz. Também observa-se que o pico de tangente de perda máxima desloca-se para a região de altas frequências com o aumento da temperatura. Observa-se que o valor da tangente de perda dielétrica cresce com o aumento da temperatura. Nota-se também que, à medida que cresce a concentração da fase CCTO, ocorre um aumento da ordem da tangente de perda dielétrica, como pode ser visualizado na Figura 34. Na figura 34 (a) a tangente de perda dielétrica sofre dispersão em baixas frequências. As Figuras 34(e) e 34(f) indicam um pico de perdas próximo de 1 kHz que é deslocado de seu valor máximo em frequência para aproximadamente 100 kHz com o respectivo aumento da temperatura.

Figura 32 – Variação da permissividade dielétrica em função da frequência e da temperatura para as amostras (a) MTO, (b) MCC4, (c) MCC6, (d) MCC8, (e) MCC10, (f) MCC12 e (g) CCTO.



Fonte: Próprio Autor

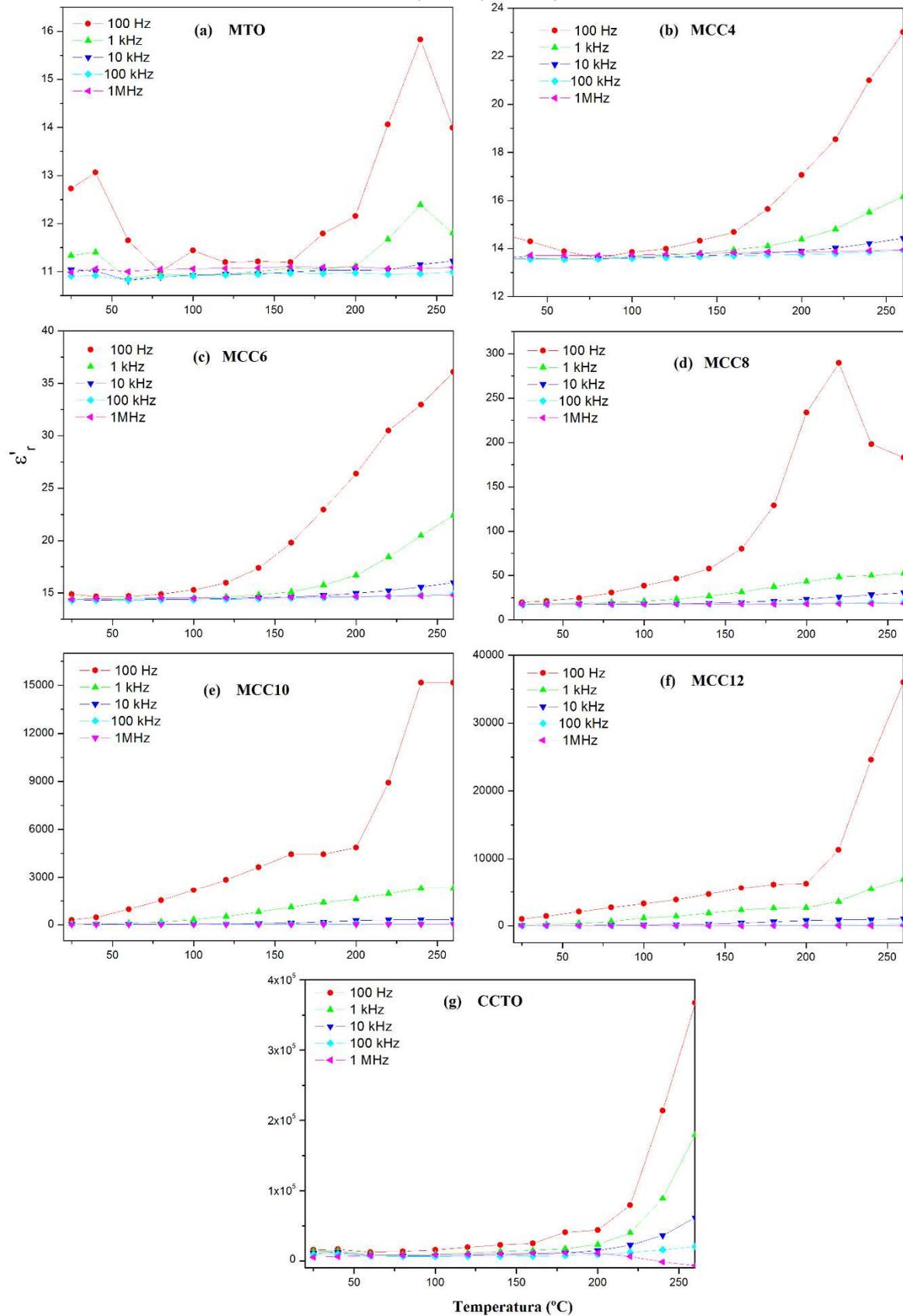
Tabela 11 – Valores de permissividade dielétrica e tangente de perdas dielétricas em função da temperatura para uma frequência de 10 kHz.

<i>Antenas</i> <i>f = 10 KHz</i>	<i>MTO</i>		<i>MCC4</i>		<i>MCC6</i>		<i>MCC8</i>	
	ϵ_r	$tg\delta$	ϵ_r	$tg\delta$	ϵ_r	$tg\delta$	ϵ_r	$tg\delta$
313	10,99	0,01755	13,54	0,001497	14,30	0,00250	17,65	0,02114
333	10,80	0,00093	13,54	0,000759	14,33	0,00158	17,78	0,03731
353	10,88	0,00028	13,56	0,000233	14,37	0,00386	17,90	0,07012
373	10,91	0,00046	13,60	0,001147	14,39	0,00602	18,11	0,12175
393	10,93	0,00023	13,63	0,001807	14,44	0,01008	18,45	0,20073
413	10,94	0,00018	13,67	0,004108	14,52	0,01789	18,90	0,32127
433	10,97	0,00159	13,74	0,007599	14,61	0,03161	19,83	0,52717
453	11,01	0,00016	13,79	0,012158	14,76	0,05619	21,35	0,81997
473	11,01	0,00683	13,88	0,022673	14,95	0,09502	23,41	1,17710
493	11,02	0,02212	14,00	0,040101	15,21	0,16751	25,80	1,59197
513	11,13	0,04017	14,19	0,06442	15,55	0,25588	28,34	2,07487
533	11,21	0,02765	14,40	0,087936	15,97	0,34015	30,53	2,59977

<i>Antenas</i> <i>f = 10 KHz</i>	<i>MCC10</i>		<i>MCC12</i>		<i>CCTO</i>	
	ϵ_r	$tg\delta$	ϵ_r	$tg\delta$	ϵ_r	$tg\delta$
313	29,12	0,736011	43,94	1,36467	12215,21	0,13995
333	33,46	1,134084	56,78	1,84178	8075,56	0,14240
353	39,54	1,577578	77,78	2,20919	7400,33	0,17116
373	49,52	2,068486	114,63	2,36016	7386,50	0,26731
393	63,10	2,448029	175,01	2,28710	7856,26	0,45692
413	83,70	2,717074	266,41	2,10418	8524,41	0,81337
433	114,30	2,799064	400,48	1,85866	9647,67	1,45706
453	178,39	2,414395	589,91	1,50057	11153,62	2,79394
473	270,89	2,01839	786,16	1,21709	14940,5	3,90890
493	314,78	2,29492	878,36	1,47284	22581,31	5,05233
513	321,09	3,134007	916,13	2,30549	36360,7	5,98147
533	321,09	3,134007	1035,10	2,81664	61552,9	5,64904

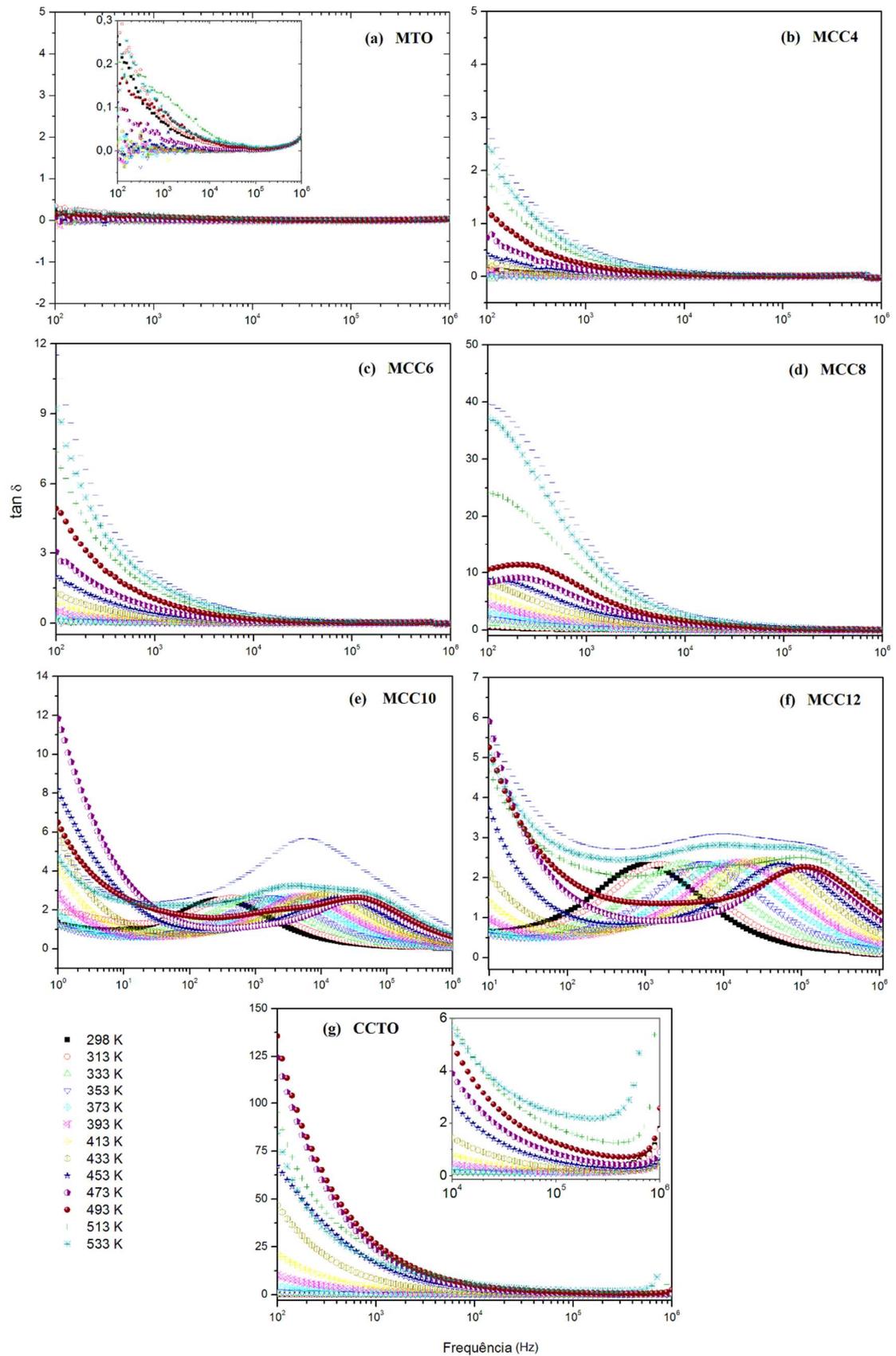
Fonte: Próprio Autor

Figura 33 – Variação da permissividade dielétrica real em função da temperatura absoluta das amostras cerâmicas em 100 Hz, 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz e 1 MHz.



Fonte: Próprio Autor

Figura 34 – Tangente de perda dielétrica em função da frequência para várias temperaturas das amostras.



O objetivo do presente estudo dessa tese foi o de aprofundar no estudo das propriedades dielétricas para o conjunto de amostras com futuras aplicações em RF e micro-ondas.

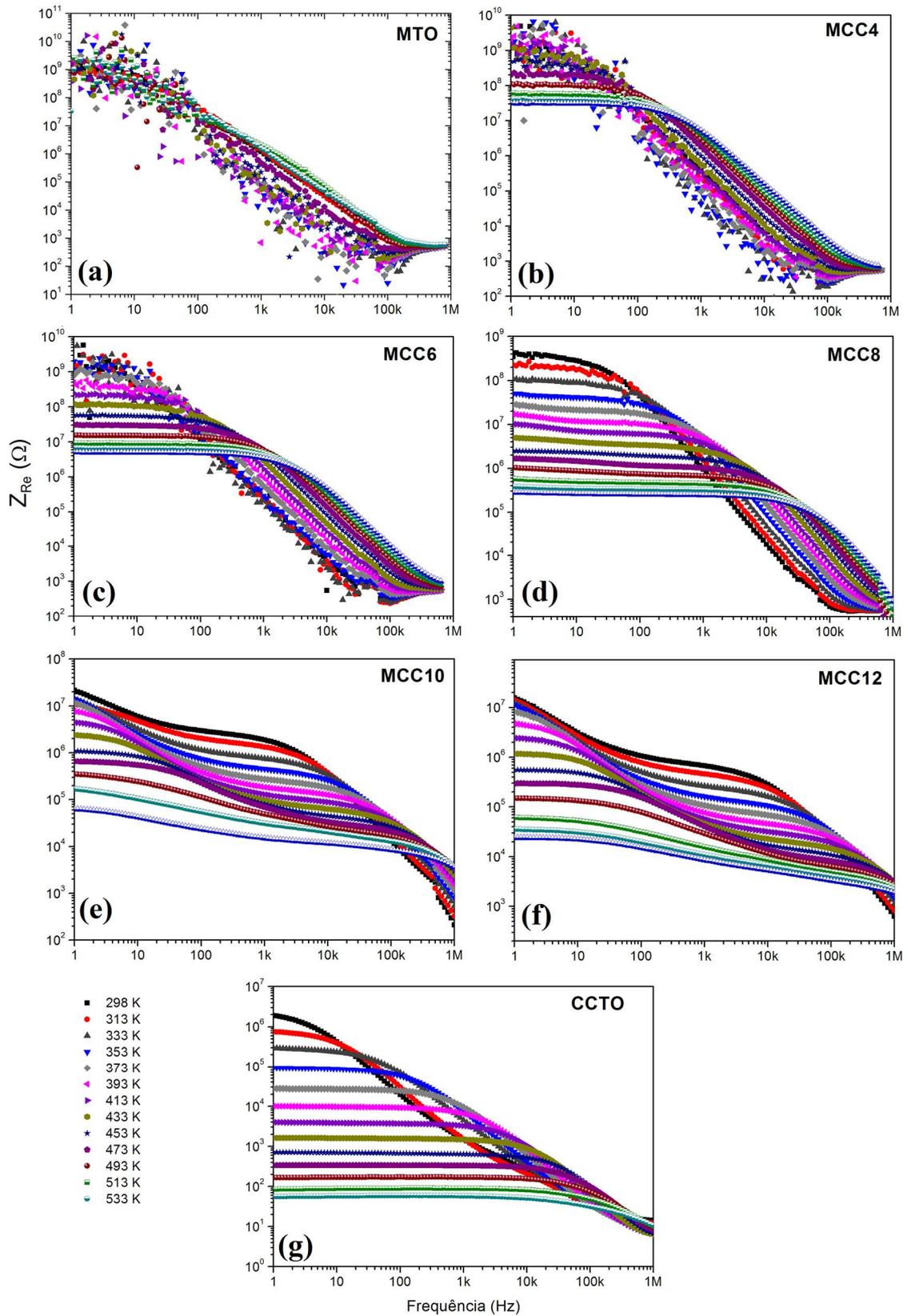
Vamos agora discutir os resultados obtidos a partir do uso da técnica de espectroscopia de impedância na região de radiofrequência do espectro eletromagnético. Foram caracterizadas todas as amostras cerâmicas com fase principal MgTiO_3 com diversas adições de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. 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.

A Figura 35 mostra a parte real da impedância complexa como função da frequência para várias temperaturas das sete amostras cerâmicas, (a) MTO, (b) MCC4, (c) MCC6, (d) MCC8, (e) MCC10, (f) MCC12 e (g) CCTO. Analisando a Figura 35 verifica-se somente um processo de relaxação na fase pura associada à presença de uma única fase, apesar da dispersão verificada em baixas frequências. Em relação aos compósitos MCC10 e MCC12 (Figura 35 (e) e (f)), de forma sutil há uma introdução de um segundo tempo de relaxação ocasionado pela presença de uma outra fase secundária de CCTO. Essa presença ocorre em termos de tamanho e quantidade de grãos desta fase podendo se levar em conta este comportamento, visto que, a partir daí os grãos desta fase aumentam mais sutilmente em relação aos da fase principal. Pode-se observar que a parte real da impedância ou resistência diminui com o aumento da temperatura, e também existe uma diminuição dos valores de (Z_{re}) com o aumento da frequência.

O fato da redução do valor da impedância com o aumento da frequência deve ser explicado devido ao aumento na condutividade AC com o aumento da frequência observado na Figura 36.

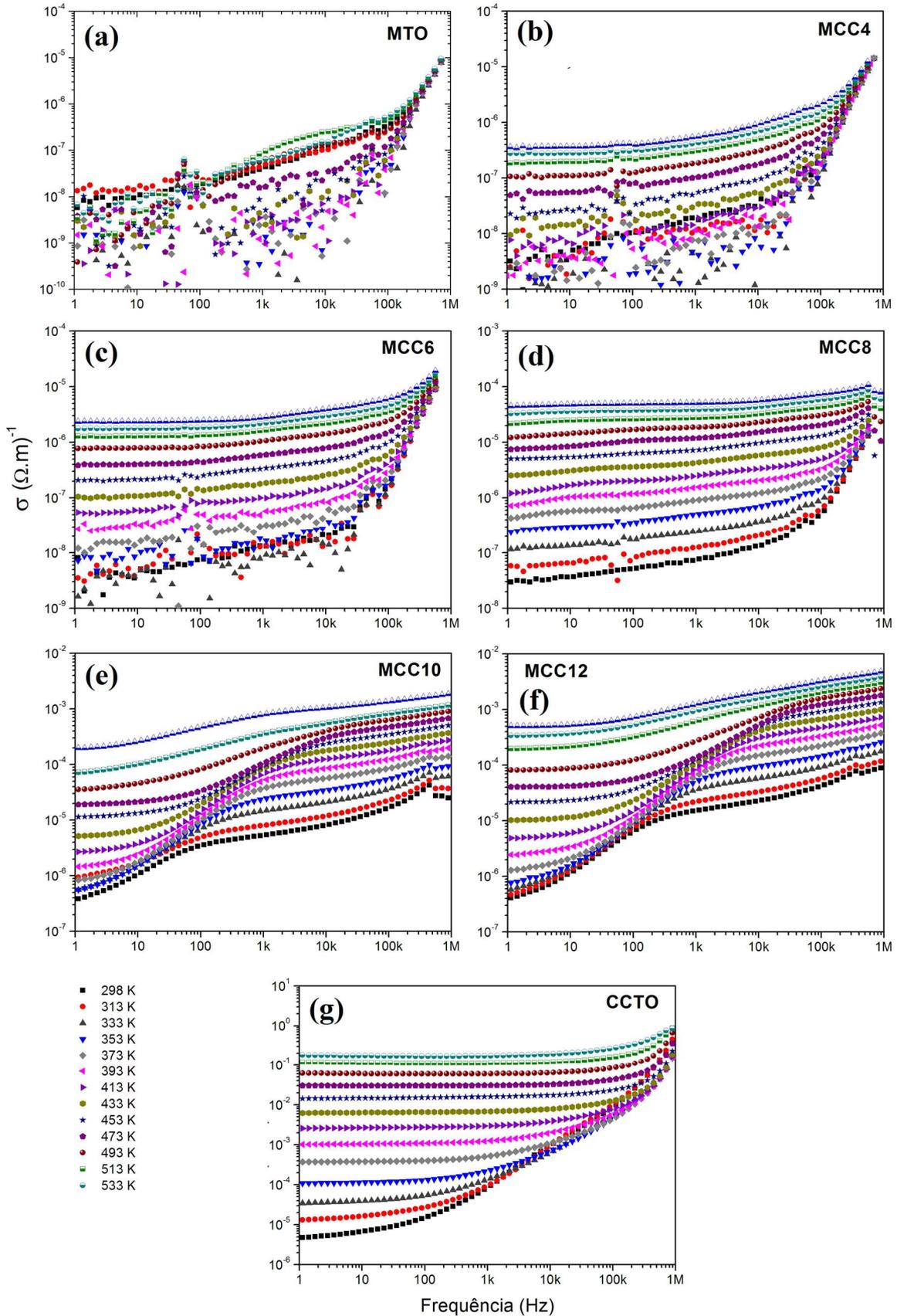
Os resultados apresentados na Figura 36 apresentam a evolução da condutividade AC conforme aumentamos a frequência para uma larga faixa de temperatura. Os resultados seguem a relação de Arrhenius, que foi utilizada para a obtenção da energia de ativação para as amostras. Observa-se na Figura 36 (d), (e), (f) e (g) que temos um comportamento bem definido da condutividade em 1 Hz. Para os demais compósitos, têm-se pequenas dispersões para valores baixos de frequência e temperatura. A Figura 36 (a) apresenta uma maior dispersão por ser eletrocerâmicas policristalinas e pode ser explicada com base no fenômeno de polarização interfacial, por ter uma resistência elevada e por ser um bom dielétrico.

Figura 35 - Parte real da impedância complexa (Z_{re}) como função da frequência para várias temperaturas das sete amostras cerâmicas.



Fonte: Próprio Autor

Figura 36 – Variação da condutividade AC em função da frequência e da temperatura para as amostras.



Fonte: Próprio Autor

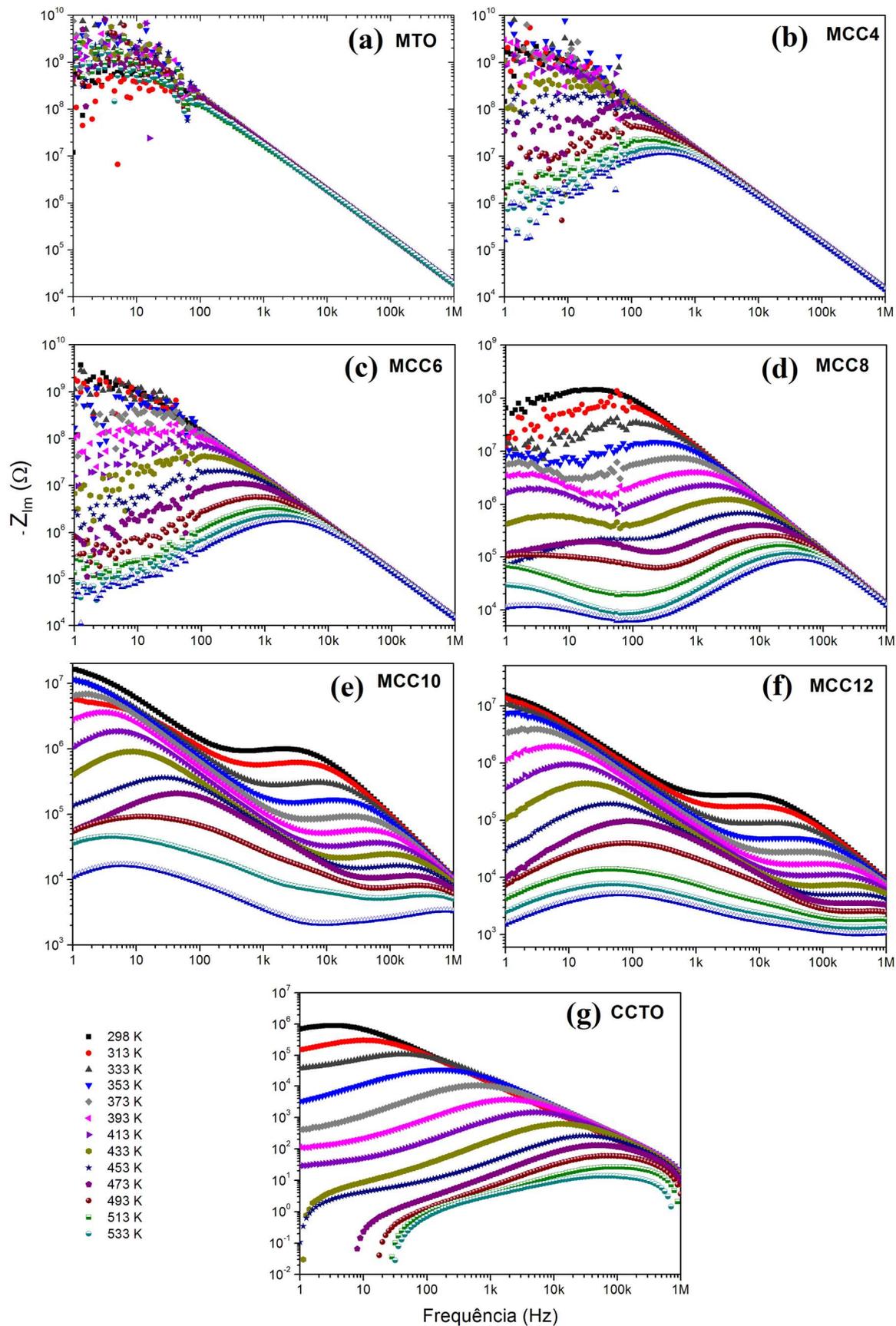
De maneira semelhante ao que ocorreu para a impedância real, a impedância imaginária tem um comportamento no qual o pico de impedância desloca-se para regiões de altas frequências conforme aumenta a temperatura (Figura 37). Em relação aos compósitos MCC8, MCC10 e MCC12 (Figura 37 (d), (e) e (f)), aparece um segundo tempo de relaxação. Quanto à amplitude do pico de impedância, é visto que ele diminui conforme a temperatura aumenta. O primeiro pico da esquerda é tipicamente mais largo do que o segundo pico da direita de mesma simetria. A altura dos picos diminuem com o aumento da temperatura.

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 apresentadas as Figuras com os diagramas de *Nyquist* das amostras estudadas exceto do MTO por se mostrar com valores elevados de resistência (não formando os semicírculos). Em todos os diagramas, os primeiro semicírculos são os mais evidentes, isto mostra que a influência do contorno de grão prevalece sobre o efeito de interior de grão.

As Figuras 38, 39, 40, 41, 42 e 43 mostram os gráficos da parte real (Z_{real}) em função da parte imaginária (Z_{im}) da impedância obtidos da parte experimental e por simulação numérica (diagramas de *Argand-Gauss*) para as amostras MCC4, MCC6, MCC10, MCC12, CCTO e MCC8, respectivamente. Dois semicírculos aparecem para o compósito MCC8, para as 4 (quatro) curvas em diferentes temperaturas. Os menores diâmetros em baixas frequências representam pequenas resistências e diminuem com o aumento da temperatura. A frequência que faz a separação entre o efeito de baixas e altas frequências desloca-se para a esquerda, ou seja, menores valores de impedância (resistência) com o aumento da temperatura.

O resultado dos semicírculos nos gráficos de impedância comumente descrevem os efeitos de grão e contorno de grão. Comparando os diagramas das Figuras 38, 39, 40, 41, 42 e 43 é possível observar que o efeito da densificação das amostras por meio da sinterização da matriz $MgTiO_3$ com adição da matriz $CaCu_3Ti_4O_{12}$ diminui a magnitude da resistência através do contorno de grão. As formas dos picos aparecem nas regiões de altas e, depois, em baixas frequências. Os dois semicírculos podem ser representados por dois arranjos em paralelo de resistência R e capacitância C conectadas em série. Uma ramificação relaciona-se com grão e outra com o contorno de grão para a amostra. Os elementos correspondentes no circuito são R_g , C_g e R_{cg} , C_{cg} para grão e contorno de grão, respectivamente.

Figura 37 - Variação da parte imaginária da impedância em função da frequência e da temperatura para as amostras.



Fonte: Próprio Autor

As respectivas impedâncias são dadas por (JAMNIK, 2001):

$$Z_g = \frac{R_g}{1+j\omega R_g C_g}, \quad (4.1)$$

$$Z_{cg} = \frac{R_{cg}}{1+j\omega R_{cg} C_{cg}}. \quad (4.2)$$

As componentes real e imaginária da impedância total do circuito equivalente são dadas por:

$$Z_{real} = \frac{R_g}{1+(\omega R_g C_g)^2} + \frac{R_{cg}}{1+(\omega R_{cg} C_{cg})^2}, \quad (4.3)$$

$$Z_{im} = \frac{\omega R_g C_g}{1+(\omega R_g C_g)^2} + R_{cg} \frac{\omega R_{cg} C_{cg}}{1+(\omega R_{cg} C_{cg})^2}. \quad (4.4)$$

Cada componente RC dá origem a um arco de semicírculo no plano complexo de impedância. A posição relativa do arco depende da resistência e capacitância. A resistência e capacitância do contorno de grão é, em geral, maior que a do grão, e isso é observado nas amostras. O primeiro semicírculo corresponde ao efeito de grão em alta frequência, e o segundo semicírculo ao efeito do contorno de grão em baixa frequência. A simulação numérica desempenhou um papel importante na classificação dos modelos teóricos que descrevem o comportamento dielétrico da série de amostras investigadas.

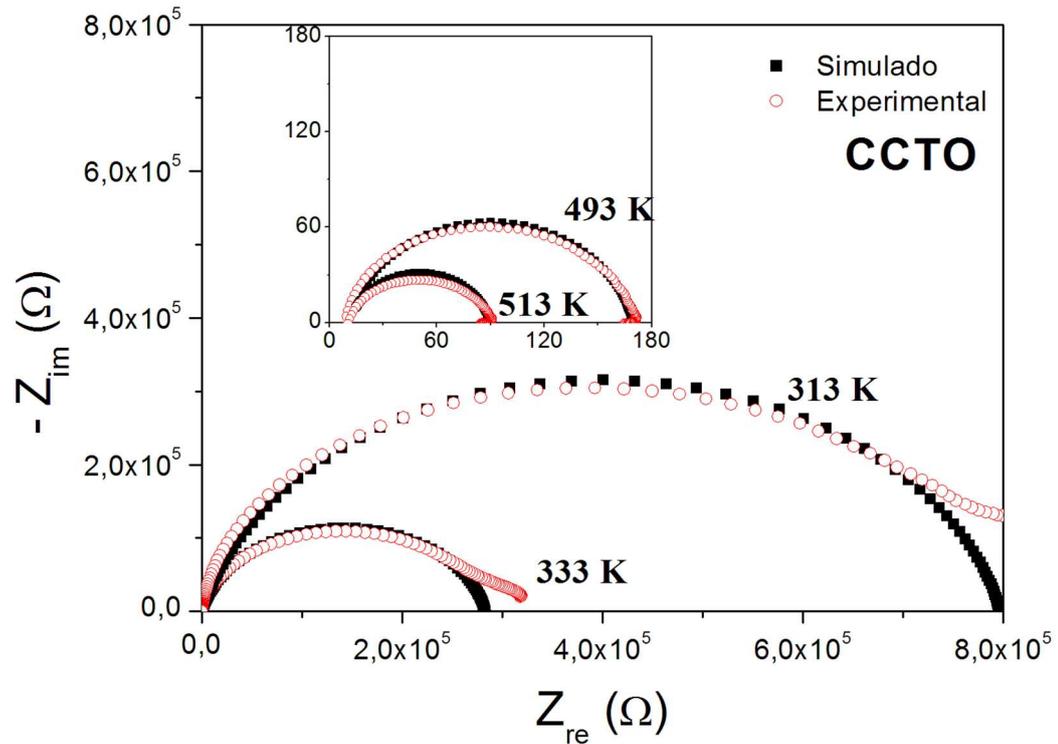
As Tabelas 12, 13, 14, 15, 16 e 17 mostram os parâmetros obtidos através da simulação numérica para as amostras CCTO, MCC4, MCC6, MCC10, MCC12 e MCC8. Para as amostras CCTO, MCC4, MCC6, MCC10 e MCC12 elas se encaixam dentro do modelo empírico de Cole-Cole para $\beta = 1$ e α variando conforme a equação mais geral de Havriliak-Negami (2.34). A amostra MCC8 adequa-se conforme a modelagem empírica de Havriliak-Negami para valores de α e β que variam entre 0 e 1.

A amostra pura CCTO teve um tempo de relaxação variando entre 16 e 0,0018 ms para valores de α variando muito pouco de 0,15 a 0,14, ou seja, o tempo de relaxação diminuiu para um valor de α quase constante conforme o aumento da temperatura, concordando com o modelo teórico-empírico (Figura 38). O comportamento se repete para os compósitos MCC4, MCC6, MCC10 e MCC12 com um maior aumento no tempo de relaxação à medida que a concentração de CCTO aumentou nos compósitos (Figuras 39, 40, 41 e 42).

O compósito MCC8 apresenta dois semicírculos, que representam dois diferentes tempos de relaxação que diminuem com o aumento da temperatura (Figura 43). Nota-se,

também, que os valores de α e β permanecem quase constantes conforme se aumenta a temperatura. Esse comportamento concorda com os modelos teóricos descritos anteriormente.

Figura 38 – Variação de Z_{im} em função de Z_{re} para diferentes temperaturas para a amostra CCTO



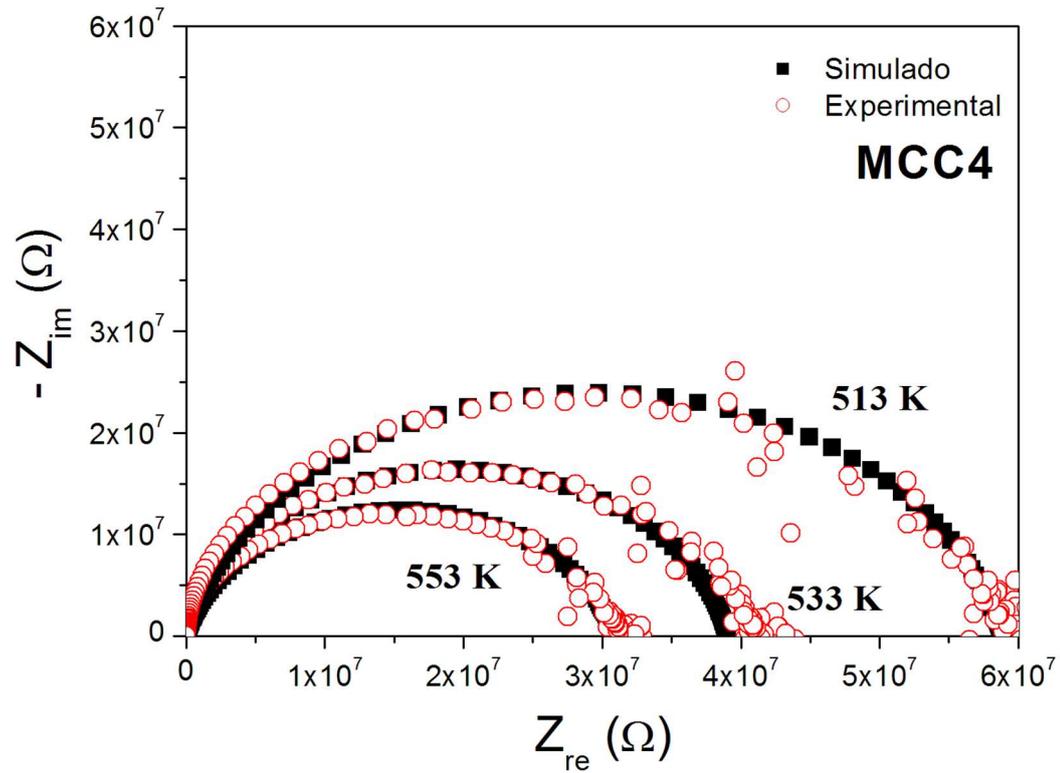
Fonte: Próprio Autor

Tabela 12 – Parâmetros obtidos através da simulação numérica para a amostra CCTO

Antena	T	α	β	τ	τ_1
	(K)			(ms)	(ms)
CCTO	313	0,15	1,00	16,0000	-----
	333	0,14	1,00	4,0000	-----
	493	0,14	1,00	0,0020	-----
	513	0,14	1,00	0,0018	-----

Fonte: Próprio Autor

Figura 39 – Variação de Z_{im} em função de Z_{re} para diferentes temperaturas para a amostra MCC4



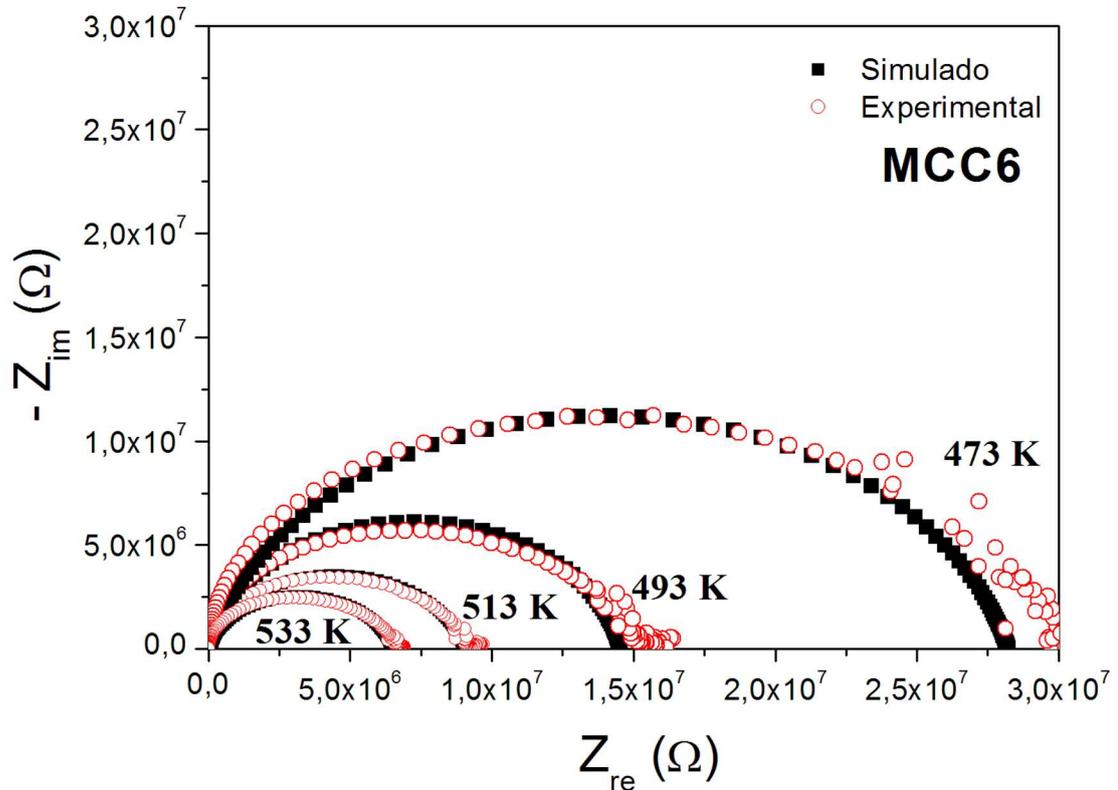
Fonte: Próprio Autor

Tabela 13 – Parâmetros obtidos através da simulação numérica para a amostra MCC4

Antena	T	α	β	τ	τ_1
	(K)			(ms)	(ms)
MCC4	513	0,13	1,00	0,8	-----
	533	0,11	1,00	0,5	-----
	553	0,14	1,00	0,4	-----

Fonte: Próprio Autor

Figura 40 – Variação de Z_{im} em função de Z_{re} para diferentes temperaturas para a amostra MCC6



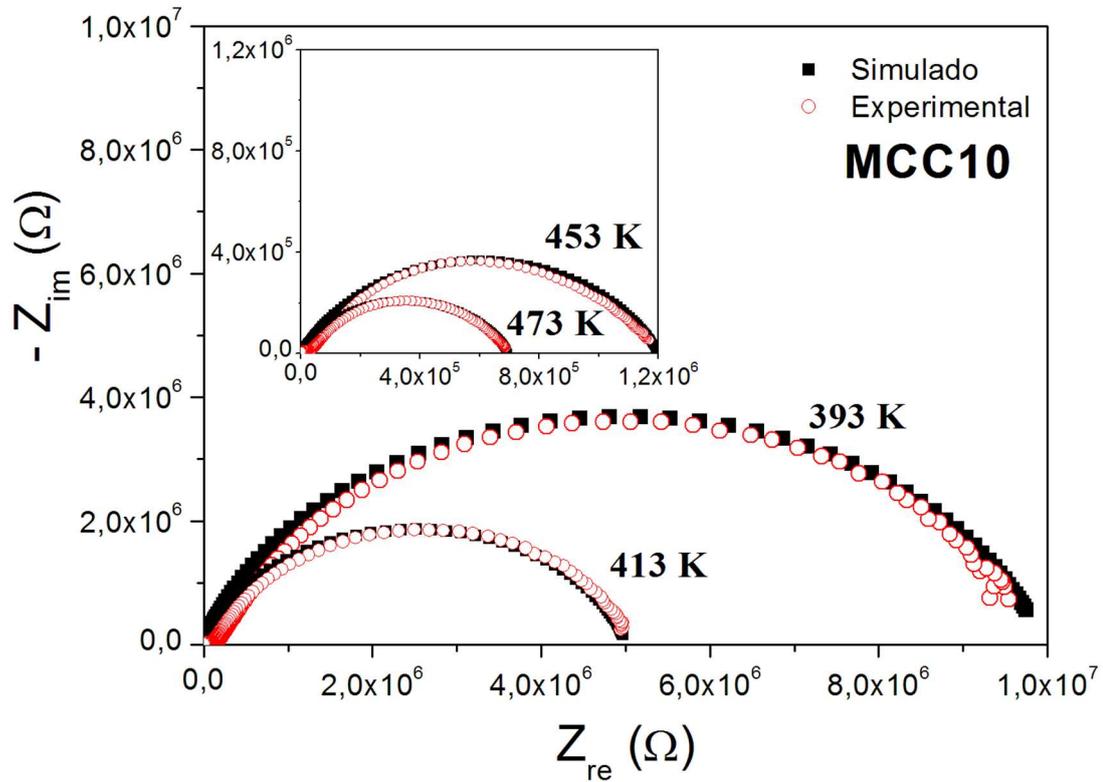
Fonte: Próprio Autor

Tabela 14 – Parâmetros obtidos através da simulação numérica para a amostra MCC6

Antena	T	α	β	τ	τ_1
	(K)			(ms)	(ms)
MCC6	473	0,15	1,00	0,35	-----
	493	0,13	1,00	0,20	-----
	513	0,15	1,00	0,14	-----
	533	0,16	1,00	0,09	-----

Fonte: Próprio Autor

Figura 41 – Variação de Z_{im} em função de Z_{re} para diferentes temperaturas para a amostra MCC10



Fonte: Próprio Autor

Tabela 15 – Parâmetros obtidos através da simulação numérica para a amostra MCC10

Antena	T	α	β	τ	τ_1
	(K)			(ms)	(ms)
MCC10	393	0,19	1,00	53,1	-----
	413	0,19	1,00	32,0	-----
	453	0,30	1,00	5,6	-----
	473	0,32	1,00	3,6	-----

Fonte: Próprio Autor

Figura 42 – Variação de Z_{im} em função de Z_{re} para diferentes temperaturas para a amostra MCC12

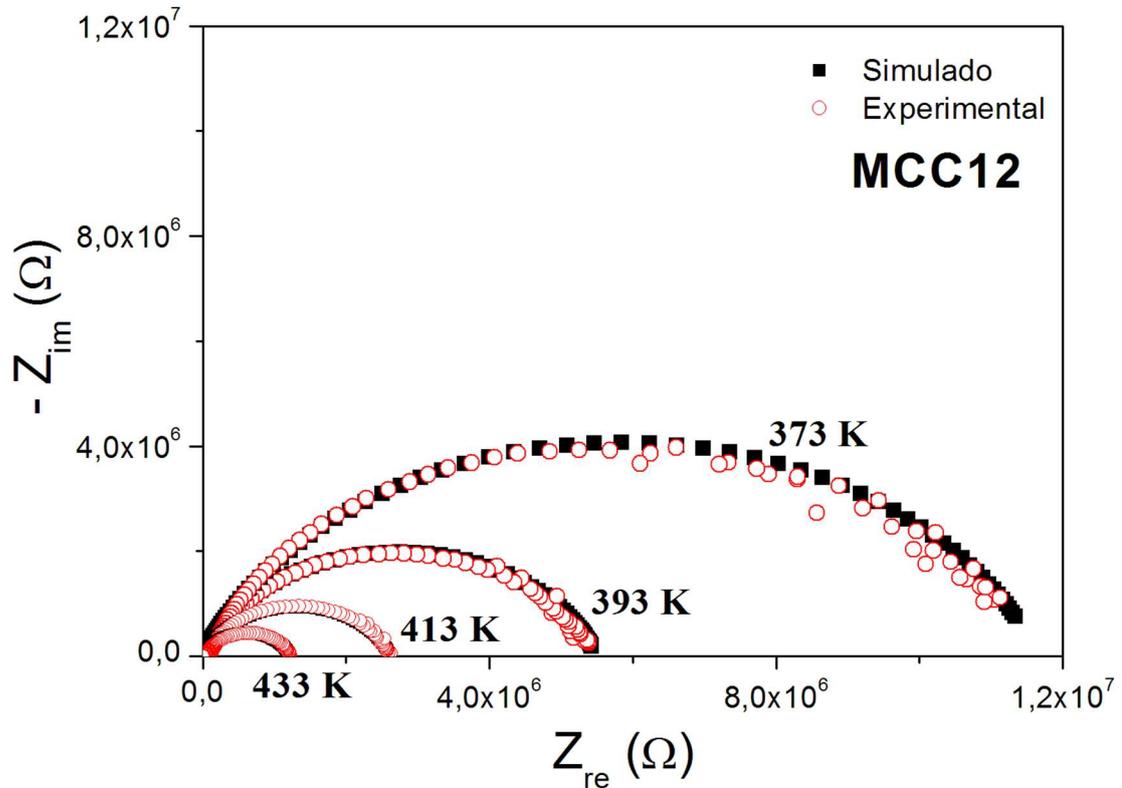
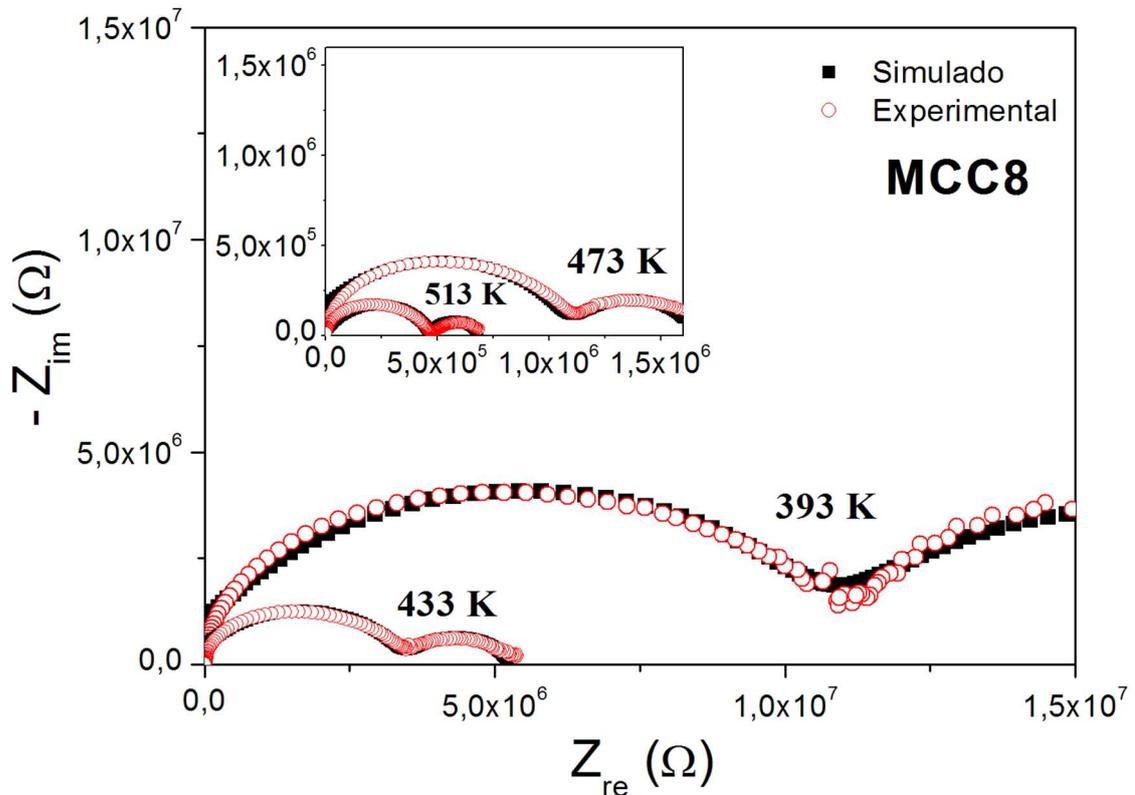


Tabela 16 – Parâmetros obtidos através da simulação numérica para a amostra MCC12

Antena	T	α	β	τ	τ_1
	(K)			(ms)	(ms)
MCC12	373	0,23	1,00	56,4	-----
	393	0,21	1,00	28,3	-----
	413	0,22	1,00	15,9	-----
	433	0,21	1,00	9,0	-----

Fonte: Próprio Autor

Figura 43 – Variação de Z_{im} em função de Z_{re} para diferentes temperaturas para a amostra MCC8



Fonte: Próprio Autor

Tabela 17– Parâmetros obtidos através da simulação numérica para a amostra MCC8

Antena	T	α	β	τ	τ_1
	(K)			(ms)	(ms)
MCC8	393	0,18	0,86	53,00	0,14
	433	0,20	0,84	32,00	0,04
	473	0,20	0,84	13,00	0,02
	513	0,18	0,86	4,00	0,007

Fonte: Próprio Autor

Passaremos para investigação dos dados do módulo dielétrico com análise dos parâmetros no processo de transporte elétrico do material via módulo complexo, representando uma boa aproximação baseada na análise de polarização. A variação das partes real e imaginária do módulo complexo, ($M_{re} = \epsilon_{r(re)}/a$) e ($M_{im} = \epsilon_{r(im)}/a$) em função da frequência e da temperatura para as amostras MTO, MCC4, MCC6, MCC8, MCC10, MCC12 e CCTO é representada nas Figuras 44 e 45, respectivamente. ($a = \epsilon_{r(re)}^2 + \epsilon_{r(im)}^2$)

Na Figura 44, o M_{re} apresenta valor aproximadamente nulo na região de baixa frequência. Com o aumento da frequência, o valor de M_{re} aumenta tendendo a atingir um valor máximo para todas as amostras. Esse tipo de comportamento pode ser atribuído à ausência de força restauradora governando a mobilidade dos portadores de carga sob a ação de um campo elétrico induzido.

Já na Figura 45 foi analisado os valores de M_{im} também como função da frequência e temperatura, onde aparecem picos de relaxação para quase todas as amostras. Os picos fornecem várias informações a respeito do processo de transporte dos portadores de carga, como por exemplo, mecanismos de transporte elétrico, relaxação dielétrica e dinâmica de íons em relação à frequência e à temperatura. O deslocamento dos picos de M_{im} para frequências elevadas pode ser atribuído ao movimento dos íons que estão espacialmente confinados. Além disso, esse tipo de comportamento reforça os fenômenos condutivos devido ao longo tempo de mobilidade dos portadores de carga. Observe na Figura 45 a relação de dependência de M_{im} com a frequência onde exibe um valor máximo para as amostras MCC4, MCC6, MCC8, MCC10, MCC12 e CCTO. A natureza dielétrica e elevada resistência do MTO não permite observar os picos. As posições dos picos deslocam-se para valores maiores de frequência à medida que o valor da temperatura aumenta.

A frequência de 10 MHz foi escolhida como valor máximo de frequência, porém a frequência de relaxação de interior de grão é, em geral, superior a este valor. No entanto, por questões de equipamento de medição, medidas acima de 10 MHz estão limitadas a problemas de fundo de escala do equipamento. Outra limitação se deve a irregularidades na superfície dos eletrodos de prata, rugosidade e propriedades não uniformemente distribuídas há uma dispersão nos parâmetros medidos.

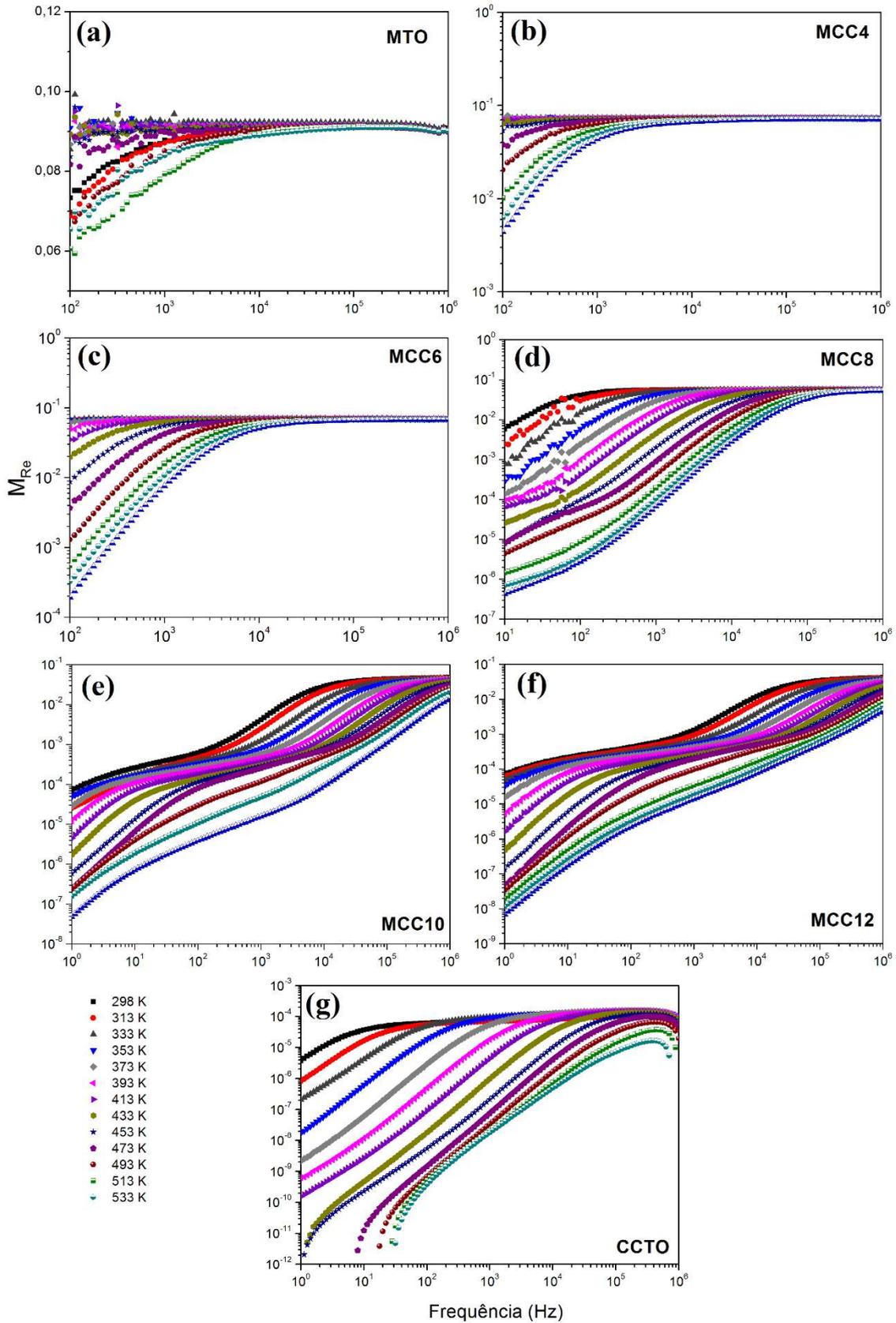
Os efeitos de condutividade podem ser eliminados com a análise do módulo dielétrico. O módulo dielétrico torna-se análogo devido a sua reciprocidade com a permissividade dielétrica complexa (MCCRUM; READ; WILLIAMS, 1967). O módulo dielétrico corresponde à relaxação do campo elétrico nos materiais quando o deslocamento elétrico permanece constante.

A faixa de frequência abaixo do valor máximo de pico representa os portadores de carga que se movem sob longas distâncias respeitando a escala microestrutural. Já para a faixa de frequências acima do valor máximo de pico, os portadores de cargas encontram-se confinados movendo-se em curtas distâncias. A frequência onde o pico aparece representa um indicativo de transição de faixa de mobilidade longa para curta, com o aumento da frequência

e temperatura para os portadores de carga envolvidos no processo. A proximidade do pico indica uma propagação de relaxação com vários tempos constante, e um processo de relaxação do tipo Não-Debye no material. A frequência f_{\max} correspondente ao valor de pico M_{im} carrega o provável tempo de relaxação obedecendo à condição $\omega\tau = 1$, e sua variação com a temperatura é mostrada nas Figuras 38 a 43.

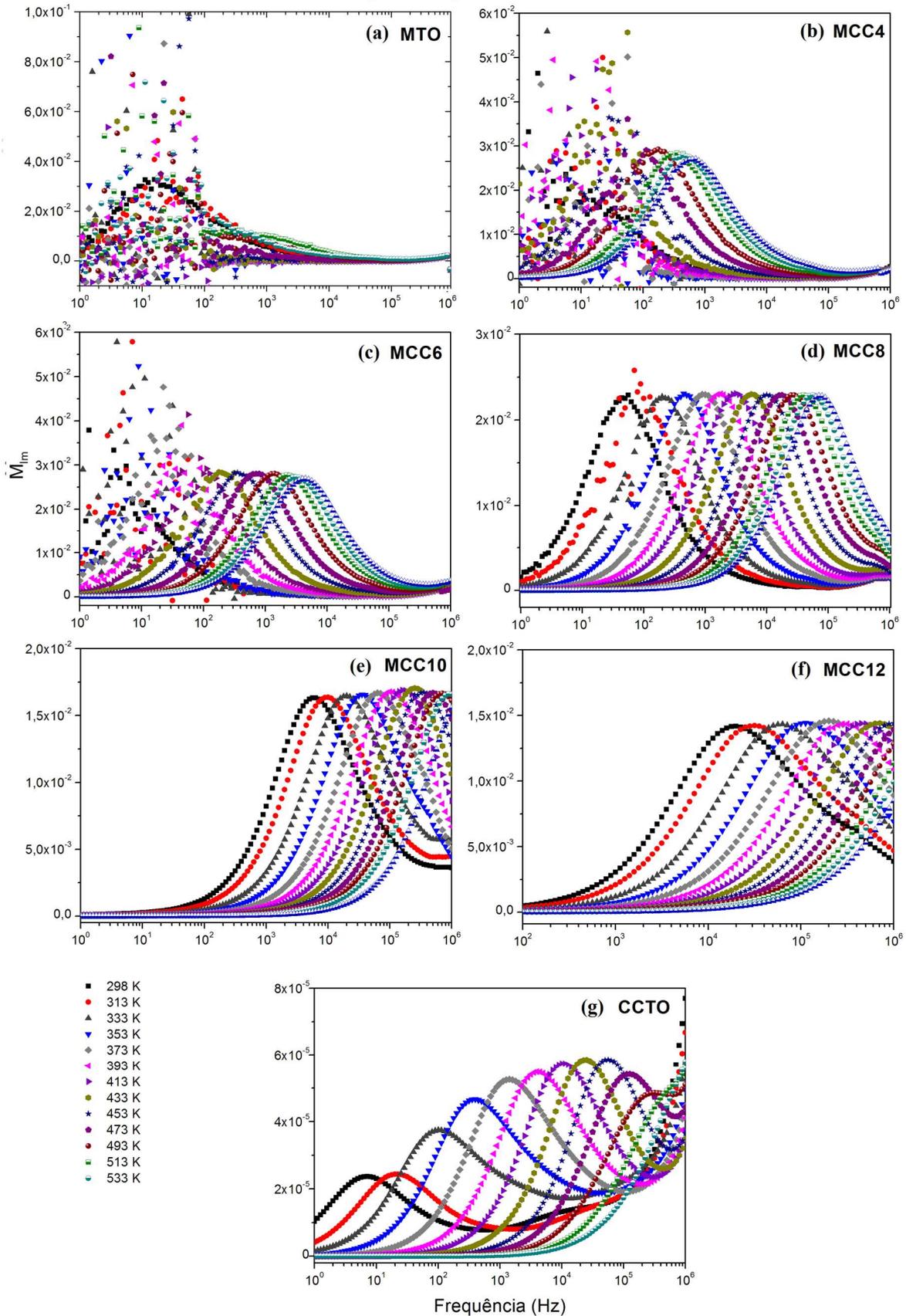
A partir dos dados obtidos da condutividade DC para todas as temperaturas, e dos resultados observados no módulo dielétrico imaginário (valor da frequência de pico máximo), obtemos a Figura 46, onde são apresentadas as energias de ativação calculadas. Verifica-se em pequenas adições de CCTO regiões separadas associadas ao contorno de grão e regiões chamadas de caminhos de fácil condução (MCDONALD, 1987). Pode-se observar na Figura 46 como evoluem ambas as contribuições. Percebe-se que com o aumento da adição de CCTO, diminuem as energias de ativação de ambas as contribuições para as amostras com 4%, 6% e 8% de adição em massa de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. No entanto, já nas amostras MCC10, MCC12 e CCTO observa-se que com o aumento da adição de CCTO, aumentam as energias de ativação. Na amostra MCC12 se observa que o contorno de grão passa a contribuir mais para a condução do que os chamados caminhos de fácil condução.

Figura 44 – Variação do módulo dielétrico real em função da frequência para várias temperaturas para as amostras estudadas.



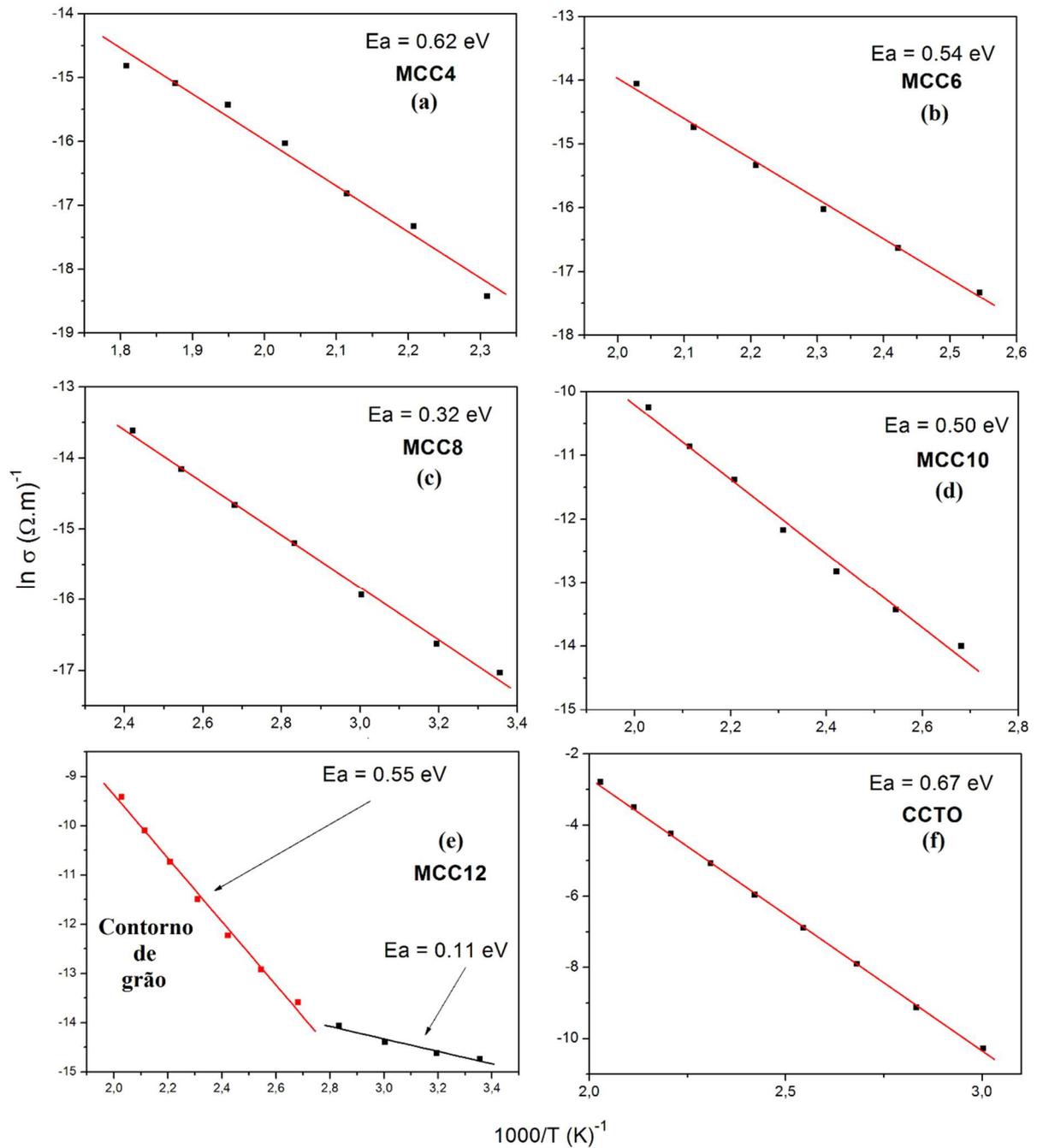
Fonte: Próprio Autor

Figura 45 – Variação da parte imaginária do módulo dielétrico imaginário em função da frequência e da temperatura para as amostras.



Fonte: Próprio Autor

Figura 46 - Energia de ativação calculada pela condutividade em 1Hz e pelo módulo elétrico dando ênfase a separação dos gráficos em regiões de contorno de grão e caminho de fácil condução para as amostras (a) MCC4, (b) MCC6, (c) MCC8, (d) MCC10, (e) MCC12 e (f) CCTO.



Fonte: Próprio Autor

4.5 Caracterização Dielétrica em Micro-ondas

A partir de agora será apresentado o comportamento dielétrico em micro-ondas das amostras MTO, MCC4, MCC6, MCC8, MCC10 e MCC12, onde atuam como antenas ressoadoras dielétricas. Devido ao elevado valor da permissividade dielétrica e à elevada perda dielétrica, os aparelhos de medição ficaram limitados e conseqüentemente não estudaremos a caracterização dielétrica em micro-ondas da amostra de CCTO. Parâmetros importantes para esse tipo de dispositivo, como perda de retorno, ganho, diretividade e padrão de radiação, serão estimados através de simulação numérica através do software HFSS® (*Ansoft's High Frequency Structure Simulador*).

A resposta de frequência em torno do primeiro modo ($HEM_{11\delta}$) foi determinada pelo HFSS® e o resultado é comparado com a parte experimental. Obteve-se para as amostras a perda de retorno em função da frequência e a impedância de entrada, através de um analisador de rede (HP8716ET). No entanto, diferentes modos de ressonância têm distribuições de campo eletromagnético distintos dentro da DRA e cada modo pode proporcionar um padrão de radiação diferente. O modo com a menor frequência de ressonância é o $HEM_{11\delta}$. Os dados utilizados na simulação estão na Tabela 18, onde o e_1 é o espaço (*gap*) de ar vertical entre a DRA cilíndrica e o excitador, e o e_2 é o espaço de ar entre a DRA e o plano terra.

Tabela 18 – Parâmetros utilizados na simulação com o HFSS.

Amostras	ϵ_r	τ (ppm/°C)	$tg\delta(10^{-4})$	f_0 (GHz)	e_1 (μm)	e_2 (μm)	a (mm)	h (mm)
MTO	11,54	-39,25	6,71	10,52	85	70	6,00	5,70
MCC4	14,03	-39,00	4,82	9,75	86	68	5,85	5,60
MCC6	16,33	-38,84	3,52	9,52	49	11	5,67	5,25
MCC8	18,86	-30,85	5,70	8,94	54	26	5,55	5,25
MCC10	20,44	-12,73	7,05	8,94	60	13	5,50	4,95
MCC12	21,01	9,62	8,62	8,89	75	12	5,47	4,90

Fonte: Próprio Autor

A perda dielétrica ($tg \delta$) e a permissividade dielétrica (ϵ_r) foram obtidas a partir da frequência de ressonância do modo TE_{011} no método Hakki Coleman's. A permissividade dielétrica aumenta com o acréscimo de CCTO e isto é devido ao decréscimo da porosidade e ao aumento da densidade, assim como à elevada permissividade dielétrica do CCTO. A perda dielétrica diminui para as amostras MCC4 e MCC6, quando comparado com o MTO. Isto é

devido ao aumento de grão e pequena adição do CCTO, o que promove um melhor preenchimento nos poros. No que diz respeito ao MCC8, MCC10 e MCC12, o aumento da permissividade e perda dielétrica sugeriu uma maior influência do CCTO nos compósitos.

Todas as amostras indicadas mostraram frequência de ressonância (f_0) entre 8,892 GHz e 10,527 GHz. A permissividade dielétrica mais elevada foi obtida para a amostra MCC12 ($\epsilon_r = 21,01$), devido a uma maior densificação. Todas as amostras apresentaram perda de retorno abaixo de -10 dB. Portanto, isso sugere um possível uso desses ressoadores dielétricos, visto que, segundo a literatura científica, (PETOSA, 2007) ressoadores com perdas abaixo de -10 dB podem ser utilizadas como antenas.

O coeficiente de temperatura da frequência de ressonância (τ_f) para todas as amostras é mostrado na Tabela 18. O τ_f indica como a frequência ressonante altera com a mudança de temperatura indicando a estabilidade térmica do material. A amostra MCC12 teve o melhor valor da estabilidade térmica (9.62 ppm/°C) e apresentou bom resultado para aplicações de microondas, uma vez que valores de τ_f são inferiores a 10 ppm / °C, sendo necessário para essas aplicações.

As considerações aqui relacionadas com o espaços de ar entre a sonda, o ressonador e o plano de terra realizado neste trabalho, foram essenciais para a melhoria dos resultados por meio do procedimento numérico. Os valores utilizados na simulação para o espaço de ar (ϵ_1 e ϵ_2), influencia a adaptação de impedância entre o ressonador dielétrico e a linha de transmissão. O ajuste da magnitude na perda de retorno também foi influenciado por espaços de ar. Outro parâmetro crítico para um melhor ajuste da curva experimental simulada, foi ajustar a permissividade e a perda dielétrica. A permissividade ajustou o posicionamento da curva da perda de retorno na faixa de frequências e a perda dielétrica teve influência na definição da largura de banda. Na Tabela 19 e na Figura 47, os resultados teóricos e experimentais para a perda de retorno (S_{11}) de antenas cilíndricas são mostrados, respectivamente.

A Tabela 19 fornece os valores da frequência de ressonância ($f_{HEM_{11\delta}}$), perda de retorno (S_{11}), resistência do pico de ressonância, resistência na frequência de ressonância e largura de banda (BW) experimentais (EXP) e simulados (SIM) das DRAs estudadas. Uma conformidade entre a parte experimental e os resultados numéricos na perda de retorno têm uma boa concordância (Figura 47), e o erro na frequência medida e simulada foi inferior a 0,1% para todas as amostras. Para o valor de S_{11} o erro é maior para MCC6 (13,67%), enquanto que as outras amostras apresentaram o erro entre 0,4% e 2,5% (ver Tabela 19). A resistência R da primeira frequência de ressonância de cada antena também foi indicado na Tabela 19. O melhor

compromisso entre a resistência experimental e simulada ocorreu na amostra MCC8 (19,34%). A largura de banda dos compósitos variou de 6,6% a 5,2% com a adição da fase $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.

Tabela 19 – Frequência de ressonância ($f_{\text{HEM}_{118}}$), perda de retorno (S_{11}), resistência do pico de ressonância, resistência na frequência de ressonância e largura de banda (BW) experimentais (EXP) e simulados (SIM) das DRAs.

Amostras		MTO	MCC4	MCC6	MCC8	MCC10	MCC12
ϵ_r		11.54	14.03	16.33	18.46	20.44	21.01
$f_{\text{HEM}_{118}}$ (GHz)	SIM	6.109	5.798	5.692	5.556	5.474	5.524
	EXP	6.107	5.798	5.697	5.554	5.475	5.523
	E_r (%)	0.03	0	0.09	0.03	0.02	0.02
S_{11} (dB)	SIM	-35.12	-27.52	-41.76	-37.11	-26.96	-29.85
	EXP	-35.91	-28.20	-47.47	-36.71	-26.79	-29.15
	E_r (%)	2.25	2.47	13.67	1.08	0.63	2.34
Resistência do pico de ressonância (Ω)	SIM	168.63	144.14	161.16	148.18	128.30	131.67
	EXP	236.76	194.19	208.30	176.85	202.34	160.88
	E_r (%)	40.40	34.72	29.25	19.34	57.71	22.18
Resistencia (Ω) $f_{\text{HEM}_{118}}$	SIM	48.28	53.65	50.05	49.03	52.25	51.92
	EXP	48.42	53.14	49.72	51.23	46.35	52.11
	E_r (%)	0.29	0.95	0.66	4.49	11.29	0.36
BW (%)	SIM	10.7	7.9	6.7	6.2	5.1	5.9
	EXP	9.1	6.6	6.1	5.3	5.0	5.2
	E_r (%)	14.95	16.45	8.95	14.51	1.96	13.46

Fonte: Próprio Autor

Pode-se observar na Figura 47 as perdas de retorno abaixo de -10 dB para todas as amostras operando como antena DRA cilíndrica, como também, os valores simulados pelo HFSS. Observa-se que à medida que a concentração da fase $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ aumenta nos compósitos, há um deslocamento da frequência de ressonância para valores menores, diminuindo a largura de banda dos compósitos, exceto no comportamento da amostra de MCC12, onde a frequência e largura de banda aumentam. Esse deslocamento da frequência é acompanhado pelo aumento dos valores da permissividade dielétrica (Tabela 18). Os compósitos tiveram seus valores de permissividade dielétrica variando entre 11,54 e 21,01 e tangente de perda dielétrica da ordem de 10^{-4} .

Na Figura 47 as antenas irradiaram com perda de retorno inferior a -10 dB, com valores de permissividade dielétrica variando entre 11 e 21 e tangente de perda dielétrica variando em em torno de 10^{-4} . Todas as amostras apresentaram ressonâncias na faixa de frequência de 5,4 a 6,1 GHz, ou seja, na banda C (4,0 a 8,0 GHz). A largura de banda dos compósitos variou de 6,6% a 5,2% com a adição da fase $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. O valores do coeficiente de temperatura da frequência de ressonância para os compósitos produzidos variaram entre -39,00 a 9,62 ppm/°C, ou seja, tornaram-se mais estáveis com a temperatura.

Podemos constatar que os valores experimentais estão muito bem ajustados aos valores simulados pelo HFSS, tanto na intensidade quanto na frequência. Isso mostra que as amostras que operam como antenas monopolo DRA cilíndricas no modo transmissão, estão emitindo mais o sinal eletromagnético do que refletindo de volta a potência para linha de transmissão.

Os resultados obtidos dos valores da resistência na frequência de ressonância podem ser vistos nas Figuras 48 a 53 para as amostras MTO, MCC4, MCC6, MCC8, MCC10 e MCC12, respectivamente. As Figuras 48 a 53 mostram a parte real e imaginária da impedância experimental e simulada com o HFSS[®]. Nota-se um bom ajuste das curvas para todas as amostras, o que valida os valores dos parâmetros obtidos para a linha de transmissão que serão discutidos na Tabela 20. Observa que tanto a parte real como a parte imaginária apresentam-se bem ajustadas as impedâncias simuladas pelo HFSS. Porém há um pequeno desvio (erros menores que 7%) relação ao pico de impedância simulada. Portanto, pode-se afirmar que para as amostras que o casamento de impedância foi bem satisfatório.

Depois de analisar a impedância de entrada, será analisado o coeficiente de reflexão de onda estacionária (*VSWR*) para todas as amostras. Esse parâmetro informa sobre a potência transmitida e refletida pela antena. Quando o valor atingido é 1, significa dizer que toda a potência foi transmitida pela antena sem reflexão. Esse parâmetro, juntamente com o módulo do coeficiente de reflexão $|\Gamma|$, eficiência de reflexão (e_r), resistência e reatância, são apresentados na Tabela 20. Na Tabela, percebe-se que todas as amostras apresentaram o valor do módulo do coeficiente de reflexão abaixo de 0,046, o que pode ser interpretado como uma baixíssima perda por reflexão. A eficiência de reflexão calculada foi acima de 99%. Além disso, analisando as demais amostras, percebe-se que todos os valores obtidos para o coeficiente de onda estacionária de tensão (*VSWR*) estão muito próximos a 1, o que indica que essas amostras possuem inúmeras possíveis aplicações (KAI, 2000).

As análises de irradiação não foram possíveis de serem avaliadas experimentalmente. Contudo, as caracterizações de impedância real e imaginária, a perda de retorno, apresentam valores experimentais próximos dos simulados. Portanto, deve ser aceito que as características de irradiação geradas pelo HFSS devem ser próximas da experimental.

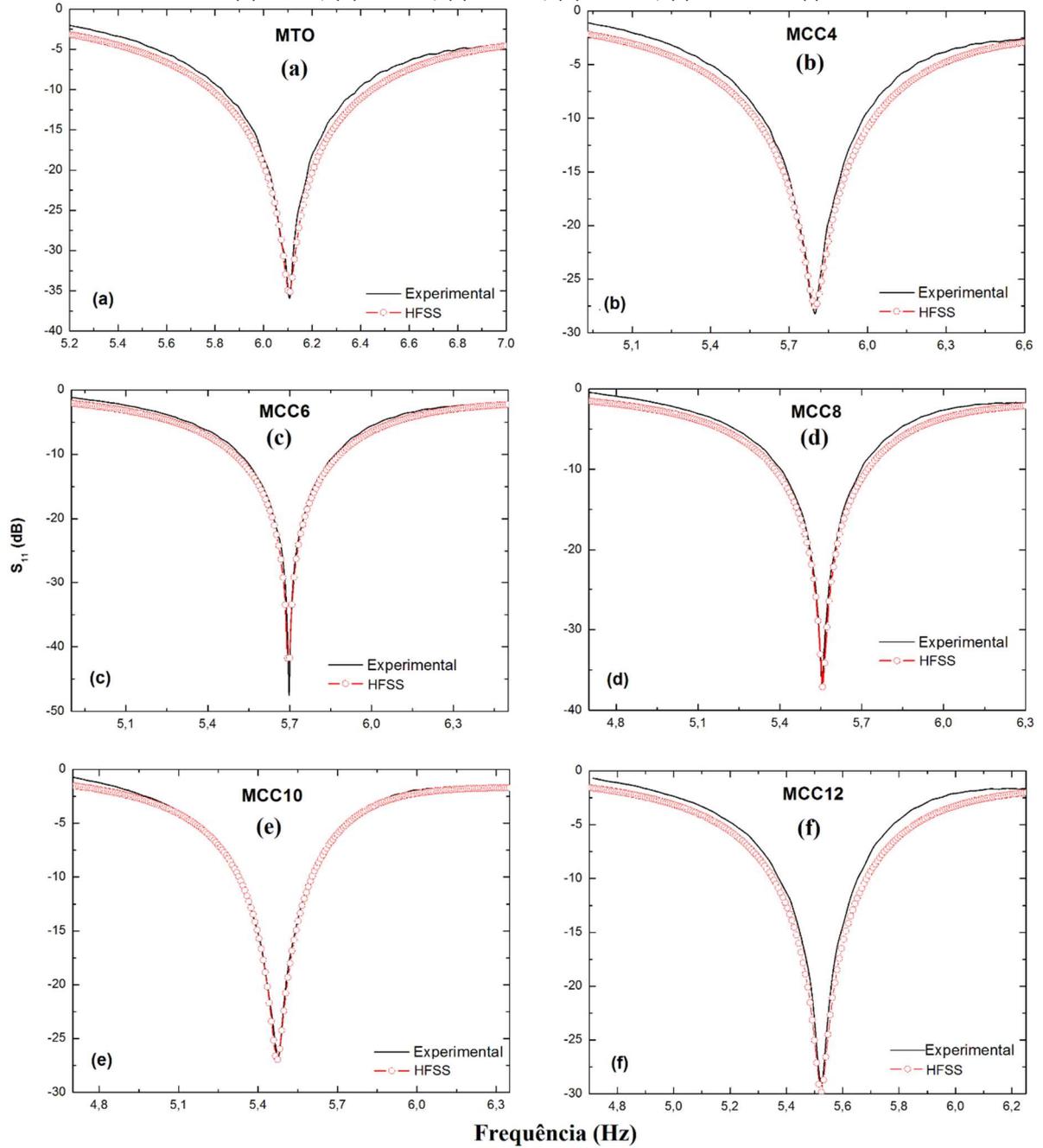
Tabela 20 - Parâmetros de antena obtidos das impedâncias experimentais e simuladas.

DRA	R (Ω)		X (Ω)		VSWR		Γ		Ângulo (Rad)		e _r (%)	
	SIM	EXP	SIM	EXP	SIM	EXP	SIM	EXP	SIM	EXP	SIM	EXP
MTO	48,28	48,42	-0,11	0,30	1,04	1,03	0,0175	0,0163	-3,0766	2,9509	99,97	99,97
MCC4	53,65	53,14	2,38	2,52	1,09	1,08	0,0420	0,0390	0,5549	0,6519	99,82	99,85
MCC6	50,05	49,72	-0,81	-1,18	1,02	1,02	0,0081	0,0122	-1,5011	-1,791	99,99	99,99
MCC8	49,03	51,23	-1,10	1,28	1,03	1,04	0,0148	0,0175	-2,2824	0,7927	99,98	99,97
MCC10	52,25	46,35	3,99	-2,51	1,09	1,10	0,0448	0,0460	1,0183	-2,513	99,80	99,79
MCC12	51,92	52,11	2,65	3,01	1,07	1,07	0,0321	0,0360	0,9178	0,9299	99,90	99,87

Fonte: Próprio Autor

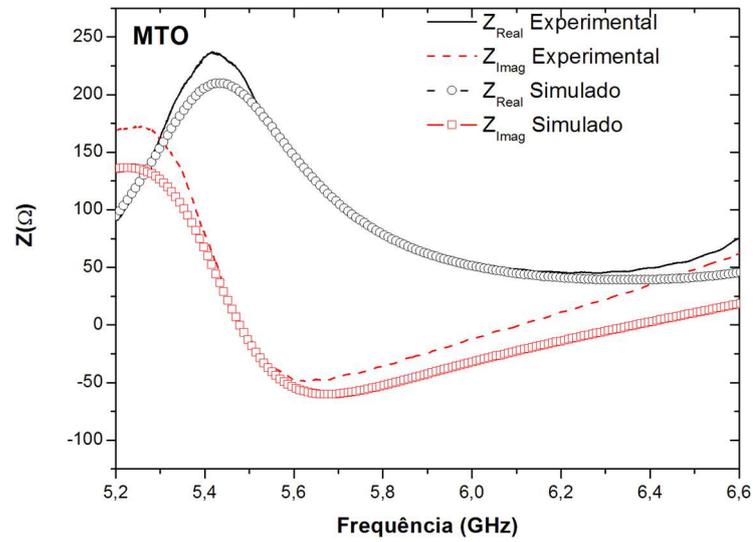
A Figura 54 mostra as cartas de Smith para as amostras. Verifica-se um ajuste aceitável entre as curvas experimentais e simuladas, o que resulta na proximidade das curvas de impedância real e imaginária. Além disso, as amostras tornam-se mais indutivas que capacitivas à medida que saem de zonas de baixa impedância para zonas de alta impedância. A Figura 54 mostra também como evoluem as impedâncias experimentais e simuladas de todas as amostras, na ressonância. Nota-se que o laço dos valores experimentais e simulados estão deslocados sutilmente para reatâncias positivas, indicando um sutil comportamento resistivo.

Figura 47 – Perda de retorno (experimental e simulado pelo HFSS), abaixo de -10 dB (S_{11}) para as amostras (a) MTO, (b) MCC4, (c) MCC6, (d) MCC8, (e) MCC10 e (f) MCC12.



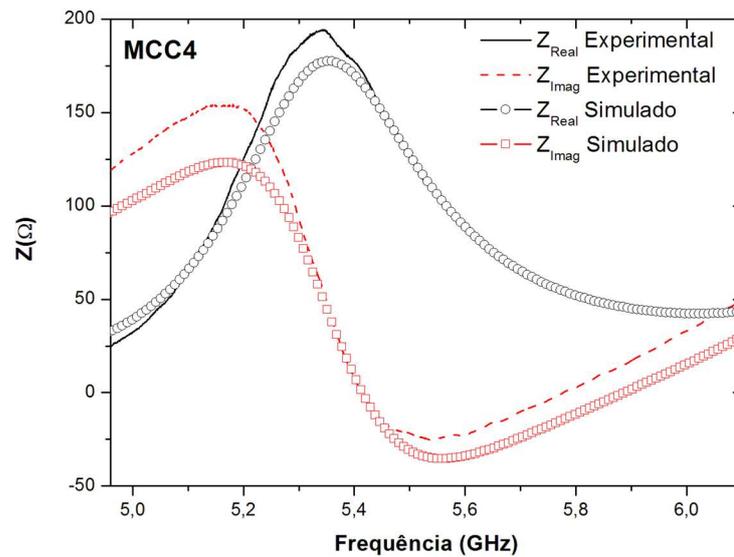
Fonte: Próprio Autor

Figura 48 – Impedância de entrada (experimental e simulada) para a amostra MTO.



Fonte: Próprio Autor

Figura 49 – Impedância de entrada (experimental e simulada) para a amostra MCC4.



Fonte: Próprio Autor

Figura 50 – Impedância de entrada (experimental e simulada) para a amostra MCC6.

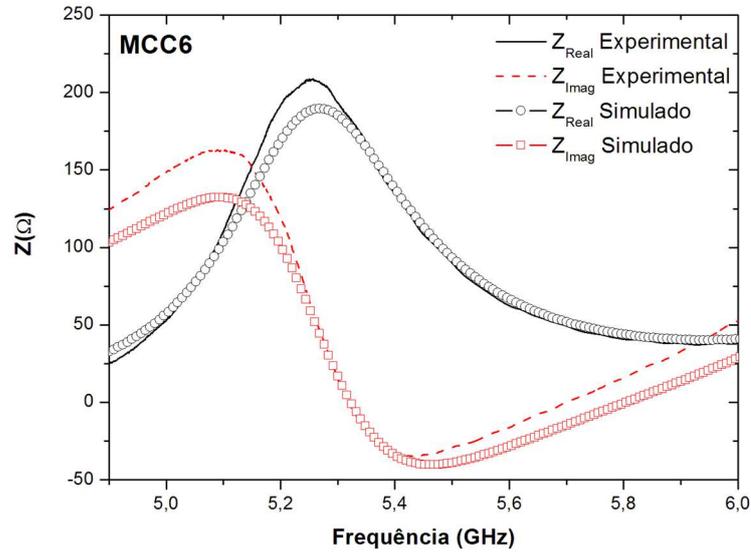


Figura 51– Impedância de entrada (experimental e simulada) para a amostra MCC8.

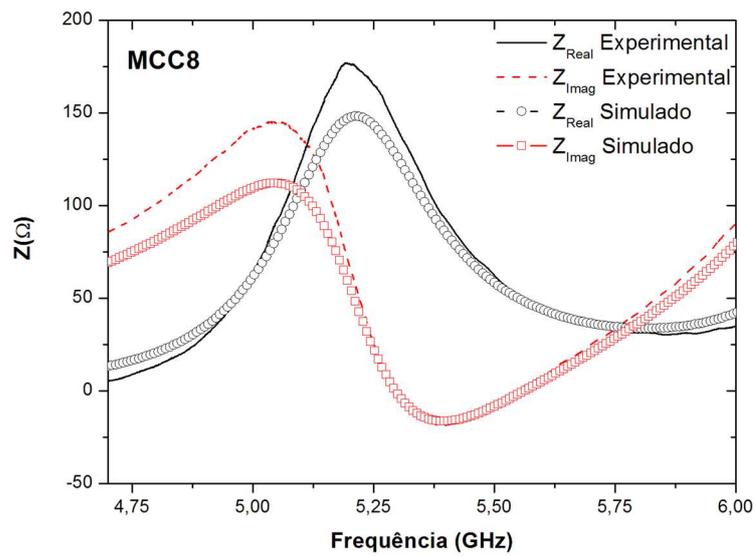
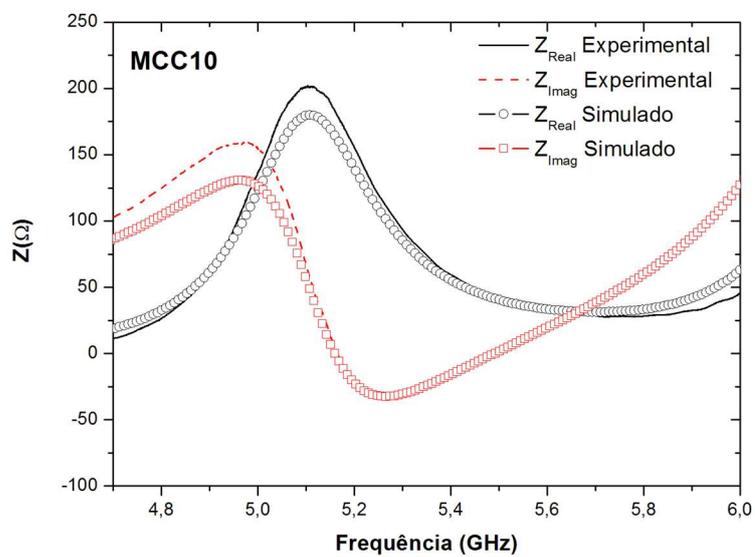
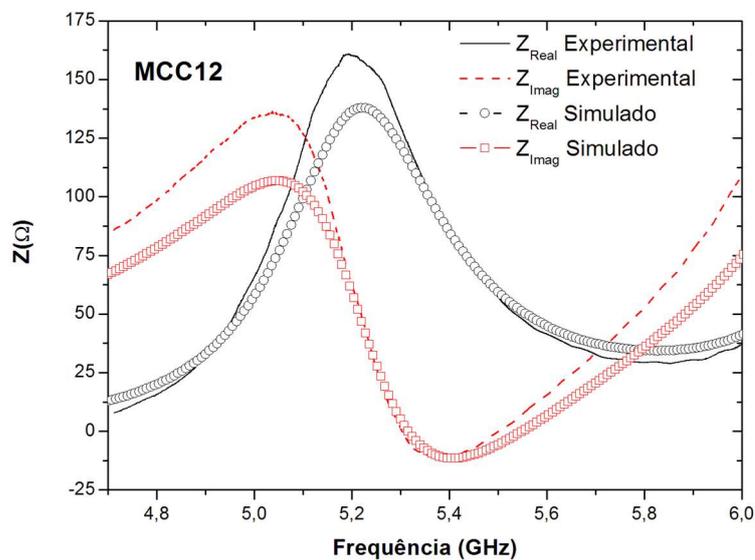


Figura 52 – Impedância de entrada (experimental e simulada) para a amostra MCC10.



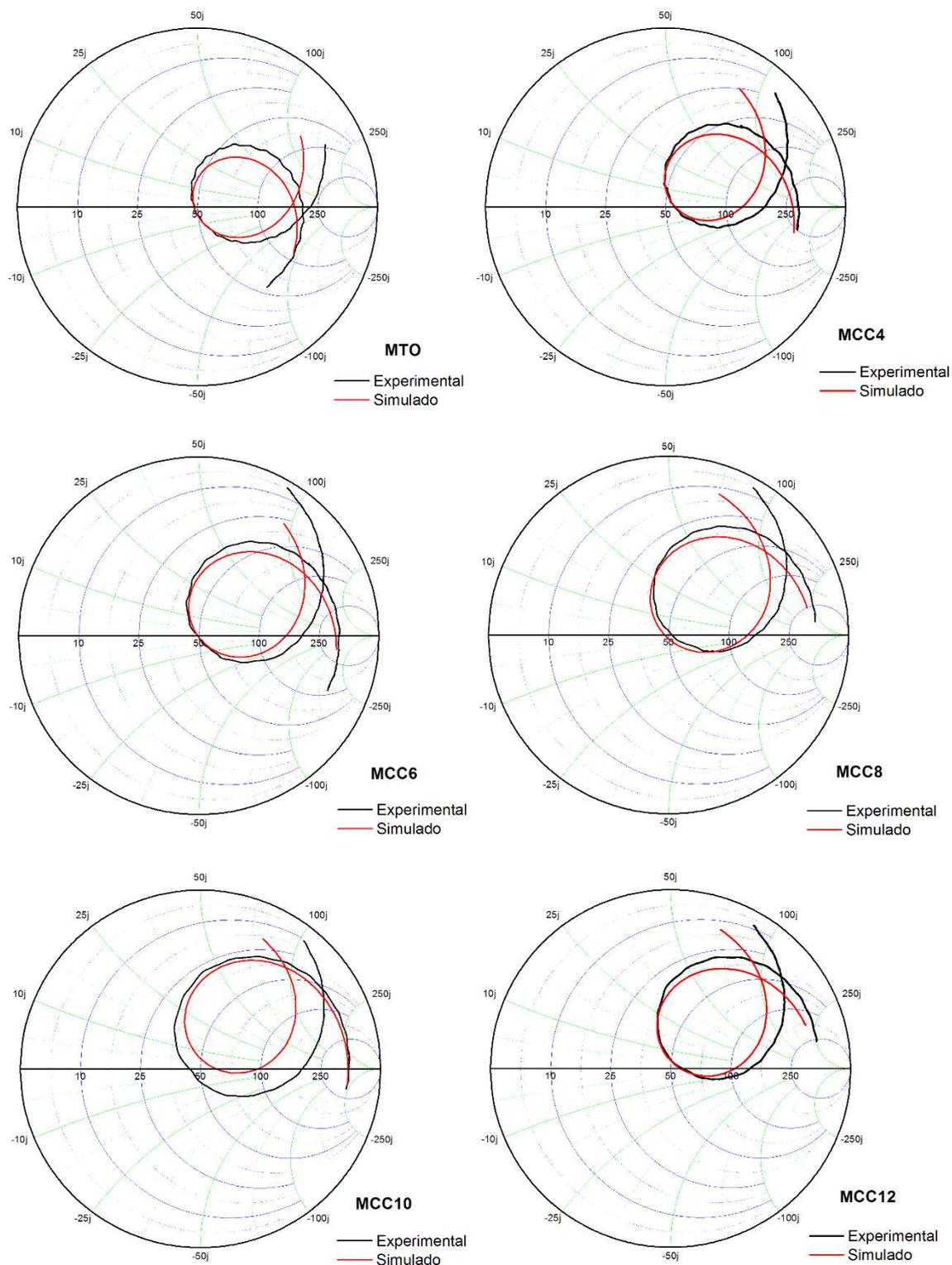
Fonte: Próprio Autor

Figura 53 – Impedância de entrada (experimental e simulada) para a amostra MCC12.



Fonte: Próprio Autor

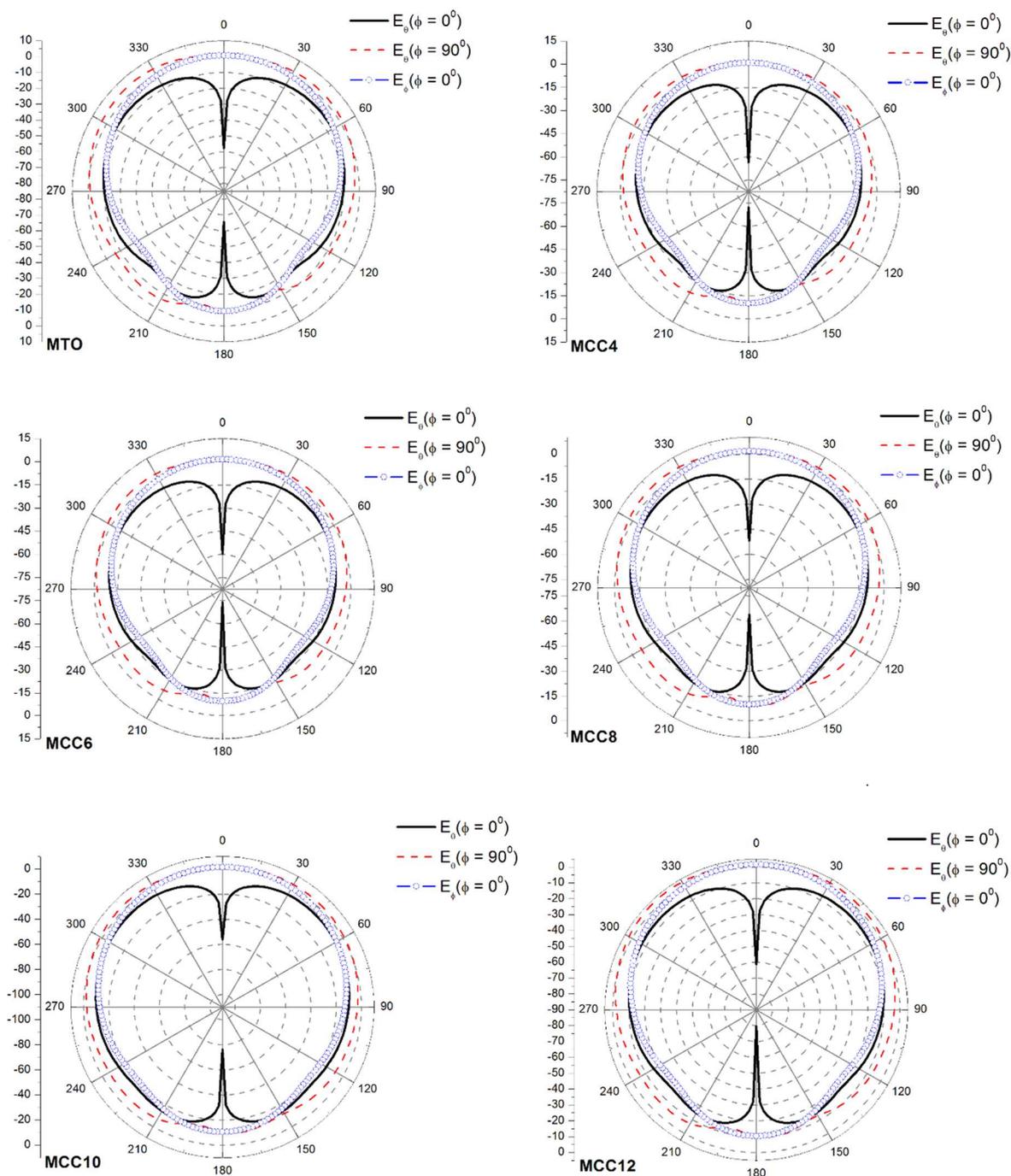
Figura 54 – Carta de Smith (experimental e simulado) para as amostras MTO, MCC4, MCC6, MCC8, MCC10 e MCC12.



Fonte: Próprio Autor

Na Figura 55 são apresentados os diagramas de irradiação das amostras. Pode-se observar que, em todas as amostras, a maior irradiação encontra-se na direção $\theta = 0$, de maneira semelhante ao que se observa para um dipolo magnético curto, que nada mais é que a indicação de operação das DRAs no modo $\text{HEM}_{11\delta}$. Além disso, observa-se uma simetria dos campos em relação ao excitador em $\theta = 0$. Observe que $\phi = 0^\circ$ e $\phi = 90^\circ$ são planos verticais que cortam as DRAs em seu eixo vertical, sendo $\phi = 0^\circ$ um plano vertical que passa pela sonda localizada também em $\theta = 90^\circ$ e $\rho = a$ e $\phi = 90^\circ$ um plano vertical que passa a uma distância angular de 90° sobre o plano de terra em relação à sonda de alimentação. Nota-se para as amostras MTO, MCC4, MCC6, MCC8, MCC10 e MCC12 que no plano $\phi = 0^\circ$ o campo E_θ apresenta uma intensidade nula em um ângulo θ muito pequeno e um segundo nulo próximo de $\theta = 180^\circ$. Este comportamento concorda com a característica de antenas DRAs cilíndricas excitadas lateralmente por sonda de alimentação coaxial em $\phi = 0^\circ$. Observa-se também uma simetria entre o lóbulos esquerdo e direito.

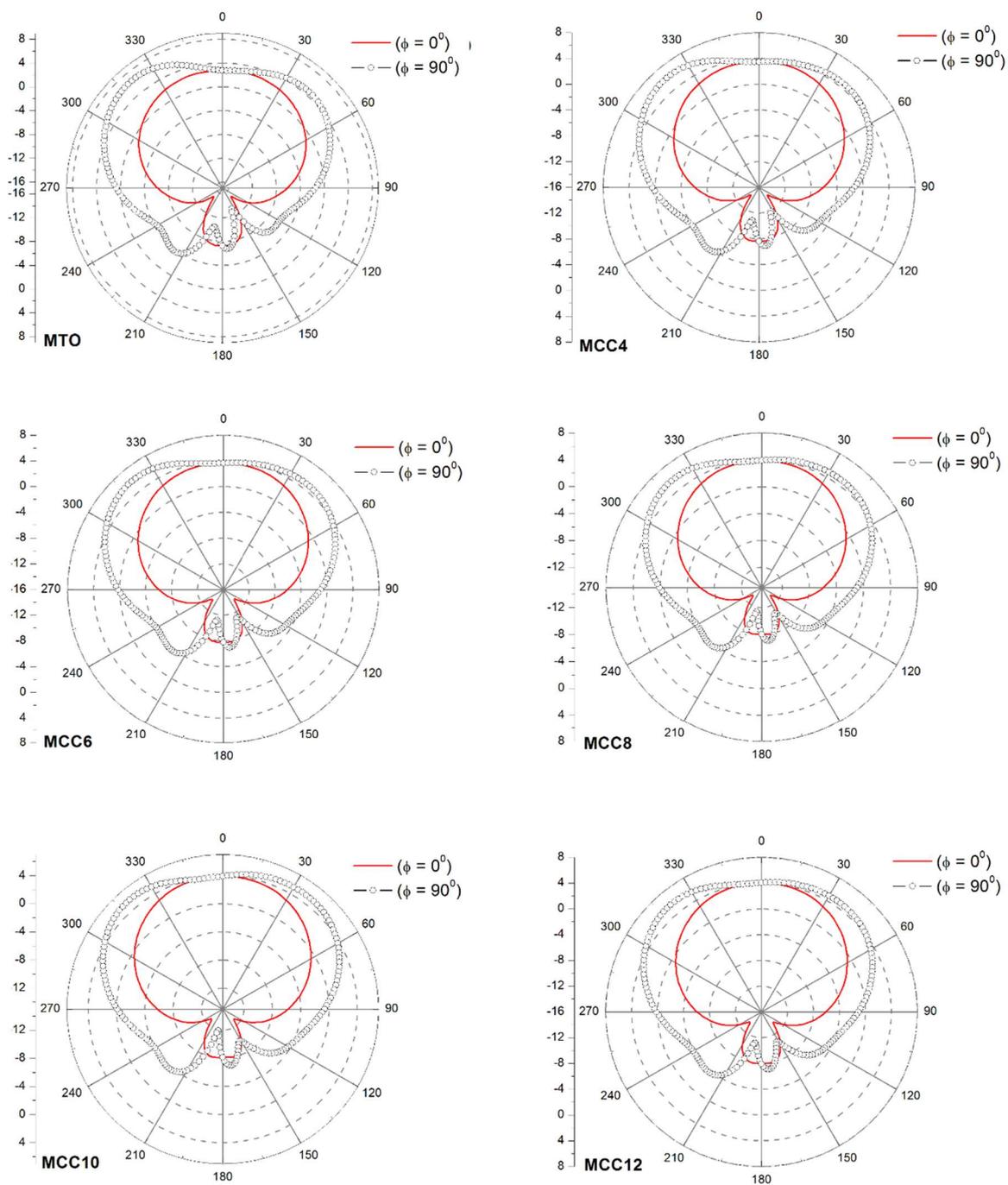
Figura 55 – Perfil de irradiação simulado de campo E_θ em $\phi = 0^\circ$ e $\phi = 90^\circ$, em função de θ , com θ variando de zero a 360° , para as amostras.



Fonte: Próprio Autor

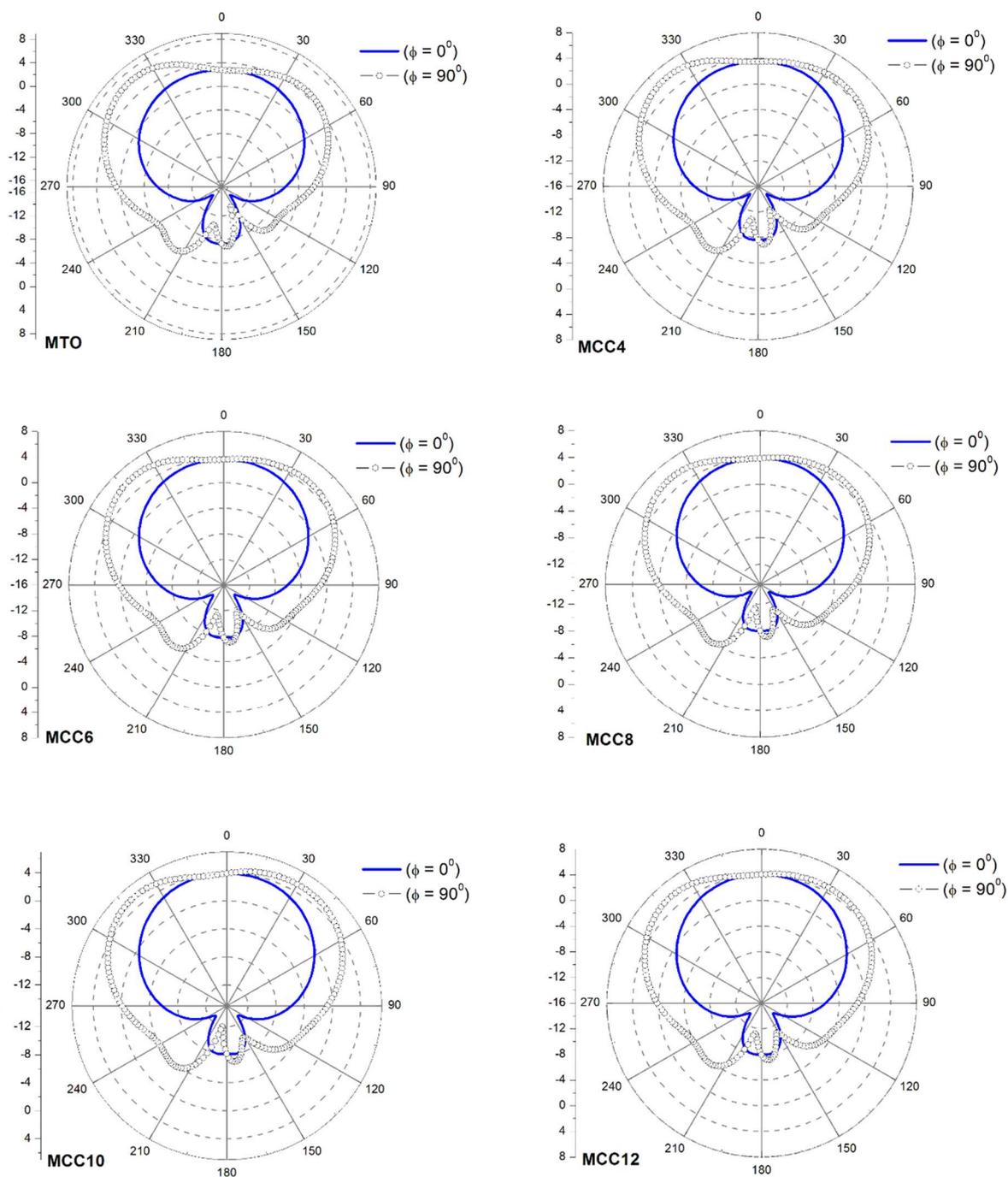
As Figuras 56 e 57 ilustram o ganho total e a diretividade simulados pelo HFSS, para a série de amostras produzidas no estudo de suas aplicações como antenas ressoadoras dielétricas operando em micro-ondas.

Figura 56 – Diagrama de radiação de ganho (G) em $\phi = 0^\circ$ e $\phi = 90^\circ$, em função de θ , com θ variando de zero a 360° , para as amostras.



Fonte: Próprio Autor

Figura 57 - Diagrama da diretividade em $\phi = 0^\circ$ e $\phi = 90^\circ$, em função de θ , com θ variando de zero a 360° , para as amostras.



Fonte: Próprio Autor

Com base nos diagramas de irradiação, determinam-se os parâmetros de cada uma das antenas ressoadoras dielétricas, conforme a Tabela 21.

Tabela 21 – Parâmetros de radiação gerados pelo HFSS.

Antenas	G	D	e_{CD}	P_{rad}		P_{in}	
	(dB)	(dB)	(%)	(dB)	(mW)	(dB)	(mW)
MTO	2,75	2,77	99,71	- 19,833	10,39	- 19,821	10,42
MCC4	3,47	3,49	99,78	- 20,315	9,30	- 20,306	9,32
MCC6	3,62	3,63	99,90	- 19,880	10,28	- 19,876	10,29
MCC8	3,88	3,89	99,90	- 19,948	10,12	- 19,944	10,13
MCC10	3,92	3,93	99,89	- 20,218	9,51	- 20,214	9,52
MCC12	4,03	4,04	99,89	- 20,190	9,57	- 20,186	9,58

Fonte: Próprio Autor

A Figura 56 apresenta o diagrama de radiação de ganho das antenas em função de θ , em $\phi = 0^\circ$ e $\phi = 90^\circ$. Os resultados mostram que o ganho é cada vez maior para amostras com maiores permissividades e perdas dielétricas. Pode ser observado que o ganho vai de um valor de 2,75 dB para a amostra MTO, para um valor de 4,03 dB para a amostra MCC12.

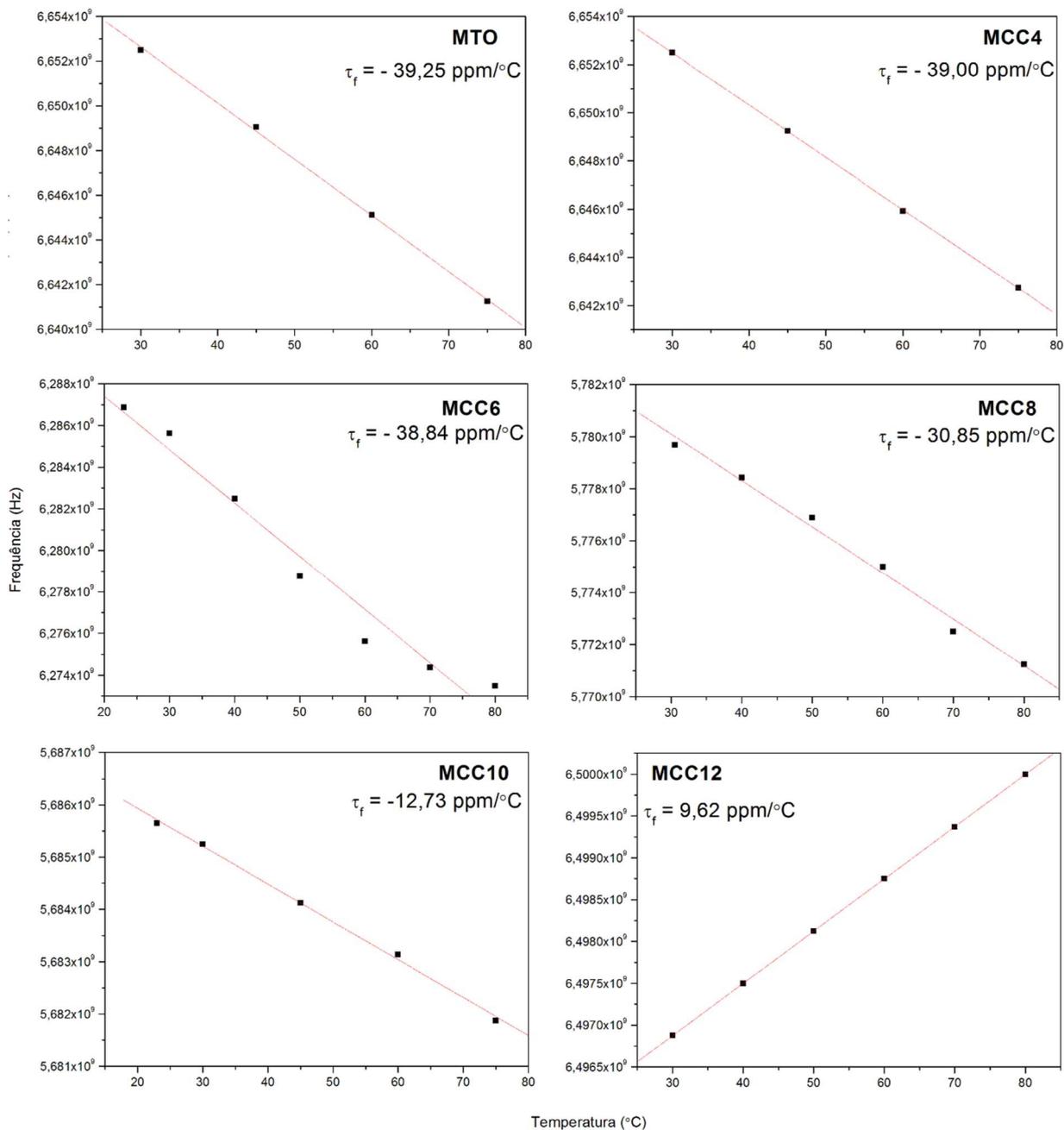
A Figura 57 mostra como varia o campo E_ϕ em $\phi = 0^\circ$ e $\phi = 90^\circ$ para as amostras. O padrão de radiação deste campo é formado por vetores paralelos ao plano de terra sobre o qual repousa as DRAs. A interferência da sonda é insignificante em relação aos suportes condutores sobre o plano de terra e o próprio plano de terra. Tal influência é analisada através do lóbulo inferior abaixo do plano de terra. Analisando a intensidade do campo E_ϕ em $\phi = 0^\circ$, pode-se dizer que o campo é constante com valor de 4 dB. Também o padrão de radiação é bem simétrico em relação ao plano vertical $\phi = 0^\circ$. No plano $\phi = 90^\circ$ o campo E_ϕ tem uma assimetria em todas as amostras com inclinação para esquerda. Com adição de CCTO o padrão de radiação vai se tornando simétrico.

Na Tabela 21 são exibidos o ganho (G), a diretividade (D), a eficiência de condução-dielétrica (e_{CD}) e a potência irradiada (P_{rad}) e de entrada (P_{in}) das amostras. Analisando os dados da Tabela, percebe-se que o maior ganho total foi de 4,03 para o compósito MCC12. Percebe-se que o incremento da fase CCTO provoca um aumento dos valores do ganho total. O conjunto de compósitos estudados apresentaram valores de eficiência de condução-dielétrica variando entre 99,78 a 99,89. Quando a perda aumenta com a adição de CCTO a diretividade aumenta.

O coeficiente de temperatura da frequência de ressonância (τ_f) é uma medida de fundamental importância para se projetar um circuito de micro-ondas, pois este mede a estabilidade térmica do material, que é um fator fundamental para uma antena. O valor do τ_f foi medido de acordo com o esquema representativo exposto na tabela 18. O comportamento de τ_f foi obtido da Figura 58. O valor idealizado para τ_f é zero, pois representará a estabilidade térmica tão necessária para sistemas de comunicação em micro-ondas. Portanto foi possível obter compósitos mais estáveis com a temperatura para a frequência de ressonância. O valores do coeficiente de temperatura da frequência de ressonância para os compósitos produzidos variaram entre -39,25 a 9,62 ppm/°C, ou seja, valores mais baixos se comparados aos valores das fases puras. O coeficiente de temperatura da frequência de ressonância do CCTO não foi possível encontrar devido às limitações do aparelho, mas estimar ser um valor positivo devido aos resultados obtidos com os compósitos. Portanto a fabricação de um novo material (compósito) a partir de valores cruzados de τ_f positivo e negativo mostra-se eficiente para aplicações futuras.

Observa-se através dos gráficos da Figura 58 que as amostras mudam o comportamento do coeficiente ressonante de temperatura devido a uma possível reação ocorrida com adição de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. A literatura relata que a fase MgTiO_3 tem coeficiente de temperatura da frequência de ressonância (τ_f) negativo. O coeficiente de temperatura da frequência de ressonância fase $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ não é relatado na literatura, porém com os resultado apresentado na Figura 58, temos a ideia que o τ_f do CCTO é positivo, justificando a mudança de negativo para positivo junto aos fatores relacionados à densificação.

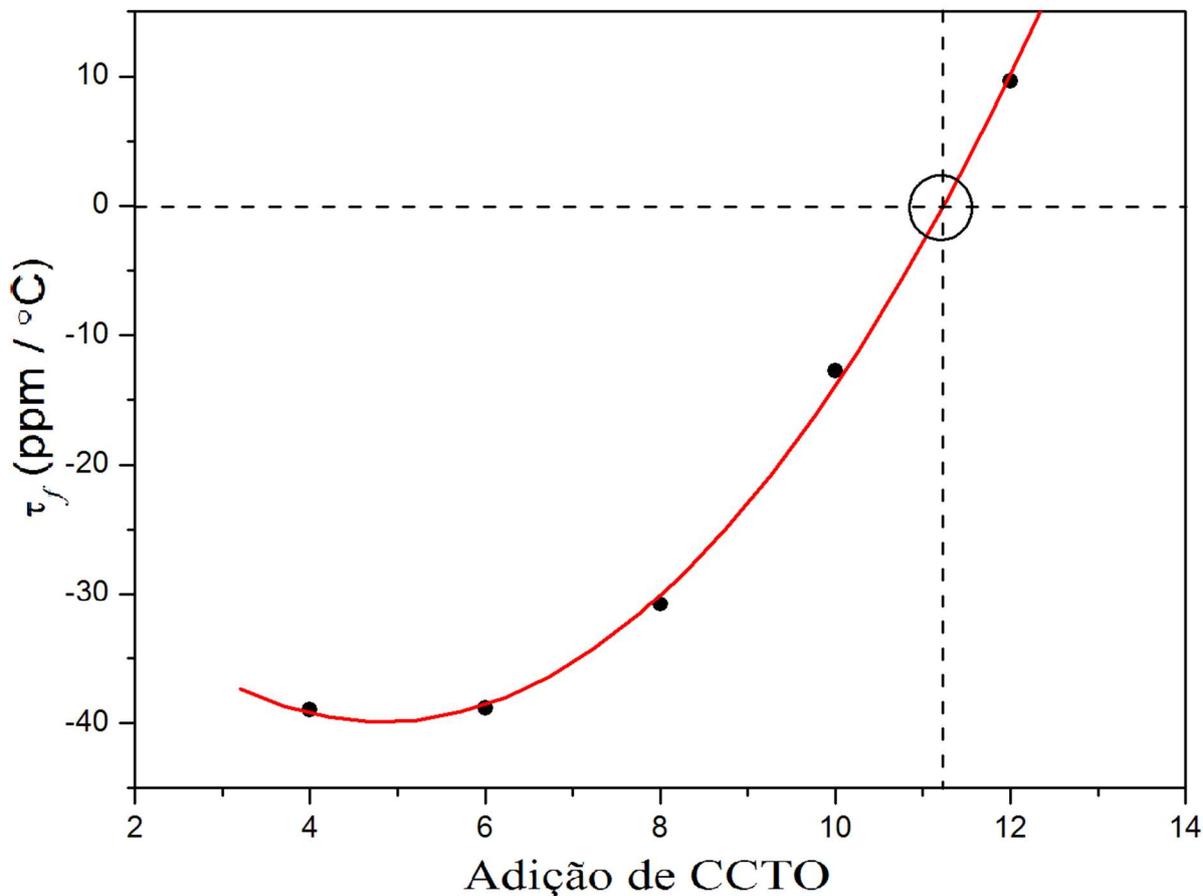
Figura 58 – Coeficiente de temperatura da frequência de ressonância (τ_f) para as amostras.



Fonte: Próprio Autor

Observando os valores dos τ_f representados na Figura 59, especula-se que uma adição que poderia fazer com que a amostra tivesse um valor de τ_f próximo de zero seria entre 11% e 12 % de massa de CCTO.

Figura 59 - Curva polinomial teórica do efeito da adição de CCTO em relação ao τ_f na matriz cerâmica MTO.



Fonte: Próprio Autor

4.6 Caracterização da Fase (BiNbO₄ – CuO)

Neste trabalho estudamos a segunda fase baseada em uma matriz cerâmica BiNbO₄ (BNO) com adição do óxido de cobre com um objetivo de analisar suas propriedades dielétricas, tais como: elevado valor da permissividade dielétrica, alto valor de fator de qualidade (Q_f) e baixo valor para coeficientes de temperatura de frequência de ressonância. No trabalho desenvolvido com o BNO, o objetivo maior é estudar as propriedades de uma matriz do material BiNbO₄ adicionado com óxido de cobre (CuO) e discutir a influência das concentrações deste fundente e do aglutinante PVA. Técnicas experimentais foram empregadas visando estudar as propriedades dielétricas das amostras produzidas. Podemos citar a difratometria de Raios-X (DRX) para identificação e análises de fases do material, Princípio de Arquimedes (Picnometria) para medir a densidade das amostras e um estudo baseado em Espectroscopia de

Impedância. As amostras foram investigadas com vistas à aplicação em circuitos eletrônicos operando na faixa de RF.

Para a preparação do BNO através da reação de estado sólido foram escolhidos os reagentes Bi_2O_3 (Vetec, 98%) e Nb_2O_5 (Aldrich, 99,9%) que foram estequiometricamente pesados. Quatro tipos diferentes de amostras cerâmicas, nomeadas por BNO, BNO3Cu, BNO5Cu, BNO10Cu foram preparadas conforme podemos observar na Tabela 22. A primeira da série é considerada a amostra padrão (BNO puro), a partir da qual as demais serão comparadas.

Tabela 22 – Nomenclatura das amostras preparadas.

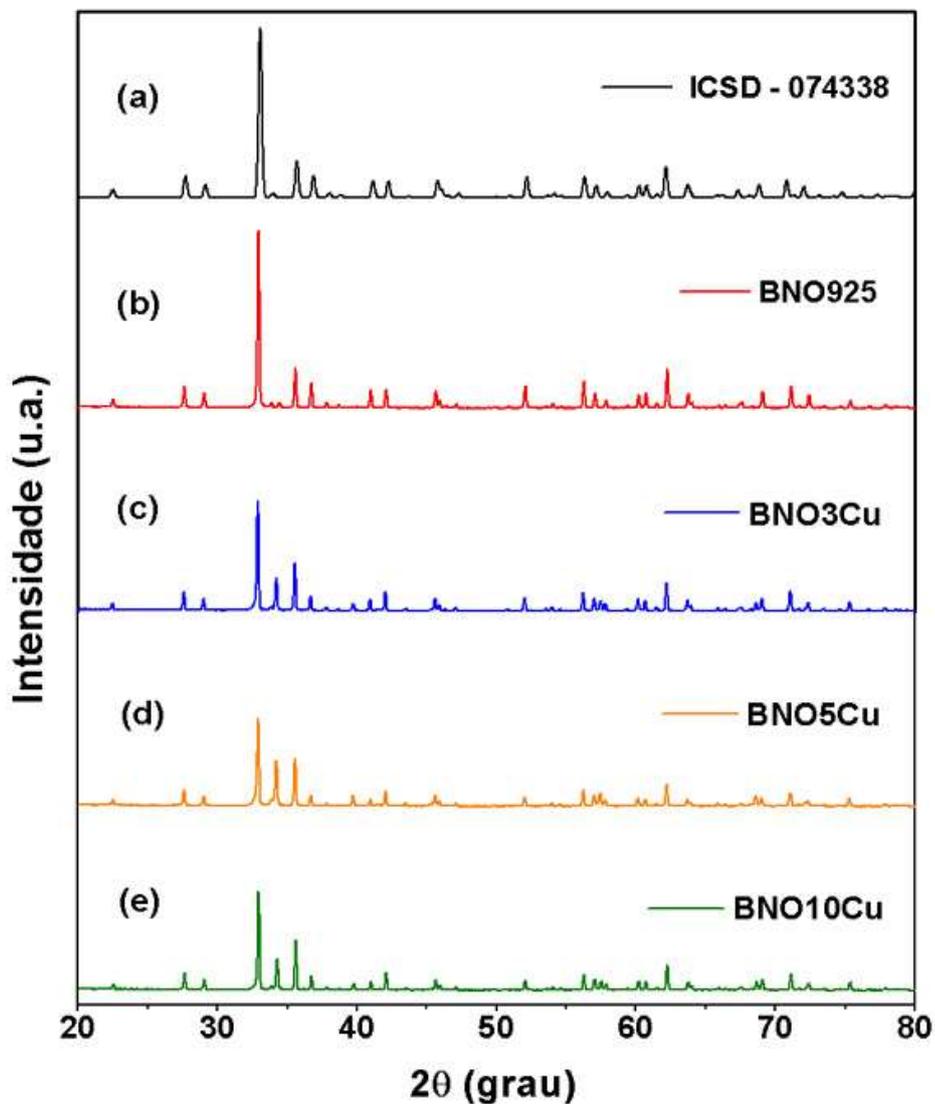
Amostra	Nomenclatura
BiNbO_4	BNO
$(\text{BiNbO}_4)_{0,97}(\text{CuO})_{0,03}$	BNO3Cu
$(\text{BiNbO}_4)_{0,95}(\text{CuO})_{0,05}$	BNO5Cu
$(\text{BiNbO}_4)_{0,90}(\text{CuO})_{0,10}$	BNO10Cu

Fonte: Próprio Autor

O Álcool Polivinílico (PVA) foi adicionado (cerca de 5% em massa) como ligante para promover plasticidade ao pó cerâmico, facilitando a sua compactação e posterior retirada do molde após o processo de prensagem uniaxial (147 MPa). A seguir, os resultados obtidos deste trabalho:

1) Análise dielétrica em RF

Figura 60 – Padrão de difração de Raio-X (DRX) das amostras.



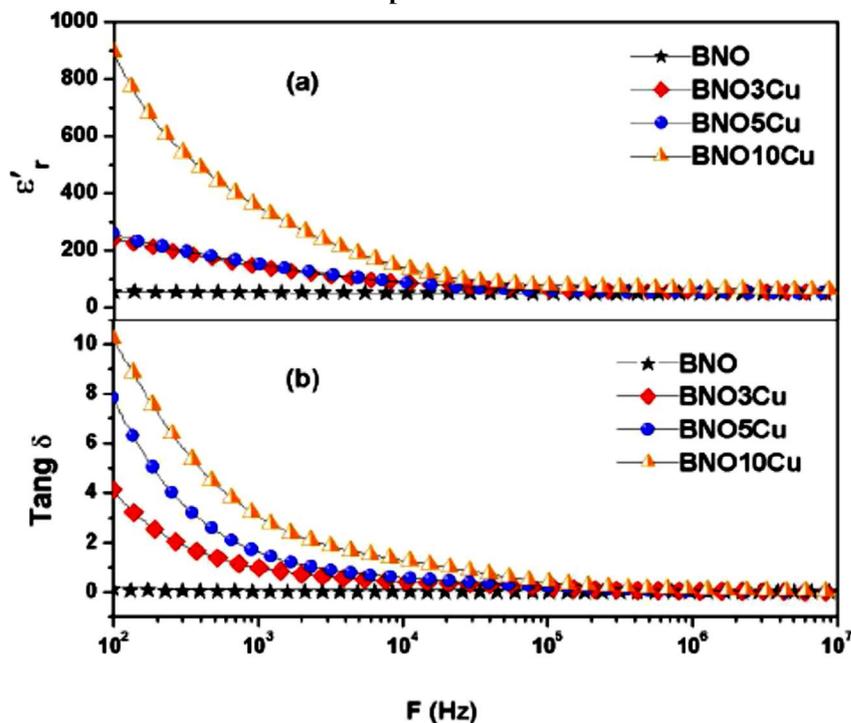
Fonte: Próprio Autor

Tabela 23 – Valores das densidades das amostras.

Amostra	Densidade Teórica (g/cm ³)	Densidade Experimental (g/cm ³)	Densidade Relativa (%)
BNO	7,51	6,43	85,56
BNO3Cu	7,87	7,00	89,00
BNO5Cu	7,65	6,97	91,05
BNO10Cu	7,35	6,85	93,25

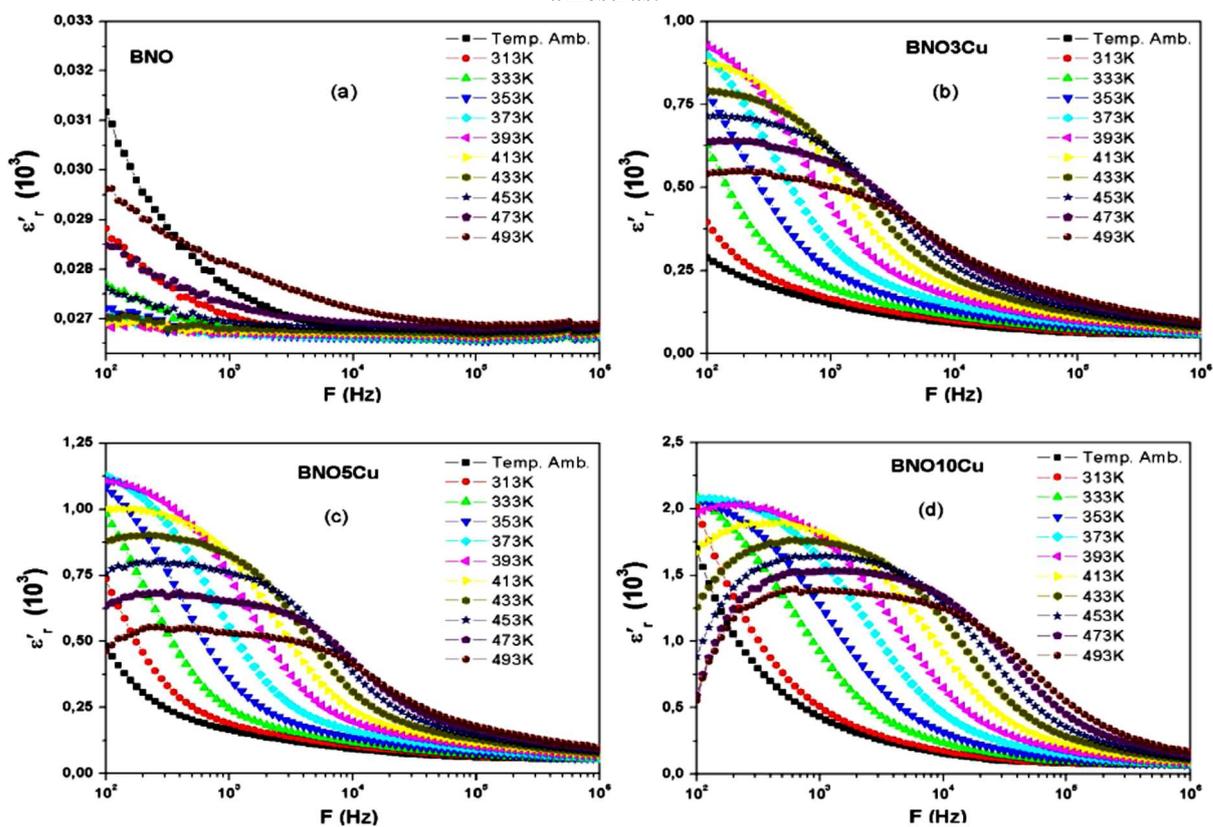
Fonte: Próprio Autor

Figura 61 – Análise de RF em temperatura ambiente para (a) permissividade dielétrica e (b) tangente de perdas.



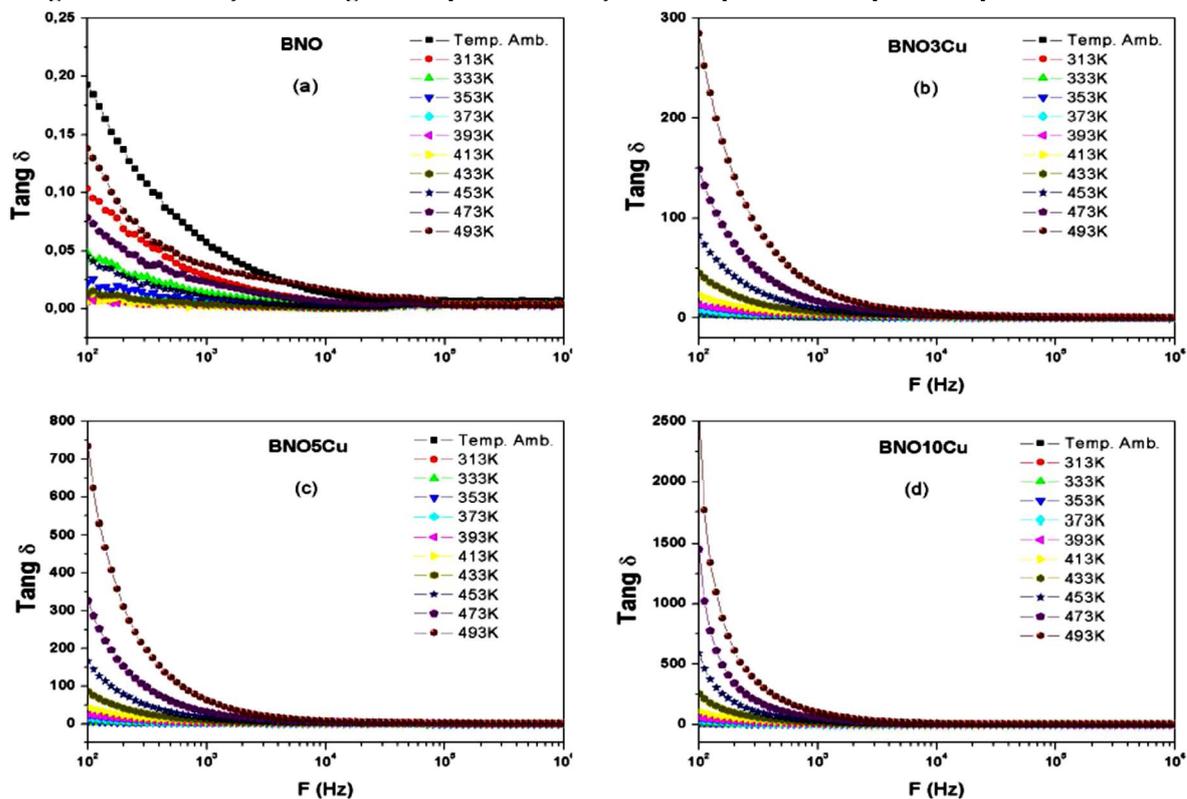
Fonte: Próprio Autor

Figura 62 – Variação da permissividade dielétrica em função da frequência e temperatura para as amostras.



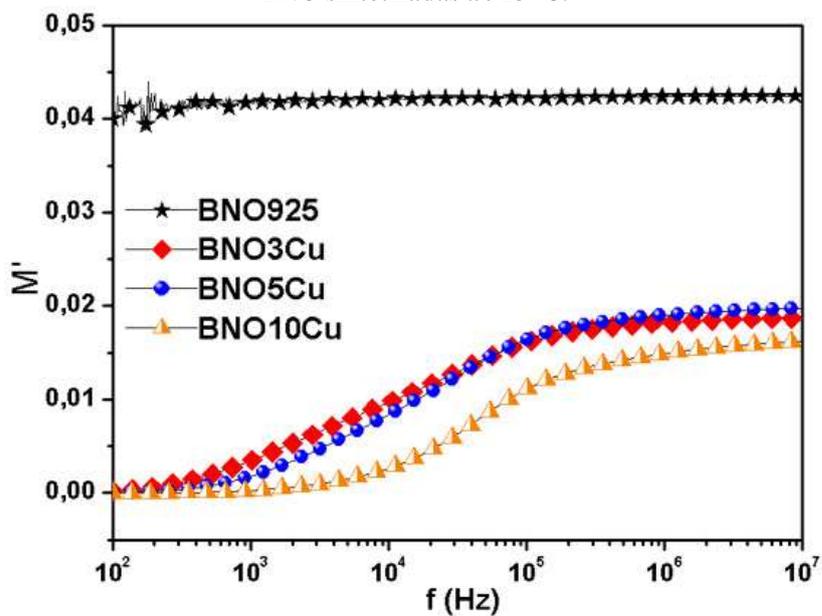
Fonte: Próprio Autor

Figura 63 – Variação da tangente de perda em função da frequência e temperatura para as amostras.



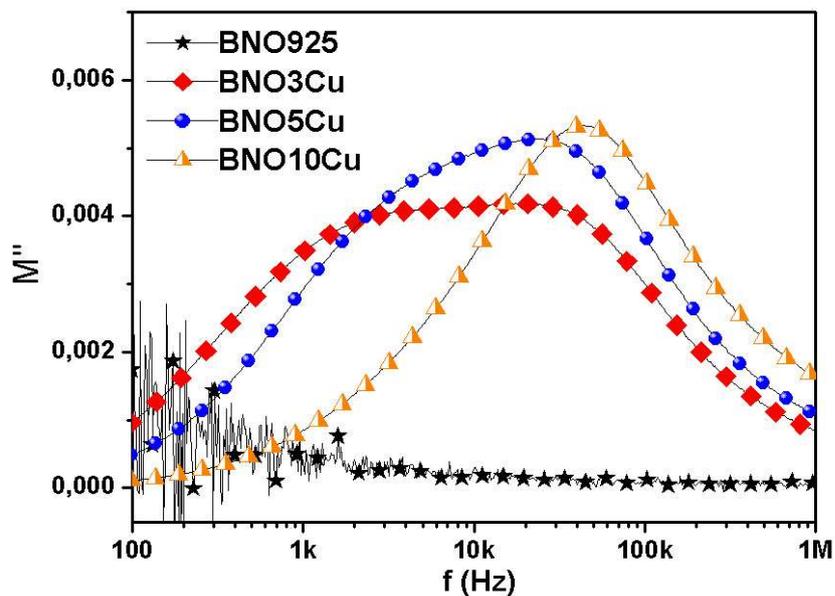
Fonte: Próprio Autor

Figura 64 – Parte real do Módulo em função da frequência em temperatura ambiente das amostras de BNO sintetizadas a 925 °C.



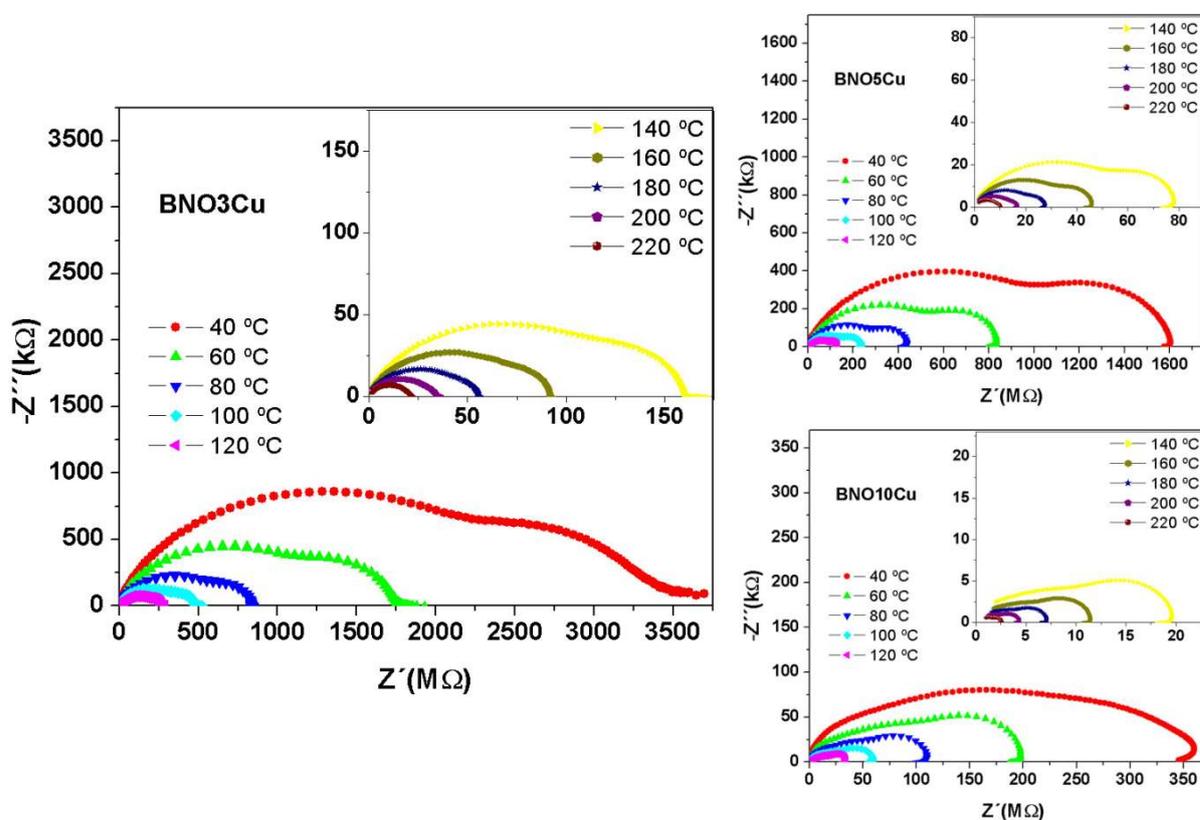
Fonte: Próprio Autor

Figura 65 – Parte imaginária do Módulo em função da frequência em temperatura ambiente das amostras de BNO sintetizadas a 925 °C.



Fonte: Próprio Autor

Figura 66 – Variação de Z'' vs. Z' em diferentes temperaturas para as amostras.



Fonte: Próprio Autor

2) Análise dielétrica em Micro-ondas

As amostras utilizadas para a análise dielétrica em frequências de micro-ondas, sob a técnica de Hakki e Coleman (1960), tiveram que obedecer, na suas fabricações, à proporção 2:1 em suas dimensões, ou seja, o diâmetro corresponde ao dobro da altura. Desta forma, foi possível a identificação do modo TE₀₁₁ para caracterização dielétrica das amostras cerâmicas das séries do BNO sinterizadas à 925 °C e 1025 °C. Segue a Tabela 24 com os resultados obtidos da amostra BNO com adição de CuO.

Tabela 24 - Valores das medidas em micro-ondas para as amostras.

Amostra	d/h	f_r (GHz)	ϵ_r'	$\tan\delta_e$	BW_{-3dB} (GHz)	Q_u	$Q_u \times f_r$ (GHz)
BNO925	2,021	6,074	15,357	7,22E-03	0,045	137,7	836,338
BNO3Cu	2,001	4,050	47,859	5,03E-03	0,021	193,3	782,813
BNO5Cu	1,901	3,900	48,295	6,12E-03	0,025	160,0	624,100
BNO10Cu	1,995	3,207	62,626	1,20E-02	0,039	82,78	265,458

Fonte: Próprio Autor

Estes resultados obtidos serviram para nortear o estudo principal dessa tese, fazendo mudar o foco para a matriz cerâmica MTO-CCTO. À partir dos compósitos formados, foram realizadas a análise microestrutural através do MEV, medidas em micro-ondas pela técnica de Hakki-Coleman (ou Método de Courtney) e avaliação do material compósito obtido com vistas à aplicação em antenas ressonadoras dielétricas (DRA).

5 CONCLUSÕES

A adição de CaCu₃Ti₄O₁₂ (CCTO) ao MgTiO₃ (MTO) levou a uma redução de temperatura de sinterização de 1350°C para 1200°C em relação à amostra pura MTO provocando mudanças na morfologia e no tamanho médio dos grãos para o sistema MTO+CCTO.

A caracterização por difração de raios-X (DRX) com a identificação e o refinamento de Rietveld dos padrões difratométricos confirmou a obtenção dos compósitos formados a partir das fases puras com estrutura cristalina cúbica para o CCTO e estrutura

crystalina romboédrica para o MTO, através da síntese de estado sólido com moagem mecânica de alta energia.

Com relação à densidade das amostras, verificamos que na medida em que aumentamos o percentual de adição de CCTO percebe-se uma maior densificação das amostras que foi comprovado a partir das medidas da densidade pelas picnometria (método de Arquimedes), pelo MEV e pela análise das características dielétricas (radiofrequência e Micro-ondas).

Ainda no estudo morfológico através da microscopia eletrônica de varredura, reafirmou-se a formação dos compósitos, visto que nenhuma morfologia estranha às fases puras MgTiO_3 e $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ apareceu nos compósitos. Além disso, as micrografias mostram que o tamanho dos grãos das amostras sofreu variação diminuindo a porosidade à medida que a fase CCTO foi aumentando.

Em dispositivos de radiofrequência as amostras apresentam valores elevados de permissividade dielétrica (5510,35 – 10,97) e pequenas perdas dielétricas ($1,8 \times 10^{-1}$ – $4,67 \times 10^{-3}$) em 1MHz, tornando-os passíveis de miniaturização. Nota-se também que, à medida que a frequência aumenta, temos a diminuição dos valores de permissividade dielétrica para as amostras, além de baixos valores de tangente de perdas dielétricas da ordem de 10^{-4} em 303 K. Além disso, as propriedades dielétricas em RF mostraram-se bem dependentes da temperatura.

Na simulação numérica dos gráficos de $-Z_{im}$ em função de Z_{re} confirmou-se o modelo teórico de Cole-Cole e Havriliak-Negami para os compósitos analisados. Observou-se que com o aumento da adição de CCTO, diminuem as energias de ativação de ambas as contribuições para as amostras com 4%, 6% e 8% de adição em massa de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. No entanto, já nas amostras MCC10 e CCTO observa-se que com o aumento da adição de CCTO, aumentam as energias de ativação. Somente na amostra MCC12 verificou que o contorno de grão passa a contribuir mais para a condução do que os chamados caminhos de fácil condução.

Todas as antenas irradiaram com perda de retorno inferior a -10 dB, com valores de permissividade dielétrica variando entre 11 e 21 e tangente de perda dielétrica variando em torno de 10^{-4} . Apresentaram ressonâncias na faixa de frequência de 5,4 a 6,1 GHz, ou seja, na banda C (4,0 a 8,0 GHz). A largura de banda dos compósitos variou de 6,6% a 5,2% com a adição da fase $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. O valores do coeficiente de temperatura da frequência de ressonância para os compósitos produzidos variaram entre -39,00 a 9,62 ppm/°C, ou seja, tornaram-se mais estáveis com a temperatura.

Após a caracterização de todos os resultados da presente tese, conclui-se, então, que os compósitos cerâmicos a base de MgTiO_3 e $\text{CaCu}_3\text{TiO}_4$ são potencialmente aplicáveis em dispositivos de RF por apresentarem grandes valores de permissividade e pequenas perdas dielétricas, passíveis de miniaturização, e possível uso como antenas ressoadoras dielétricas em micro-ondas.

Para as amostras BNO_3Cu , BNO_5Cu e BNO_{10}Cu , da mesma série, pode-se notar que a adição de CuO promoveu um melhor empacotamento dos grãos, apresentando grãos de diferentes tamanhos e diminuindo a porosidade. Pode-se concluir que as adições contribuíram com a densificação do BNO, e isto foi comprovado pelos índices da picnometria realizada.

As propriedades dielétricas das amostras mostraram-se dependentes da frequência e da adição. De um modo geral, as perdas dielétricas e a permissividade aumentam com o incremento percentual da adição nas amostras. A amostra BNO_{10}Cu apresentou os maiores valores de permissividade dielétrica (ϵ_r') em RF.

Na faixa de micro-ondas, as adições indicaram que com o incremento do CuO , houve um aumento nos valores da permissividade dielétrica, e suas tangentes de perda se conservaram na ordem de 10^{-3} para as adições do CuO . Pode-se concluir que na faixa de micro-ondas foram obtidos melhores valores de permissividade dielétrica e de tangente de perdas, quando comparados com os valores obtidos na faixa de radiofrequência.

6 PERSPECTIVAS

Tendo em vista o que foi desenvolvido e trabalhado nesta tese e tendo em mente ideias de resultados que podem ser somados aos obtidos no presente trabalho, serão realizados estudos adicionais sobre os materiais desenvolvidos até aqui, a fim de resolver alguns pontos que ficaram pendentes até o momento. Podemos analisar alguns pontos, tais como: o emprego de novas metodologias para obtenção de novos materiais cerâmicos; emprego de outras técnicas de caracterização de materiais como Infravermelho e Raman; minimizar a porosidade do material; comparar o desempenho dos compósitos produzidos através de outros métodos de excitação como microfita, guia de onda e etc.

Além disso, outras modificações poderão ser realizadas sobre a cerâmica estudada a fim de buscar melhorias em suas características, realizando o estudo de simulação com o programa HFSS[®] para outras adições de CCTO.

7 PUBLICAÇÕES

Artigos em periódicos internacionais

1-Copper concentration effect in the dielectric properties of BiNbO₄ for RF applications

A.J.M. Sales, **P.W.S. Oliveira**, J.S. Almeida, M.M. Costa, H.O. Rodrigues, A.S.B. Sombra

Journal of Alloys and Compounds 542 (2012) 264–270

doi: 10.1016/j.jallcom.2012.07.025

2-Experimental and numerical investigation of the microwave dielectric properties of the MgTiO₃ ceramic matrix added with CaCu₃Ti₄O₁₂; **P.W.S. Oliveira**, G.F.M. Pires Junior, A.J.M. Sales, H.O. Rodrigues and A.S.B. Sombra.

Submetido ao Microwave and Optical Technology Letters em 2015

Trabalho apresentado em congressos e encontros

OLIVEIRA, P.W. S.;PIRES JÚNIOR, G. F. M.; SALES, A. J. M.; RODRIGUES, H. O.; SALES, J. C.; SOMBRA, A. S. B. Estudo estrutural e dielétrico da matriz cerâmica SrTiO₃ dopada com 0,3 de V₂O₅. Aplicação em Componentes Eletrônicos. 58 Congresso Brasileiro de Cerâmica, Bento Gonçalves, Rio Grande do sul. 2014

REFERÊNCIAS

- ABDULLAH, M. H.; YUSOFF, A. N. Complex impedance and dielectric properties of an Mg-Zn ferrite, **J. Alloys Compd.** 233, 129-135, 1996.
- ALMEIDA, J.S, Estudo dos efeitos da adição de chumbo e bismuto nas propriedades dielétricas da matriz cerâmica BiNbO₄ e suas aplicações em radiofrequência e antenas. **Tese de Doutorado**. Departamento de Engenharia de Teleinformática. Universidade Federal do Ceará, 2011.
- ALMEIDA, J. S.; FERNANDES, T. S. M.; SALES, A. J. M.; SILVA, M. A. S.; PIRES JÚNIOR, G. F. M.; RODRIGUES, H. O.; SOMBRA, A. S. B. Study of the structural and dielectric properties of Bi₂O₃ and PbO addition on BiNbO₄ ceramic matrix for RF applications, **J. Mater Sci: Mater Electron**, DOI 10.1007/s10854-010-0247-z, 2010.
- AURIVELLIUS, B. X-ray investigations on BiNbO₄, BiTaO₄ and BiSbO₄, **Ark. Kemi**, v. 3, p. 153, 1951
- BALANIS, C. A. **Antenna theory: analysis and design**. 2nded., New York: John Wiley & Sons, INC., 1997.
- BALANIS, C. A, **Teoria de Antenas - Análise e Síntese**, vol.1 e vol.2, 3a. ed. LTC, 2009.
- BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R. **Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications**. 2^a Ed., United States of America: A Wiley-Interscience Publication, 2005.
- BHALLA, A. S., GUO, R. and ROY, R.. "The perovskite structure—a review of its role in ceramic science and technology." **Material Research Innovations** 4.1. 2000.
- BOCHU, B. *et al.* Synthèse et caractérisation d'une série de titanates pérowskites isotypes de [cacu₃](mn₄) o 12. **Journal of Solid State Chemistry, Elsevier**, v. 29, n. 2, p. 291–298, 1979.
- BÖTTCHER, C. J. F.; BORDEWIJK, P. **Theory of Electric Polarization**. vol. II, Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Company, 1978.
- BRIZÉ, V. *et al.* Grain size effects on the dielectric constant of cacu₃ti₄o₁₂ ceramics. **Materials Science and Engineering: B, Elsevier**, v. 129, n. 1, p. 135–138, 2006.
- CALLISTER, J. H. D. **Materials Science and Engineering: An introduction**. 5th edition [S.l.]: Wiley, 2001.
- CHEN, J.-Y.; HUANG, C.-L. A new low-loss microwave dielectric using (ca_{0.8}sr_{0.2}) tio₃-doped mgtio₃ ceramics. **Materials Letters, Elsevier**, v. 64, n. 23, p. 2585–2588, 2010.
- COLE, K. S.; Cole, R. H. Dispersion and absorption in dielectrics. I. Alternating current characteristics, **J. Chem. Phys.**, 9, 341-351, 1941.

COSTA, R. C. S. Desenvolvimento de uma Atena ressoadora dielétrica para aplicações em bluetooth. **Dissertação de Mestrado**. Programa de Pós-graduação em Engenharia de Teleinformática. Universidade Federal do Ceará, 2007.

COURTNEY, W. E. Analysis and Evaluation of a Method of Measuring the Complex Permittivity and Permeability of Microwave Insulators, **IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques**, 1970.

DAVIDSON, D. W.; COLE, R. H. Dielectric relaxation in glycerol, propylene glycol and n-Propano. **J. Chem. Phys.**, 12, 1484-1490, 1951.

DEBYE, P. **Polar Molecules**, New York: Chemical Catalog Company, 1929

FANG, L.; SHEN, M. Deposition and dielectric properties of $\text{Ca}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ thin films on $\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ substrates using pulsed-laser deposition. **Thin Solid Films, Elsevier**, v. 440, n. 1, p. 60–65, 2003.

FARADAY, M. **Phil. Trans.** 128, 1838.

FECHINE, P. B. A. Estudo das propriedades estruturais e elétricas das granadas ferrimagnéticas $\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x}$ e suas aplicações em componentes de micro-ondas. **Tese de Doutorado**. Programa de Pós-graduação em Química Inorgânica. Universidade Federal do Ceará. 2008.

GUSSO, C. Preparação, caracterização e propriedades elétricas do eletrólito sólido $\text{BaCe}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{2,9}$, **Dissertação de Mestrado** - Universidade Federal do Paraná, 2008.

H. CHEN et al, Progress in electrical energy storage system: a critical review, **Prog. Nat. Sci.**, 19, 2009, 291-312.

HAVRILIAK, S.; NEGAMI, S. A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers. **Polymer**, 161, 1967.

HUANG, C.-L.; SHEN, C.-H.; PAN, C.-L. Characterization and dielectric behavior of V^{2+} or V^{5+} -doped MgTiO_3 - CaTiO_3 ceramic system at microwave frequency. **Materials Science and Engineering: B, Elsevier**, v. 145, n. 1, p. 91–96, 2007

JANTUNEN, H. *et al.* Compositions of MgTiO_3 - CaTiO_3 ceramic with two borosilicate glasses for Itcc technology. **Journal of the European Ceramic Society, Elsevier**, v. 20, n. 14, p. 2331–2336, 2000.

JAMNIK, J.; MAIER, J. **Phys. Chem. Chem. Phys.** 3,1668, 2001.

K. ASAMI, Characterization of heterogeneous systems by dielectric spectroscopy, **Prog. Polym. Sci.**, 27, 2002, 1617-1659.

K. MAEX *et al.*, Low dielectric constant materials for microelectronics, **J. Appl. Phys.**, 93, 2003, 8793-8841

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

KAO, K.C, Dielectric Phenomena in Solids, **Elsevier Academic Press**, 2004.

KINGERY, W. *et al.* Introduction to ceramics. **Journal of The Electrochemical Society, The Electrochemical Society**, v. 124, n. 3, p. 152C–152C, 1977.

LI, M. *et al.* Humidity sensitive properties of pure and mg-doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. **Sensors and Actuators B: Chemical, Elsevier**, v. 147, n. 2, p. 447–452, 2010.

LIU, X. M., FU, S. Y., HUANG, C. J., **Materials Science and Engineering B**, 121, 225-260 2005.

LONG, S. A.; MCALLISTER, M. W.; SHEN, L. C. The Resonant Cylindrical Dielectric Cavity Antenna. **IEEE Transactions on Antennas and Propagation**, vol. 31, p. 406-412, 1983.

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

LUNKENHEIMER, P. *et al.* Origin of apparent colossal dielectric constants. **Physical Review B, APS**, v. 66, n. 5, p. 052105, 2002.

MARTINS, J. L. G. M. Análise de Antenas utilizando Substrato Cerâmico, ZPT, produzido por Síntese Auto Propagante para Aplicações em Sistemas de Micro-Ondas. **Tese de Doutorado - Universidade Federal do Rio Grande do Norte**, 2013.

MCCRUM, N. G.; READ, B. E.; WILLIAMS, G. **Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids**, New York: Wiley, 1967

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. **Electroceramics: materials, properties, applications**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2003.

NENASHEVA, E.; KARTENKO, N. High dielectric constant microwave ceramics. **Journal of the European Ceramic Society, Elsevier**, v. 21, n. 15, p. 2697–2701, 2001.

OHRING, M. **Engineering Materials Science**, Academic Press, Londres, 1992. 827 p

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

POZAR, D. M., **Microwave Engineering**, 2nd ed., New York: John Wiley & Sons, INC., 1998.

PIRES JÚNIOR, G. F. M. Estudo das propriedades dielétricas e magnéticas da hexaferrita $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ (Co_2Y) adicionadas com PbO e Bi_2O_3 para aplicação em dispositivos de RF e micro-ondas. **Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Ceará**, 2010.

PIRES JÚNIOR, G. F. M. Estudo das propriedades estruturais, dielétricas e magnéticas do composto cerâmico $(\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22})_x(\text{CaTiO}_3)_{1-x}$ e sua aplicação em dispositivos de Radiofrequência e micro-ondas. **Tese de Doutorado** - Universidade Federal do Ceará, 2014.

R. WASER *et al*, Polar oxides: properties, characterization and imaging, **Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA**, Weinheim, 2005, ISBN: 3-527- 40532-1, 11-38.

RAMÍREZ, M. et al. Non-ohmic and dielectric properties of a $\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ polycrystalline system. **Applied physics letters**, **American Institute of Physics (AIP)**, p. 3, 2006.

RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, **J. Appl. Cryst.** 2, 65-71, 1969.

RODRIGUES, H. O. Estudo das propriedades estruturais e elétricas da matriz cerâmica BiFeO_3 (BFO) com aditivos Bi_2O_3 e PbO para aplicações em dispositivos eletrônicos, **Dissertação de Mestrado**. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Teleinformática. Universidade Federal do Ceará (UFC), 2010.

SALES, A. J. M. Estudo das propriedades estruturais e elétricas da matriz cerâmica BiFeO_3 (BFO) com aditivos Bi_2O_3 e PbO para aplicação em dispositivos eletrônicos. **Dissertação de Mestrado** - Universidade Federal do Ceará, 2011.

SEBASTIAN, M. T, **Dielectric Materials for Wireless Communication**, San Diego – USA, Elsevier, 2008.

SOUZA, D. G. Síntese e caracterização das matrizes cerâmicas TiFeNbO_6 com adição de Bi_2O_3 e análise de possíveis aplicações em micro-ondas e radiofrequência. **Tese de Doutorado** - Universidade Federal do Ceará, 2014.

SUBRAMANIAN, M. et al. High dielectric constant in $\{\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}\}$ and $\{\text{ACu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}\}$ phases. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 151, n. 2, p. 323 – 325, 2000. ISSN 0022-4596. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022459600987036>.

TERUYA, M. Y. Espectroscopia de impedância em soluções iônicas e misturas de etanol / água. **Tese de Doutorado**. Programa de Pós-graduação em Ciências e Tecnologia dos materiais (POSMAT). Universidade Estadual Paulista, 2008.

XIAOBING SHAN. High Dielectric Constant 0-3 Ceramic-Polymer Composites. **Dissertação de Mestrado** - Auburn University, 2009.

YOON, D.-H.; ZHANG, J.; LEE, B. I. Dielectric constant and mixing model of batio 3 composite thick films. **Materials Research Bulletin**, Elsevier, v. 38, n. 5, p. 765–772, 2003.

YUAN, J. *et al*. Dielectric and varistor behavior of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ - MgTiO_3 composite ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, Wiley Online Library, v. 94, n. 7, p. 1966–1969, 2011.

ZHANG, S. *et al*. Preparation, microstructure and microwave dielectric properties of $\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_4$ ($x= 0.40$ – 0.60) ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, Elsevier, v. 21, n. 16, p. 2931–2936, 2001.