



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

**HERBERT DE OLIVEIRA RODRIGUES**

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, DIELÉTRICAS E MAGNÉTICAS  
DO COMPÓSITO CERÂMICO  $(\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19})_x - (\text{BiFeO}_3)_{1-x}$  E SUA APLICAÇÃO EM  
DISPOSITIVOS DE RADIOFREQUÊNCIA E MICROONDAS**

**FORTALEZA**

**2014**

**HERBERT DE OLIVEIRA RODRIGUES**

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, DIELÉTRICAS E MAGNÉTICAS  
DO COMPÓSITO CERÂMICO  $(\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19})_x - (\text{BiFeO}_3)_{1-x}$  E SUA APLICAÇÃO EM  
DISPOSITIVOS DE RADIOFREQUÊNCIA E MICROONDAS**

**Tese apresentada à Coordenação do  
Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia de Teleinformática, da  
Universidade Federal do Ceará, como parte  
dos requisitos para obtenção do título de  
Doutor em Engenharia de Teleinformática.  
Área de concentração: Eletromagnetismo  
Aplicado.**

**Orientador: Prof. Dr. Antônio Sérgio  
Bezerra Sombra.**

**FORTALEZA**

**2014**

HERBERT DE OLIVEIRA RODRIGUES

ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, DIELÉTRICAS E  
MAGNÉTICAS DO COMPOSITO CERÂMICO  $(\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19})_x - (\text{BiFeO}_3)_{1-x}$   
E SUA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS DE RADIOFREQUÊNCIA E  
MICROONDAS

Tese submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Teleinformática, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia de Teleinformática, Área de concentração: Eletromagnetismo Aplicado.

Aprovada em 10/11/2014.

BANCA EXAMINADORA



---

Prof. Dr. Antonio Sergio Bezerra Sombra (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará – UFC



---

Prof. Dr. João César Moura Mota (PPGETI/UFC)  
Universidade Federal do Ceará – UFC



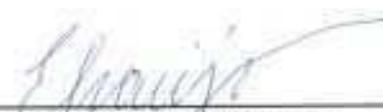
---

Prof. Dr. Hilma Helena Macedo de Vasconcelos  
Universidade Federal do Ceará – UFC



---

Prof. Dr. Cláudio Lenz César  
Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ



---

Prof. Dr. Eudes Borges de Araújo  
Universidade Estadual Paulista - UNESP

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

- 
- R613e Rodrigues, Herbert de Oliveira.  
Estudo das propriedades estruturais, dielétricas e magnéticas do compósito cerâmico  $(\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19})_x$   
–  $(\text{BiFeO}_3)_{1-x}$  e sua aplicação em dispositivos de radiofrequência e microondas/ Herbert de Oliveira  
Rodrigues. – 2014.  
169 f. : il. color. , enc. ; 30 cm.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-  
Graduação em Engenharia de Teleinformática, Fortaleza, 2014.  
Área de concentração: Eletromagnetismo Aplicado.  
Orientação: Prof. Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra.
1. Teleinformática. 2. Antenas. 3. Eletromagnetismo. 4. Sistemas de comunicação sem fio. I.  
Título.

*Aos meus pais, Armando e Maria das Graças. A  
minha esposa, Ivonete. Aos meus filhos, João  
Lucas e Lívia. Aos meus irmãos e a todos os  
familiares e amigos que me apoiam.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pela vida e pelo desejo de conhecer.

Ao Prof. Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra, meu Orientador, pelo acompanhamento incansável durante a realização deste trabalho, pelo exemplo profissional e por sua dedicação acadêmica que inspira a muitos.

Ao Departamento de Engenharia de Teleinformática por ter proporcionado excelentes condições para o desenvolvimento deste trabalho, em especial ao Prof. Dr. André Lima Férrer de Almeida, Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Teleinformática.

Ao Prof. Dr. João César Moura Mota (PPGETI/UFC), à Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Hilma Helena Macedo de Vasconcelos (PPGETI/UFC), ao Prof. Dr. Cláudio Lenz César (UFRJ) e ao Prof. Dr. Eudes Borges de Araújo (UNESP) pelas respectivas participações na banca examinadora.

Ao Prof. Dr. José Marcos Sasaki e sua equipe do Laboratório de Raios-X, da Universidade Federal do Ceará, pelas medidas de Difractometria de Raios-X (DRX).

Ao Dr. Júlio Goés (UFC) e à Central Analítica da UFC, pelas medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Ao Prof. Dr. Juliano Casagrande Denardin, da Universidad de Santiago de Chile, pelas medidas de histerese magnética.

A Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Benilde F. O. Costa, do Departamento de Física da Universidade de Coimbra, pelas medidas de espectroscopia Mössbauer.

A todos os colegas do Laboratório de Telecomunicações e Ciência e Engenharia de Materiais, da Universidade Federal do Ceará (LOCEM/UFC) pelas ideias compartilhadas durante o Curso e pelo suporte na realização de algumas medidas e simulações em microondas.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão parcial de uma Bolsa de Doutorado.

"A mente que se abre a uma nova ideia jamais  
voltará ao seu tamanho original."

(Albert Einstein)

## RESUMO

A demanda por materiais cerâmicos compósitos para o desenvolvimento dos sistemas de telecomunicações tem sido um forte motivador para a pesquisa acadêmica. Tecnologias já existentes podem ser aprimoradas a partir destas pesquisas, sendo posteriormente absorvidas pela indústria e pelo mercado consumidor. As cerâmicas magnéticas e dielétricas têm sido empregadas em diversos dispositivos eletrônicos, devido à possibilidade de serem projetadas atendendo a determinadas características físicas e pelo seu baixo custo de produção. Este trabalho consiste no desenvolvimento e caracterização de um compósito cerâmico tendo como base a perovskita  $\text{BiFeO}_3$  (BFO) e a hexaferrita de bário  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  (BaM). O primeiro material é conhecido por suas propriedades multiferróicas, enquanto o segundo é uma hexaferrita tipo-M largamente utilizada em diversas aplicações. O material compósito  $[(\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19})_x - (\text{BiFeO}_3)_{1-x}]$  foi produzido a partir de reação de estado sólido com a utilização de moagem mecânica de alta energia e tratamento térmico. No processo de síntese, foram consideradas algumas porcentagens em mol das matrizes BFO e BaM. A caracterização estrutural foi realizada por meio de Difração de Raios-X com Refinamento de Rietveld. Foram realizados experimentos para avaliação do comportamento magnético e dielétrico das amostras, na faixa de Radiofrequência e Microondas, bem como simulação das antenas ressoadoras cilíndricas em *software* HFSS<sup>®</sup>. Foram realizados estudos do coeficiente de variação da capacitância com a temperatura (TCC) e medidas do coeficiente de variação da frequência de ressonância em microondas com a temperatura ( $\tau_f$ ). A composição com  $x \sim 0,45$  apresentou a melhor estabilidade térmica ( $\tau_f \sim 0$ ). O compósito investigado tem potencial para aplicação em sistemas de comunicação sem fio.

Palavras-chave: compósitos cerâmicos;  $\text{BiFeO}_3$ ;  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ; propriedades elétricas; propriedades magnéticas, antenas.

## ABSTRACT

The demand for ceramic composite materials for the development of telecommunications systems has been a strong motivator for academic research. Existing technologies can be improved from these researches, and subsequently absorbed by industry and the consumer market. The magnetic and dielectric ceramics have been used in many electronic devices due to the possibility of being designed taking into account certain physical characteristics and its low production cost. The aim of this work consists on the development and characterization of a ceramic composite based on the  $\text{BiFeO}_3$  (BFO) perovskite and on the  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  barium hexaferrite (BaM). The first one is known for its multiferroics properties, while the second is a M-type hexaferrite widely used in various applications. The composite material  $[(\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19})_x - (\text{BiFeO}_3)_{1-x}]$  was produced by the solid state reaction with the use of high-energy mechanical milling and heat treatment. In the synthesis process, it was considered some mole percentages of BFO and BaM. Structural characterization was performed by X-ray Diffraction and Rietveld refinement. Experiments to evaluate the magnetic and dielectric behavior of the samples in the range of Radio Frequency and Microwave as well as simulations of resonators cylindrical antennas by HFSS<sup>®</sup> software were performed. Studies of the temperature coefficient of capacitance (TCC) and temperature coefficient of resonant frequency ( $\tau_f$ ) were realized. The composition with  $x \sim 0.45$  showed the best thermal stability ( $\tau_f \sim 0$ ). The composite material has potential for application in wireless communication systems.

Keywords: ceramic composites;  $\text{BiFeO}_3$ ;  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ; electrical properties; magnetic properties, antennas.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Representação pictórica das interações em um material multiferróico.....	7
Figura 2.2 - Estrutura da perovskita BiFeO <sub>3</sub> (Grupo espacial: $R3c$ ).....	9
Figura 2.3 - Representação esquemática da célula unitária da hexaferrita de bário BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> .	14
Figura 2.4 - Seção transversal da estrutura magnetoplumbita tipo M, com eixo $c$ vertical.....	15
Figura 2.5 - Estrutura de blocos RSR*S* da hexaferrita de bário BaM. ....	16
Figura 3.1 - Diagrama vetorial da permeabilidade relativa complexa. ....	20
Figura 3.2 - Ciclo de histerese para um material magnético.....	24
Figura 3.3 - Processo de magnetização nas regiões I, II, III e IV da curva de histerese. ....	25
Figura 3.4 - Ciclos de histerese - distinção entre material magnético “duro” e “mole”. ....	26
Figura 3.5 - Dipolo sob influência de um campo elétrico aplicado $E_a$ . ....	27
Figura 3.6 - Componentes da corrente $I$ .....	30
Figura 3.7 - Modelo de um capacitor real.....	30
Figura 3.8 - Tensão senoidal aplicada a um capacitor. ....	31
Figura 3.9 - Relação entre corrente e tensão em um capacitor ideal .....	32
Figura 3.10 - Relação entre corrente e tensão em um capacitor real .....	33
Figura 3.11 - Diferentes tipos de polarização em um dielétrico. ....	36
Figura 3.12 - Campo elétrico uniforme $E$ produzido entre as placas de um capacitor de placas paralelas .....	36
Figura 3.13 - Desenvolvimento da polarização por um processo lento de difusão. ....	38
Figura 3.14 - Circuito RC em paralelo.....	41
Figura 3.15 - Resposta em frequência ( $\epsilon_r'$ versus $\epsilon_r$ ). ....	41
Figura 3.16 - Exemplo de gráfico de impedância ( $-Z''$ versus $Z'$ ).....	42
Figura 3.17 - (a) $\epsilon_r'$ e (b) $\tan \delta$ em função de $\omega$ considerando efeitos de condutividade DC .....	42
Figura 3.18 - Efeito da condutividade DC nas curvas de $\epsilon_r'$ (imaginária) versus $\epsilon_r$ (real):.....	43
Figura 3.19 - Circuito equivalente Thévenin do gerador, da linha de transmissão e da antena .	45
Figura 3.20 - Circuito equivalente Thévenin da antena transmissora.....	46
Figura 3.21 - Circuito equivalente Norton da antena transmissora. ....	48
Figura 3.22 - Antena operando no modo de recepção. ....	48
Figura 3.23 - Circuito equivalente Thévenin no modo de recepção. ....	49
Figura 3.24 - Circuito equivalente Norton, modo de recepção.....	50
Figura 3.25 - Larguras de feixe e lóbulos de um diagrama de radiação. ....	54

Figura 3.26 - Gráfico bidimensional de um diagrama de radiação.....	55
Figura 3.27 - Diagrama de radiação do modo $TM_{01}$ sobre um plano de terra infinito .....	59
Figura 3.28 - Diagrama de radiação do modo $HEM_{11}$ sobre um plano de terra infinito .....	59
Figura 3.29 - DRA cilíndrico com plano de terra em $z = 0$ .....	60
Figura 4.1 - Fluxograma do procedimento experimental empregado.....	68
Figura 4.2 - (a) Configuração da antena sobre o plano de terra; (b) Vista de perfil.....	77
Figura 5.1 - Padrões de difração: (a) BFO calcinado, (b) ICSD 15299 e (c) ICSD 41937. ....	81
Figura 5.2 - Padrões de difração: (a) BaM calcinado, (b) ICSD 201654.....	82
Figura 5.3 - Padrão difratométrico do BFO obtido via refinamento de Rietveld. ....	84
Figura 5.4 - Padrão difratométrico do BaM obtido via refinamento de Rietveld.....	85
Figura 5.5 - Difratogramas dos compósitos: (a) BFO; (b) BaM20; (c) BaM40; (d) BaM50; (e) BaM60; (f) BaM80; (g) BaM. ....	87
Figura 5.6 - Micrografia da amostra BFO (resolução: 10 $\mu\text{m}$ ).....	88
Figura 5.7 - Micrografia da amostra BaM20 (resolução: 10 $\mu\text{m}$ ).....	89
Figura 5.8 - Micrografia da amostra BaM40 (resolução: 10 $\mu\text{m}$ ).....	89
Figura 5.9 - Micrografia da amostra BaM50 (resolução: 10 $\mu\text{m}$ ).....	90
Figura 5.10 - Micrografia da amostra BaM60 (resolução: 10 $\mu\text{m}$ ).....	90
Figura 5.11 - Micrografia da amostra BaM80 (resolução: 10 $\mu\text{m}$ ).....	91
Figura 5.12 - Micrografia da amostra BaM (resolução: 10 $\mu\text{m}$ ).....	91
Figura 5.13 - Espectro Mössbauer da amostra BFO.....	92
Figura 5.14 - Laços de histerese magnética: (a) BFO; (b) BaM.....	93
Figura 5.15 - Laços de histerese para os compósitos: (a) BaM20; (b) BaM40; (c) BaM50; (d) BaM60; (e) BaM80.....	94
Figura 5.16 - Laços de histerese de todas as amostras estudadas.....	95
Figura 5.17 - $Z'(f)$ com variação de temperatura para as amostras: (a) BFO; (b) BaM.....	97
Figura 5.18 - $Z'(f)$ com variação de temperatura para as amostras:.....	97
Figura 5.19 - $-Z''(f)$ para amostra BFO: (a) variando de 303K a 433K; (b) variando de 453K a 573K .....	99
Figura 5.20 - $-Z''(f)$ para amostra BaM20: (a) variando de 303K a 433K; (b) variando de 453K a 573K.....	99
Figura 5.21 - $-Z''(f)$ para amostra BaM40: (a) variando de 303K a 433K; (b) variando de 453K a 573K.....	100

Figura 5.22 - $-Z''(f)$ para amostra BaM50: (a) variando de 303K a 433K; (b) variando de 453K a 573K.....	100
Figura 5.23 - $-Z''(f)$ para amostra BaM60: (a) variando de 303K a 433K; (b) variando de 453K a 573K.....	101
Figura 5.24 - $-Z''(f)$ para amostra BaM80: (a) variando de 303K a 433K; (b) variando de 453K a 573K.....	101
Figura 5.25 - $-Z''(f)$ para amostra BaM: (a) variando de 303K a 433K; (b) variando de 453K a 573K. ....	102
Figura 5.26 - Gráficos de Nyquist $-Z''$ versus $Z'$ para amostra BFO, com variação de temperatura: .....	103
Figura 5.27 - Diagrama de Nyquist, experimental versus simulado (amostra BFO).....	103
Figura 5.28 - Gráficos de Nyquist $-Z''$ versus $Z'$ para amostra BaM20, com variação de temperatura: (a) 303K a 353K; (b) 373K a 433K; (c) 453K a 513K; (d) 533K a 573K. ....	105
Figura 5.29 - Diagrama de Nyquist, experimental versus simulado (amostra BaM20). ....	105
Figura 5.30 - Gráficos de Nyquist $-Z''$ versus $Z'$ para amostra BaM40 com variação de temperatura: (a) 303K a 353K; (b) 373K a 433K; (c) 453K a 513K; (d) 533K a 573K. ....	106
Figura 5.31 - Diagrama de Nyquist, experimental versus simulado (amostra BaM40). ....	106
Figura 5.32 - Gráficos de Nyquist $-Z''$ versus $Z'$ para amostra BaM50 com variação de temperatura: (a) 303K a 353K; (b) 373K a 433K; (c) 453K a 513K; (d) 533K a 573K. ....	107
Figura 5.33 - Diagrama de Nyquist, experimental versus simulado (amostra BaM50). ....	107
Figura 5.34 - Gráficos de Nyquist $-Z''$ versus $Z'$ para amostra BaM60 com variação de temperatura: (a) 303K a 353K; (b) 373K a 433K; (c) 453K a 513K; (d) 533K a 573K. ....	109
Figura 5.35 - Diagrama de Nyquist, experimental versus simulado (amostra BaM60). ....	109
Figura 5.36 - Gráficos de Nyquist $-Z''$ versus $Z'$ para amostra BaM80 com variação de temperatura: (a) 303K a 353K; (b) 373K a 433K; (c) 453K a 513K; (d) 533K a 573K. ....	110
Figura 5.37 - Diagrama de Nyquist, experimental versus simulado (amostra BaM80). ....	110
Figura 5.38 - Gráficos de Nyquist $-Z''$ versus $Z'$ para amostra BaM com variação de temperatura: (a) 303K a 353K; (b) 373K a 433K; (c) 453K a 513K; (d) 533K a 573K. ....	111

Figura 5.39 - Diagrama de Nyquist, experimental <i>versus</i> simulado (amostra BaM).	111
Figura 5.40 - Permissividade elétrica real <i>versus</i> frequência (amostra BFO).	113
Figura 5.41 - Permissividade elétrica real <i>versus</i> frequência (amostra BaM20).	113
Figura 5.42 - Permissividade elétrica real <i>versus</i> frequência (amostra BaM40).	114
Figura 5.43 - Permissividade elétrica real <i>versus</i> frequência (amostra BaM50).	114
Figura 5.44 - Permissividade elétrica real <i>versus</i> frequência (amostra BaM60).	115
Figura 5.45 - Permissividade elétrica real <i>versus</i> frequência (amostra BaM80).	115
Figura 5.46 - Permissividade elétrica real <i>versus</i> frequência (amostra BaM).	116
Figura 5.47 - $\sigma_{ac}(f)$ para amostras: (a) BFO, (b) BaM.	116
Figura 5.48 - $\sigma_{ac}(f)$ para amostras: (a) BaM20, (b) BaM40, (c): BaM50; (d) BaM60, (e) BaM80.	117
Figura 5.49 - Gráficos de Arrhenius das amostras: (a) BFO; (b) BaM.	118
Figura 5.50 - Gráficos de Arrhenius das amostras: (a) BaM20, (b) BaM40, (c) BaM50, (d) BaM60, (e) BaM80.	119
Figura 5.51- Perda de Retorno ( $S_{11}$ ) experimental em função da frequência.	121
Figura 5.52 - Perda de retorno ( $S_{11}$ ) experimental <i>versus</i> simulado (amostra BFO).	125
Figura 5.53 - Perda de retorno ( $S_{11}$ ) experimental <i>versus</i> simulado (amostra BaM20).	125
Figura 5.54 - Perda de retorno ( $S_{11}$ ) experimental <i>versus</i> simulado (amostra BaM40).	126
Figura 5.55 - Perda de retorno ( $S_{11}$ ) experimental <i>versus</i> simulado (amostra BaM50).	126
Figura 5.56 - Perda de retorno ( $S_{11}$ ) experimental <i>versus</i> simulado (amostra BaM60).	127
Figura 5.57 - Perda de retorno ( $S_{11}$ ) experimental <i>versus</i> simulado (amostra BaM80).	127
Figura 5.58 - Perda de retorno ( $S_{11}$ ) experimental <i>versus</i> simulado (amostra BaM).	128
Figura 5.59 - Impedâncias real e imaginária, experimental <i>versus</i> simulado (amostra BFO).	129
Figura 5.60 - Impedâncias real e imaginária, experimental <i>versus</i> simulado (amostra BaM20).	129
Figura 5.61 - Impedâncias real e imaginária, experimental <i>versus</i> simulado (amostra BaM40).	130
Figura 5.62 - Impedâncias real e imaginária, experimental <i>versus</i> simulado (amostra BaM50).	130
Figura 5.63 - Impedâncias real e imaginária, experimental <i>versus</i> simulado (amostra BaM60).	131
Figura 5.64 - Impedâncias real e imaginária, experimental <i>versus</i> simulado (amostra BaM80).	131
Figura 5.65 - Impedâncias real e imaginária, experimental <i>versus</i> simulado (amostra BaM).	132

Figura 5.66 - Carta de Smith, experimental <i>versus</i> simulado (amostra BFO).....	135
Figura 5.67 - Carta de Smith, experimental <i>versus</i> simulado (amostra BaM20).....	135
Figura 5.68 - Carta de Smith, experimental <i>versus</i> simulado (amostra BaM40).....	136
Figura 5.69 - Carta de Smith, experimental <i>versus</i> simulado (amostra BaM50).....	136
Figura 5.70 - Carta de Smith, experimental <i>versus</i> simulado (amostra BaM60).....	137
Figura 5.71 - Carta de Smith, experimental <i>versus</i> simulado (amostra BaM80).....	137
Figura 5.72 - Carta de Smith, experimental <i>versus</i> simulado (amostra BaM).....	138
Figura 5.73 - Padrão de Radiação (amostra BFO).....	139
Figura 5.74 - Padrão de Radiação (amostra BaM20).....	140
Figura 5.75 - Padrão de Radiação (amostra BaM40).....	140
Figura 5.76 - Padrão de Radiação (amostra BaM50).....	141
Figura 5.77 - Padrão de Radiação (amostra BaM60).....	141
Figura 5.78 - Padrão de Radiação (amostra BaM80).....	142
Figura 5.79 - Padrão de Radiação (amostra BaM).....	142
Figura 5.80 - Padrão de ganho (amostra BFO).....	143
Figura 5.81 - Padrão de ganho (amostra BaM20).....	143
Figura 5.82 - Padrão de ganho (amostra BaM40).....	144
Figura 5.83 - Padrão de ganho (amostra BaM50).....	144
Figura 5.84 - Padrão de ganho (amostra BaM60).....	145
Figura 5.85 - Padrão de ganho (amostra BaM80).....	145
Figura 5.86 - Padrão de ganho (amostra BaM).....	146
Figura 5.87 - Padrão de diretividade (amostra BFO).....	146
Figura 5.88 - Padrão de diretividade (amostra BaM20).....	147
Figura 5.89 - Padrão de diretividade (amostra BaM40).....	147
Figura 5.90 - Padrão de diretividade (amostra BaM50).....	148
Figura 5.91 - Padrão de diretividade (amostra BaM60).....	148
Figura 5.92 - Padrão de diretividade (amostra BaM80).....	149
Figura 5.93 - Padrão de diretividade (amostra BaM).....	149
Figura 5.94 - Variação de $\tau_f$ em função da composição.....	151

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação dos materiais magnéticos segundo a intensidade de sua susceptibilidade magnética, $\chi$ .....	22
Tabela 2 – Resumo dos principais modelos teóricos usados em espectroscopia de impedância	44
Tabela 3 – Identificação dos compósitos produzidos .....	70
Tabela 4 – Dimensões geométricas das amostras cerâmicas cilíndricas produzidas para medidas de impedância. ....	80
Tabela 5 – Dimensões geométricas das amostras produzidas para medidas de reflexão (monopolo). ....	80
Tabela 6 – Detalhes dos parâmetros de rede da amostra BFO. ....	83
Tabela 7 – Detalhes dos parâmetros de rede da amostra BaM. ....	85
Tabela 8 – Dados obtidos a partir do Refinamento de Rietveld. ....	86
Tabela 9 – Parâmetros da espectroscopia Mössbauer. ....	93
Tabela 10 – Parâmetros de histerese magnética. ....	96
Tabela 11 – Parâmetros da simulação dos semicírculos. ....	112
Tabela 12 – Valores de TCC das amostras. ....	120
Tabela 13 – Parâmetros experimentais do material: $\epsilon_r'$ (permissividade elétrica), $\mu_r'$ (permeabilidade magnética), $\tan \delta_e$ (tangente de perdas elétricas), $\tan \delta_m$ (tangente de perdas magnéticas), $f_r$ (frequência de ressonância), Fator de qualidade $Q_u$ e produto $Q_u \times f_r$ . ....	122
Tabela 14 – Parâmetros de antena, experimentais e simulados. ....	124
Tabela 15 – Parâmetros relacionados ao casamento de impedância com a linha de transmissão. ....	134
Tabela 16 – Ganho, diretividade, eficiência de radiação, potência radiada e incidente. ....	139
Tabela 17 – Medidas experimentais do coeficiente de variação da frequência de ressonância com a temperatura. ....	150

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AC	Corrente alternada ( <i>alternate current</i> )
ANATEL	Agência Nacional de Telecomunicações
BaM	Hexaferrita de Bário tipo-M $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$
BFO	$\text{BiFeO}_3$
BW	Largura de Banda ( <i>Bandwidth</i> )
BW%	Largura de Banda Percentual
CDMA	Code-Division Multiple Access
CMC	Compósito de Matriz Cerâmica
$\text{Co}_2\text{Z}$	Hexaferrita de Cobalto tipo-Z
$\text{Co}_2\text{Y}$	Hexaferrita de Cobalto tipo-Y
$\text{Co}_2\text{W}$	Hexaferrita de Cobalto tipo-W
$\text{Co}_2\text{X}$	Hexaferrita de Cobalto tipo-X
$\text{Co}_2\text{U}$	Hexaferrita de Cobalto tipo-U
CVD	Deposição química de vapor ( <i>Chemical Vapour Deposition</i> )
CVI	Impregnação química por vapor ( <i>Chemical Vapour Impregnation</i> )
DC	Corrente contínua ( <i>Direct current</i> )
DECT	<i>Digital Enhanced Cordless Telecommunications</i>
DR	Ressonador dielétrico ( <i>Dielectric resonator</i> )
dDW	Estatística de Durbin-Watson
DRA	Antena Ressonadora Dielétrica ( <i>Dielectric Resonator Antenna</i> )
DRX	Difração de Raios-X
EDGE	<i>Enhanced Data rate for GSM Evolution</i>
FDTD	<i>Finite-Difference Time-Domain</i>
FFT	<i>Fast Fourier Transform</i>
FNBW	Largura de feixe entre nulos ( <i>First-Null Beamwidth</i> )
FWHM	Largura total à meia altura ( <i>Full Width at Half Maximum</i> )
GPS	Sistema de Posicionamento Global ( <i>Global Positioning System</i> )
GSM	<i>Global System for Mobile Communications</i>
HEM	Modo Elétrico Híbrido ( <i>Hybrid Electric Mode</i> )
HPBW	Largura de Feixe de Meia Potência ( <i>Half-Power Beamwidth</i> )
ICSD	<i>Inorganic Crystal Structural Database</i>
IEEE	Instituto de Engenheiros Eletricistas e Eletrônicos

IS	Espectroscopia de Impedância ( <i>Impedance Spectroscopy</i> )
LOCEM	Laboratório de Telecomunicações e Ciência e Engenharia de Materiais
LTCC	<i>Low Temperature Co-fired Ceramic</i>
MCA	Anisotropia magnetocristalina ( <i>Magnetocrystalline anisotropy</i> )
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MW	Micro-ondas
RF	Radiofrequência
RFID	Sistema de identificação por RF ( <i>Radio Frequency Identification</i> )
Rwp	Erro residual ponderado ( <i>weighted residual error</i> )
S	Fator de qualidade do ajuste
TE	Modo transversal elétrico
TM	Modo transversal magnético
WIFI	Tipo de rede sem fio ( <i>Wireless Fidelity</i> )

## LISTA DE SÍMBOLOS

$h$	Altura do Ressorador
$\delta$	Ângulo de perdas
$A$	Área de um capacitor de placas planas paralelas
$E_a$	Campo elétrico aplicado
$Q$	Carga elétrica
$\tau_f$	Coefficiente de variação da frequência de ressonância com a temperatura
$\lambda$	Comprimento de onda
$\sigma_{ac}$	Condutividade AC
$\sigma$	Condutividade DC
$k$	Constante de Boltzmann
$\tau$	Constante de tempo
$I$	Corrente elétrica
$D$	Densidade de fluxo elétrico
$D_0$	Densidade de fluxo elétrico, no vácuo
$J'_n$	Derivada de ordem $n$ da função de Bessel de primeira ordem
$h$	Distância entre as placas de um capacitor
$\eta$	Eficiência
$\mathcal{E}_A$	Energia de ativação
$Q$	Fator de qualidade
$\omega$	Frequência angular
$f_0$	Frequência de ressonância
$f_{npm}$	Frequência de ressonância do modo $npm$
$J_n$	Função de Bessel de ordem $n$ de primeira ordem
$M$	Função <i>modulus</i>
$M''$	Função <i>modulus</i> (parte imaginária)
$M'$	Função <i>modulus</i> (parte real)
$Y$	Imitância
$Y''$	Imitância (parte imaginária)

$Y'$	Imitância (parte real)
$Z$	Impedância
$Z''$	Impedância (parte imaginária)
$Z'$	Impedância (parte real)
$L$	Indutância
$\Delta f_0$	Largura de banda
$\beta_{\text{exp}}$	Largura experimental
$\beta_{\text{inst}}$	Largura instrumental
$\beta$	Largura total à meia altura ( <i>full width at half maximum</i> )
$M$	Magnetização
®	Marca Registrada
$p_t$	Momento de dipolo total
$N_e$	Número de dipolos elétricos por unidade de volume
$\kappa_0$	Número de onda no espaço livre
$\kappa_r$	Números de onda dentro do ressonador na direção $r$
$\kappa_z$	Números de onda dentro do ressonador na direção $z$
$S_{11}$	Perda de retorno
$\epsilon_0$	Permissividade elétrica absoluta (vácuo)
$\epsilon_r$	Permissividade elétrica relativa
$\epsilon_r''$	Permissividade elétrica relativa (parte imaginária)
$\epsilon_r'$	Permissividade elétrica relativa (parte real)
$P$	Potência dissipada
$\psi_{TE_{n\pi m}}$	Potencial elétrico do campo do ressonador
$\psi_{TM_{n\pi m}}$	Potencial magnético do campo do ressonador
$a$	Raio do ressonador
$X$	Reatância
$R$	Resistência elétrica
$\rho$	Resistividade
$\chi$	Susceptibilidade elétrica
$\tan \delta$	Tangente de perda dielétrica

$\tan \delta_e$	Tangente de perda dielétrica
$T$	Temperatura
$U$	Tensão elétrica
$V$	Tensão elétrica
$c$	Velocidade da luz
$E$	Vetor campo elétrico
$B$	Vetor campo magnético
$H$	Vetor campo magnético auxiliar
$P$	Vetor polarização elétrica
$\Delta v$	Volume do capacitor
$V$	Volume do capacitor
$s$	VSWR na entrada da DRA



## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
1.1	Motivação.....	3
1.2	Justificativas e Objetivos.....	3
1.3	Organização da Tese .....	5
2	MATERIAIS CERÂMICOS.....	6
2.1	Materiais Multiferróicos.....	6
2.1.1	BiFeO <sub>3</sub> (BFO).....	8
2.2	Hexaferritas .....	10
2.2.1	BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> (BaM).....	12
2.3	Compósitos Cerâmicos.....	16
3	REVISÃO TEÓRICA .....	19
3.1	Propriedades Magnéticas.....	19
3.2	Propriedades Dielétricas.....	26
3.3	Capacitores .....	27
3.3.1	Análise harmônica de um capacitor real.....	30
3.4	Relaxação Dielétrica.....	34
3.5	Espectroscopia de Impedância .....	39
3.6	Antenas.....	45
3.6.1	Tipos de antenas.....	50
3.6.2	Parâmetros de Antenas.....	51
3.7	Antenas Ressonadoras Dielétricas.....	57
3.7.1	Análise da antena ressonadora dielétrica cilíndrica.....	58
3.7.2	Propriedades dielétricas na faixa de microondas.....	61
3.7.3	Simulação computacional da antena ressonadora dielétrica cilíndrica.....	63
3.7.3.1	Classificação a partir do domínio de solução.....	63
3.7.3.2	Classificação segundo a geometria.....	64
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	66
4.1	Preparação das amostras.....	66
4.2	Caracterização estrutural .....	71
4.2.1	Difratometria de Raios-X (DRX).....	71
4.2.1.1	Refinamento por Método de Rietveld .....	71
4.2.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	73

4.3	Caracterização magnética.....	73
4.3.1	Espectroscopia Mössbauer .....	73
4.3.2	Histerese Magnética .....	75
4.4	Caracterização dielétrica .....	75
4.4.1	Radiofrequência.....	75
4.4.2	Microondas .....	76
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	79
5.1	Descrição das amostras produzidas.....	79
5.2	Caracterização estrutural das amostras.....	80
5.2.1	Difração de Raios-X .....	81
5.2.2	Refinamento de Rietveld .....	83
5.2.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	88
5.3	Caracterização magnética das amostras .....	92
5.3.1	Espectroscopia Mössbauer.....	92
5.3.2	Histerese magnética .....	93
5.4	Caracterização dielétrica das amostras.....	96
5.4.1	Caracterização em Radiofrequência (RF).....	96
5.4.2	Caracterização em Microondas.....	120
5.4.2.1	Estudo da Estabilidade Térmica em Microondas .....	150
6	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS .....	152
6.1	Conclusões.....	152
6.2	Perspectivas Futuras .....	154
	REFERÊNCIAS.....	154
	APÊNDICE – PRODUÇÃO CIENTÍFICA.....	165

## 1 INTRODUÇÃO

O aprimoramento de compósitos cerâmicos para aplicações em sistemas de transmissão sem fio tem sido objeto de pesquisa e desenvolvimento em institutos de tecnologia, universidades e empresas. A demanda cada vez maior por soluções integradas para este ramo do setor de telecomunicações, que envolvam baixo consumo de energia, minimização das dimensões dos componentes e redução dos custos, tem despertado o interesse por diversos compósitos cerâmicos, particularmente aqueles fabricados a partir das cerâmicas avançadas – também chamadas de eletrocerâmicas.

As cerâmicas, de modo geral, podem ser definidas como compostos sólidos que são formados devido à ação apenas do calor, ou algumas vezes, calor e pressão, compreendendo ao menos dois elementos, tal que um deles é um não-metal. O outro elemento pode ser um metal ou um não-metal (BARSOUM, 2003). De modo complementar, as eletrocerâmicas são materiais cujas características mecânicas, dielétricas, magnéticas ou óticas, podem ser controladas através de projeto, de modo a atender às especificações de um sistema de transmissão sem fio, por exemplo. As eletrocerâmicas também têm ampla aplicação como antenas, capacitores, isolantes de alta tensão, substratos para encapsulamento de circuitos eletrônicos, sensores, células de combustível, termistores, protetores contra surtos de corrente, sensores de gás, ferritas, núcleos de transformadores, fitas magnéticas, transdutores piezelétricos, componentes ópticos, entre outras variadas aplicações (NAIR; PRIYA; JIA, 2011; BARSOUM, 2003; MOULSON; HERBERT, 2003). Nos últimos anos tem-se observado um crescimento das eletrocerâmicas associadas com a propagação de sinais na faixa de microondas (MOULSON; HERBERT, 2003), o que permite o uso destes materiais em aplicações sem fio, entre outras.

Um dispositivo que tem sido largamente pesquisado e desenvolvido, desde a década de 1980, é a antena ressoadora dielétrica (DRA). Após serem introduzidas por Long, McAllister e Shen (1983), tais antenas têm sido aplicadas em microondas (300 MHz – 30 GHz) e na região de ondas milimétricas (100 – 300 GHz). Na realidade, o termo “ressoador dielétrico” (DR) surgiu ainda por volta de 1939, quando Richtmyer usou a expressão em referência a um anel dielétrico que, segundo ele, poderia confinar ondas eletromagnéticas de alta frequência e então atuar como ressoador (SEBASTIAN, 2008). Ao contrário das antenas metálicas convencionais, que apresentam grandes perdas por condução no mecanismo de irradiação, as DRAs têm flexibilidade de projeto frequentemente associada com suas

dimensões geométricas; com o material que as compõem – substratos dielétricos cerâmicos; ou com o mecanismo de excitação (PETOSA, 2007).

As antenas ressoadoras dielétricas têm sido projetadas em um variado número de formatos, tais como: cilíndrico, hemisférico, paralelepípedo, em blocos empilhados, tetraédrico e triangular (DE YOUNG; LONG, 2006; LUK; LEUNG, 2003). O objetivo final é obter uma maior largura de banda, permitindo maior capacidade, atendendo, por exemplo, a sistemas de banda ultralarga e *Spread Spectrum*. A limitação na largura de banda é regulada pela impedância de entrada da antena e pelo padrão de radiação (DE YOUNG; LONG, 2006). O aumento da largura de banda utilizável pode ser feita por ajustes na relação raio-altura da DRA, pela combinação de múltiplos ressoadores cilíndricos (CHAIR; KISHK; LEE, 2005) ou retangulares (LI; LEUNG, 2005), e também de acordo com as características do material (LUK; LEUNG, 2003). Estas pequenas antenas reduzem o custo dos circuitos de microondas, e ainda promovem a sua miniaturização. Por possuírem baixas perdas, têm boa aplicabilidade nos sistemas de comunicações por satélite, sendo substitutas dos filtros de guia de onda, das antenas *microstrip* e *stripline* (KAJFEZ; GUILLON, 1986).

O aprimoramento de novas técnicas de fabricação das antenas ressoadoras dielétricas, levando em conta esta dependência entre suas dimensões e as características do material que a compõem, é um objetivo a ser perseguido. Este conhecimento permitirá avaliar os seus principais parâmetros, como a eficiência e a distribuição da energia irradiada através do campo, dentro do espectro conhecido. A diretividade, o ganho, impedância de entrada, largura de banda, relação frente-costa, entre outros, são parâmetros importantes de uma antena (KRAUS, 1982).

Em outra aplicação, os materiais dielétricos são de extrema importância na fabricação de capacitores. O uso de cerâmicas como dielétricos para capacitores tinha inicialmente a desvantagem daquelas não serem facilmente preparadas em forma de placas finas - caso isto fosse possível, seriam extremamente frágeis. Capacitores fabricados com mica (um monocristal mineral silicato) tiveram aplicações limitadas, devido à baixa constante dielétrica ( $\kappa < 10$ ) deste material. A introdução de titânio ( $\kappa \sim 100$ ), em 1930, levou ao desenvolvimento de capacitores com valores na faixa de 1000 pF em tamanhos convenientes, mas ainda com um elevado coeficiente de temperatura negativo. Permissividades relativas próximas a 30 com baixos coeficientes de temperatura foram obtidas a partir de composições de titanatos e zirconatos. O desenvolvimento dos transistores e circuitos integrados, após a década de 1950, levou à procura por alta capacitância e pequena dimensão, o que foi conseguido com estruturas monolíticas de multicamadas. Nesses tipos de estruturas, são feitos

filmes finos de polímeros orgânicos preenchidos com cerâmica em pó. Em especial, tem sido adotada mais recentemente a tecnologia LTCC (*low temperature co-fired ceramic*), para encapsulamento de dispositivos eletrônicos (MOULSON; HERBERT, 2003).

## 1.1 Motivação

A indústria de comunicações móveis tem sido o grande catalisador para o crescimento explosivo nos projetos de dispositivos para sistemas celulares 3G e 4G, GPS, satélites, *wireless* LAN para computadores (*WIFI*), tecnologia *Bluetooth*, dispositivos RFID, redes banda larga sem fio WiMAX, tecnologias DECT, EDGE, CDMA e suas variantes, redes de sensores sem fio, entre outros (VOLAKIS, 2007; PRASAD *et al.*, 2010).

Paralelamente, vem se ampliando, ao longo das últimas décadas, um crescente mercado para materiais e equipamentos que potencializem a qualidade e a capacidade dos serviços necessários para sustentar a ampla demanda, especialmente de materiais que operem na faixa de micro-ondas (VASCONCELOS, 2006; UMEMURA *et al.*, 2006; ZHANG; YANG; SUN, 2008).

Sendo a antena o elemento imprescindível para a transmissão e recepção das ondas eletromagnéticas, o conhecimento de suas características é de suma importância para o desenvolvimento de projetos de engenharia de redes sem fio. Em se tratando de antenas ressoadoras dielétricas, a caracterização do material torna-se fator crucial, pois somente com o conhecimento do material que compõem a antena, é que se poderá ter noção plena das suas propriedades e da sua adequação a propósitos específicos. Além disso, o conhecimento acerca dos materiais cerâmicos permite projetar novas aplicações, como capacitores aprimorados, filtros, absorvedores, polarizadores, entre outros, de modo a permitir dispositivos mais leves e com alto desempenho para aplicações em telecomunicações móveis.

## 1.2 Justificativas e Objetivos

O objetivo central deste trabalho é o estudo das propriedades estruturais, elétricas e magnéticas do compósito cerâmico  $(\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19})_{1-x} - (\text{BiFeO}_3)_x$ ,  $x = 0; 0,2; 0,4; 0,5; 0,6; 0,8$  e  $1,0$ , visando avaliar seu potencial para aplicações em dispositivos de radiofrequência e microondas, tais como capacitores ou antenas ressoadoras magneto-dielétricas.

O comportamento do material compósito na faixa de frequência de microondas foi especialmente avaliado, pois se desejou sintetizar um ressonador magnetodielétrico que apresentasse um coeficiente de variação da frequência de ressonância em microondas, em função da temperatura ( $\tau_f$ ) próximo de zero. A literatura destaca a vantagem desta característica de certos dispositivos ressoadores, ou seja, a estabilidade térmica da frequência de ressonância, o que atende a particularidades de projetos específicos, notadamente aplicações militares ou espaciais (LEE *et al.*, 2012; SEBASTIAN, 2008; ZHAO *et al.*, 2006; KUCHEIKO *et al.*, 1997). Vários trabalhos (RODRIGUES *et al.*, 2013; COSTA *et al.*, 2011; PEREIRA *et al.*, 2010) têm, recentemente, procurado atender a esta demanda.

Os objetivos específicos da pesquisa foram os seguintes:

- a) Produzir uma série de compósitos cerâmicos tomando como base a perovskita magnetoelétrica multiferrítica  $\text{BiFeO}_3$  (BFO) e a hexaferrita de bário tipo-M  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  (BaM);
- b) Identificar a estrutura do material compósito e as fases nele presentes, através de Difractometria de Raios-X (DRX) e Refinamento de Rietveld;
- c) Avaliar morfológicamente a superfície das amostras produzidas, por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- d) Estudar as propriedades dielétricas das amostras produzidas (constante dielétrica, tangente de perdas, condutividade *ac*, etc.) em Radiofrequência (RF) e em Micro-ondas (MW), através de analisadores de impedância e de rede, além de realizar a comparação dos dados obtidos experimentalmente com a simulação computacional;
- e) Avaliar o comportamento do coeficiente de variação da frequência de ressonância em microondas ( $\tau_f$ ) do ressonador magnetodielétrico obtido a partir do material compósito;
- f) Realizar simulação computacional em software proprietário (HFSS<sup>®</sup>) das medidas de antenas ressoadoras cilíndricas e compará-las com os resultados experimentais;
- g) Avaliar comparativamente os resultados obtidos, prospectando aplicações futuras em dispositivos eletrônicos, na faixa de RF e microondas.

### 1.3 Organização da Tese

Esta tese está organizada em seis capítulos. O primeiro capítulo introduz o tema da pesquisa e apresenta as justificativas e os objetivos; o segundo capítulo apresenta uma revisão de literatura acerca dos materiais pesquisados e de compósitos cerâmicos; o terceiro capítulo apresenta uma revisão teórica sobre propriedades dielétricas e magnéticas da matéria, capacitores, espectroscopia de impedância e antenas; no quarto capítulo estão descritos os materiais e métodos utilizados na pesquisa; no quinto capítulo, são apresentados e discutidos os resultados para a série cerâmica  $(\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19})_x-(\text{BiFeO}_3)_{1-x}$  produzida; para encerrar, o sexto capítulo apresenta as conclusões e as considerações finais da tese.

## 2 MATERIAIS CERÂMICOS

### 2.1 Materiais Multiferróicos

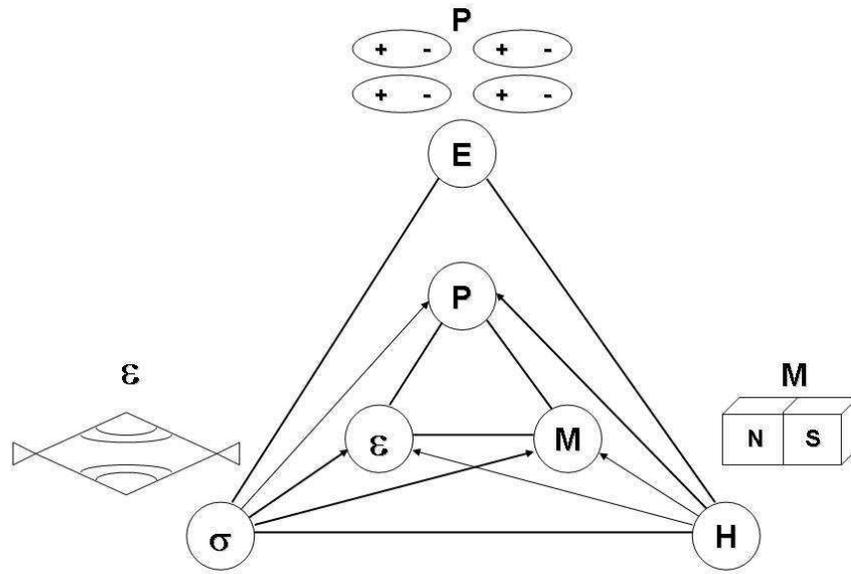
Materiais que possuem em sua estrutura dois ou três dos chamados ordenamentos ferróicos: (anti)ferroeletricidade, (anti)ferromagnetismo e (anti)ferroelasticidade, tomados aos pares, são denominados multiferróicos (CHEONG; MOSTOVOY, 2007; EERENSTEIN; MATHUR; SCOTT, 2006; SCHMID, 1994). A tendência pela miniaturização tem levado ao interesse de combinar propriedades elétricas e magnéticas destes materiais multifuncionais, de modo que um único dispositivo possa realizar mais de uma função (SPALDIN; FIEBIG, 2005).

Em um material multiferróico, é possível que um campo magnético aplicado externamente influencie a polarização elétrica do material; ou, de outro modo, um campo elétrico aplicado possa influenciar na sua resposta magnética (efeito magnetoelétrico) (CHU, 2008). Se o composto apresenta correlação entre as propriedades mecânicas e elétricas é chamado de material piezelétrico, pois uma tensão mecânica no cristal pode gerar um campo elétrico; no caso contrário (mudança na forma do material com a aplicação de um campo elétrico), o fenômeno é conhecido como eletrostrição. Se o composto tiver correlação entre propriedades mecânicas e magnéticas, o composto é conhecido como piezomagnético, pois uma mudança nas dimensões do cristal pode gerar uma magnetização espontânea; caso contrário, o fenômeno é conhecido como magnetostrição (ZHAI *et al.*, 2007; EERENSTEIN; MATHUR; SCOTT, 2006).

A Figura 2.1 apresenta uma representação pictórica dessas interações (SPALDIN; FIEBIG, 2005), na qual **P** representa a polarização elétrica; **E** representa o campo elétrico aplicado; **M** representa a magnetização do material; **H** representa o campo magnético aplicado;  **$\epsilon$**  representa o estresse mecânico e  **$\sigma$**  representa a tensão mecânica aplicada.

Diversas pesquisas recentes têm o objetivo de sintetizar materiais que apresentem este tipo de acoplamento, tendo em vista o número reduzido de compostos atualmente conhecidos (SEKI, 2012; BICHURIN; VIEHLAND, 2011; FIEBIG; EREMENKO; CHUPIS, 2004).

Figura 2.1 - Representação pictórica das interações em um material multiferróico.



Fonte: SPALDIN; FIEBIG, 2005.

Estudos teóricos (SEKI, 2012; SPALDIN; FIEBIG, 2005) têm mostrado que, em escala atômica, os mecanismos que guiam o ferromagnetismo e a ferroeletricidade são mutuamente exclusivos, pois requerem orbitais vazios ou parcialmente preenchidos das camadas atômicas dos metais de transição. O ferromagnetismo requer íons dos metais de transição com orbitais tipo  $d$  parcialmente preenchidos, enquanto isso a estabilização da ferroeletricidade via deslocamento da rede cristalina não-centrossimétrica requer uma camada  $d$  vazia (SEKI, 2012). Os spins em uma camada parcialmente preenchida são mantidos, de acordo com a regra de Hund, alinhados paralelamente, o que quebra a forte ligação covalente entre o metal (orbitais  $3d$ ) e o oxigênio (orbitais  $2p$ ), o que é necessário para o estabelecimento da ferroeletricidade.

Dentre os raros materiais que possuem propriedades multiferróicas, destacamos algumas perovskitas do tipo  $ABO_3$ , tais como  $HoMnO_3$ ,  $TbMnO_3$  e  $BiFeO_3$ . Nesta forma simples, o átomo A exibe carga +2 e o átomo B exibe carga +4. Podem ocorrer formas complexas, onde dois cátions dividem o mesmo sítio ocupado pelo átomo B, quando se obtém o seguinte padrão:  $A(B'_{1-x}B''_x)O_3$ , onde  $B'$  pode ser ocupado por cátions com valência +2 ou +3, e  $B''$ , por cátions com valência +5 ou +6 (SANTOS, 2009). Outros exemplos incluem  $YMnO_3$ , uma perovskita hexagonal que é antiferromagnética (temperatura de Néel,  $T_N$ , entre 70 e 130 K) e ferroelétrica (temperatura de Curie,  $T_C$ , entre 570 e 990 K) e  $BiMnO_3$ , uma perovskita monoclínica que é tanto ferromagnética ( $T_N \sim 100K$ ) como ferroelétrica ( $T_C \sim$

450K) (WANG et al., 2003). A temperatura de Néel é aquela na qual ocorre a transição do estado antiferromagnético para o estado paramagnético. A temperatura de Curie, por sua vez, é aquela a partir da qual não resta nenhum momento de dipolo líquido e nenhuma polarização espontânea no material.

Nestas perovskitas, sabe-se ainda que a origem da ferroeletricidade está relacionada com o deslocamento dos cátions A ou B dos sítios, com relação ao octaedro de oxigênio ao longo de uma direção específica de polarização (SANTOS, 2008). Até mesmo do ponto de vista das simetrias, o conjunto de simetrias magnéticas (quebra de simetria temporal) que também permitem ter ferroeletricidade (quebra de simetria espacial ou simetria polar) é muito restrito. Esta limitação é refletida nas propriedades eletrônicas dos compostos, pois, por exemplo, para existência de ferroeletricidade nas perovskitas, é preciso que o cátion B na estrutura tenha uma configuração eletrônica  $d^0$ , condição que evitará qualquer tipo de ordenamento magnético (HILL, 2000 *apud* MUNÉVAR CAGIGAS, 2009).

### 2.1.1 *BiFeO<sub>3</sub> (BFO)*

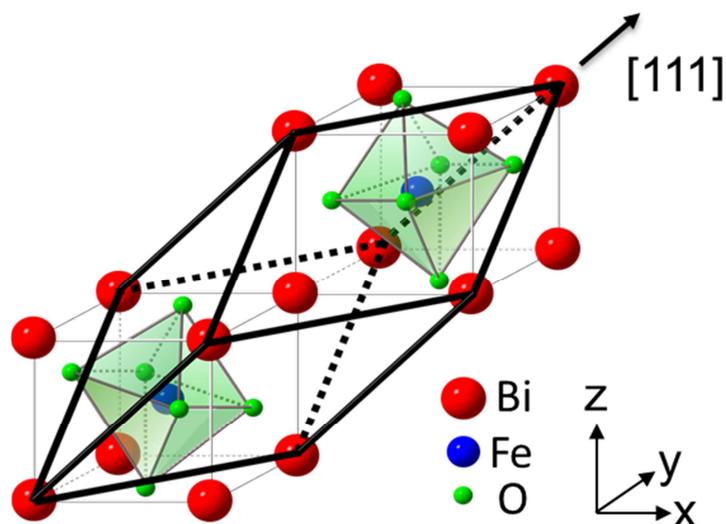
A partir da década de 1960, medidas de difração de nêutrons estabeleceram que a perovskita  $\text{BiFeO}_3$  (BFO) tem um ordenamento antiferromagnético do tipo G, com uma temperatura de Néel ( $T_N$ ) de 643K (BLAAUW; VAN DER WOUDE, 1973). Este ordenamento está sujeito a uma modulação cicloidial de período igual a  $620\text{\AA}$  (DE SITTER *et al.*, 1976; SOSNOWSKA; PETERLIN-NEUMAIER; STEICHELE, 1982). O material exibe fraco magnetismo à temperatura ambiente, devido ao seu ordenamento que consiste de um arranjo simples em que o momento magnético de cada átomo  $\text{Fe}^{+3}$  é rodeado pelos momentos antiparalelos de seis átomos  $\text{Fe}^{+3}$  próximos. Krainik e colaboradores (KRAINIK *et al.*, 1966 *apud* BLAAUW; VAN DER WOUDE, 1973), realizaram medidas dielétricas que sugeriram um certo número de transições de fase na faixa de temperatura de 300 K a 1100 K, resultados corroborados por Ismailzade (ISMAILZADE, 1967 *apud* BLAAUW; VAN DER WOUDE, 1973), através de medidas de difração de raios-X com variação de temperatura. Esta perovskita é ferroelétrica ( $T_C \sim 1103\text{K}$ ) e possui uma estrutura romboédrica à temperatura ambiente, distorcida na direção [111] e cristalizada no grupo espacial  $R3c$  (KUBEL; SCHMID, 1990), ver Figura 2.2. A origem da ferroeletricidade não vem do  $\text{Fe}^{+3}$  como nas perovskitas ferroelétricas comuns, mas do  $\text{Bi}^{+3}$  que induz um deslocamento do centro de carga devido a um par de elétrons na camada 6s quimicamente inativos (HILL, 2000 *apud*

MUNÉVAR CAGIGAS, 2009). Este par de elétrons desloca o átomo de Bi que, por sua vez desloca os átomos de Fe deslocando o centro de carga e gerando a polarização.

Em monocristais, a polarização espontânea do BFO é de  $3,5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  ao longo da direção (001), indicando um valor de  $6,1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  ao longo da direção (111) em 77 K (TEAGUE et al., 1970 *apud* WANG et al., 2003). Medidas de transporte têm sido dificultadas devido a correntes de fuga, provavelmente resultado de defeitos e de alguma não-estequiometria, o que tem limitado algumas aplicações do material (WANG *et al.*, 2003).

Nos últimos anos, tem havido um grande interesse no estudo do BFO, devido ao seu alto potencial tecnológico. Tanto em *bulk* como na forma de filmes finos, espera-se o uso deste material no campo da spintrônica (BEA *et al.*, 2006) e no desenvolvimento de memórias ferroelétricas (CHIANG; WU, 2007) e de capacitores multicamadas (WANG, 2009). Por não conter chumbo, este material torna-se atraente também do ponto de vista ecológico (WANG, 2009). Chang *et al.* (2007) realizaram o estudo da cerâmica  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ . Neste material, é realizada a substituição de cromo na estrutura do BFO, visando o estudo e aprimoramento de suas propriedades dielétricas.

Figura 2.2 - Estrutura da perovskita  $\text{BiFeO}_3$  (Grupo espacial:  $R3c$ ).



Fonte: NAGANUMA, 2011.

Como antena ressoadora dielétrica, o material tem sido pouco estudado. Segundo Higuchi e Tamura (2003), materiais ressoadores dielétricos devem ter baixa tangente de perdas dielétricas, além de uma boa estabilidade da frequência de ressonância em microondas, em relação a variações de temperatura ( $\tau_f$ ). A combinação do BFO com outras fases, através

da formação de compósitos, a adição de dopantes/aditivos ou substituição de um átomo ou grupo de átomos da estrutura pode melhorar suas propriedades dielétricas, possibilitando aplicações em capacitores, dispositivos microeletrônicos e de microondas – na forma de antenas ressoadoras dielétricas, filtros, polarizadores, absorvedores, etc.

## 2.2 Hexaferritas

Uma ferrita é um material cerâmico magnético cuja fórmula química pode variar significativamente, podendo ter estrutura cristalina cúbica ou hexagonal. As ferritas com estrutura espinel podem ter a fórmula  $\text{MeFe}_2\text{O}_4$ , onde o ferro é trivalente e Me denota um metal divalente da série  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Mn}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$  ou  $\text{Cd}^{+2}$ . As ferritas com estrutura granada podem ter fórmula química  $\text{Me}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ , onde Me é um metal trivalente da série dos lantanídeos (e.g., ítrio ou escândio). As ferritas com estrutura hexagonal podem corresponder à fórmula  $\text{MeFe}_{12}\text{O}_{19}$ , onde Me é Ba ou Sr, que são metais bivalentes e o Fe é trivalente (BUSCHOW, 2005).

As ferritas hexagonais (óxidos ferrimagnéticos também conhecidos como hexaferritas) vêm despertando grande interesse desde a sua descoberta, por volta dos anos 1950. Existem seis famílias de hexaferritas. Nos exemplos ilustrados a seguir encontramos em alguns casos a presença de um metal bivalente (Me), que pode ser cobalto, níquel ou zinco:

- a) Hexaferrita tipo-M –  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  (BaM ou hexaferrita de bário) e  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  (SrM ou hexaferrita de estrôncio), ambas com possibilidade de substituição por cobalto e titânio, e.g., Sr- ou  $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$  (CoTiM).
- b) Hexaferrita tipo-Z –  $\text{Ba}_3\text{Me}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  ou  $\text{Sr}_3\text{Me}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ , e.g.  $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  ( $\text{Co}_2\text{Z}$ ).
- c) Hexaferrita tipo-Y –  $\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$  ou  $\text{Sr}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ , e.g.  $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$  ( $\text{Co}_2\text{Y}$ ).
- d) Hexaferrita tipo-W –  $\text{BaMe}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$  ou  $\text{SrMe}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ , e.g.  $\text{BaCo}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$  ( $\text{Co}_2\text{W}$ ).
- e) Hexaferrita tipo-X –  $\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}$  ou  $\text{Sr}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}$ , e.g.  $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}$  ( $\text{Co}_2\text{X}$ ).
- f) Hexaferrita tipo-U –  $\text{Ba}_4\text{Me}_2\text{Fe}_{36}\text{O}_{60}$  ou  $\text{Sr}_4\text{Me}_2\text{Fe}_{36}\text{O}_{60}$ , e.g.  $\text{Ba}_4\text{Co}_2\text{Fe}_{36}\text{O}_{60}$  ( $\text{Co}_2\text{U}$ ).

Todas as hexaferritas apresentam anisotropia magnetocristalina (*MCA*), ou seja, magnetização induzida em uma direção preferencial dentro da estrutura cristalina, sendo assim divididas em duas categorias: hexaferritas uniaxiais (magnetização ao longo de um eixo) e hexaferritas planares (magnetização ao longo de um plano ou de um cone) (PULLAR, 2012).

Materiais não condutores são essenciais para assegurar a penetração total de campos eletromagnéticos, garantindo melhor aproveitamento da energia oscilante e redução de perdas por condutividade. Os óxidos ferrimagnéticos combinam as propriedades dos materiais magnéticos com as dos isolantes elétricos (PARDAVI, 2000). As ferritas hexagonais absorvem energia de microondas devido à alta permeabilidade, alta magnetização de saturação e comportamento planar anisotrópico em altas frequências (MESHRAM *et al.*, 2003; NIE *et al.*, 2006).

As ferritas são largamente utilizadas na fabricação de dispositivos para gravação magnética (processamento e armazenamento de sinais), na detecção de radar, instrumentação e comunicações. São usadas como ímãs permanentes, como substrato de componentes elétricos e eletrônicos – especialmente aqueles que operam em frequências de microondas, como absorvedores de ondas eletromagnéticas para compatibilidade eletromagnética (DRMOTA *et al.*, 2012), e dispositivos para aplicações aeronáuticas militares (*stealth technologies*) – especialmente as hexaferritas tipo-X e U, e como materiais compósitos (PULLAR, 2012). Há um recente interesse em aplicações envolvendo nanotecnologia – por exemplo, o estudo dos efeitos magnéticos do alinhamento de fibras em nanofibras de hexaferritas (PULLAR; BDIKIN; BHATTACHARYA, 2012) e compósitos de hexaferritas com nanotubos de carbono (TYAGI *et al.*, 2012). Ferritas com baixas perdas em RF são usadas em componentes passivos de microondas tais como isoladores, circuladores, deslocadores de fase e antenas em miniatura operando em uma larga faixa de frequências (1-100 GHz), tanto assim como meio de gravação magnética. A sintonia da frequência destes componentes tem sido até agora conseguida por meio de campos magnéticos externos fornecidos por um ímã permanente ou por passagem de corrente através de bobinas. Todavia, para operação em alta frequência a parcela permanente da anisotropia magnética unidirecional (*magnetic bias*) deve ser a maior possível, o que requer ímãs permanentes de dimensões relativamente grandes e com alto custo (ÖZGÜR; ALIVOV; MORKOÇ, 2009). Uma abordagem promissora para contornar esse problema é o uso das hexaferritas, tais como  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  e  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ , as quais têm elevada anisotropia magnética interna efetiva, o que também contribui para a manutenção do campo de anisotropia de troca  $H_b$  (*permanent bias*).

A polarização de troca (*exchange bias*) é um fenômeno associado com a anisotropia de troca criada na interface entre um material ferromagnético e um antiferromagnético, cujo efeito mais conhecido é o deslocamento do ciclo de histerese (MEIKLEJOHN; BEAN, 1957). Tais materiais permanecem magnetizados mesmo após a remoção do campo magnético externo aplicado, e, assim, não há necessidade de um ímã permanente externo como fonte de campo magnético (ÖZGÜR; ALIVOV; MORKOÇ, 2009). Contribuem para sua ampla utilização a elevada resistividade em altas frequências, flexibilidade na adequação das propriedades magnéticas, fácil preparação e baixo custo. Estas considerações fazem das ferritas o material de maior preferência para aplicações em microondas (PARDAVI, 2000).

### 2.2.1 $BaFe_{12}O_{19}$ (BaM)

A hexaferrita de bário  $BaFe_{12}O_{19}$  (BaM) é uma ferrita bastante requisitada pelo mercado. Sua produção mundial é elevada – para cada habitante do planeta cerca de 50 g deste material são produzidos anualmente (ÖZGÜR; ALIVOV; MORKOÇ, 2009). BaM tem sido alvo de estudos desde a década de 1950, quando seu uso se restringia a fabricação de magnetos permanentes e meios de gravação magnética (YASUDA *et al.*, 2007), devido principalmente ao baixo custo, à alta anisotropia magnetocristalina, alto campo coercivo, alta magnetização de saturação, excelente estabilidade química e alta resistividade elétrica (QIU *et al.*, 2005). Atualmente algumas aplicações são promissoras, como por exemplo, a absorção de radiação eletromagnética (QIU; SHEN; GU, 2005; LIMA; LEANDRO; OGASAWARA, 2003) e gravação de alta densidade (NAGATA *et al.*, 2006).

BaM possui alta magnetização de saturação, da ordem de  $72 \text{ A.m}^2.\text{kg}^{-1}$  – em virtude do seu momento magnético de  $20 \mu_B$ , e temperatura de Curie de  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ . Possui alta constante de anisotropia,  $K_1 = 3,3 \times 10^6 \text{ erg.cm}^{-3}$ , responsável pela elevada anisotropia magnetocristalina de  $1352 \text{ kA.m}^{-1}$  (17 kOe) ao longo do eixo  $c$  (SMIT; WIJN, 1959). Essa característica uniaxial teoricamente permitiria uma coercividade máxima de  $594 \text{ kA.m}^{-1}$ , embora valores encontrados na literatura para o campo coercivo  $H_c$  estejam em torno de  $159\text{-}255 \text{ kA.m}^{-1}$ , quando é utilizado, na preparação das amostras, o método cerâmico padrão, o que ocasiona elevado tamanho de grão (PULLAR, 2012); neste caso, a magnetização de saturação  $M_s$  atinge o seu valor máximo,  $M_s = 70 \text{ A.m}^2.\text{kg}^{-1}$  (WIJN, 1952). Estudos reportaram que a coercividade tende a aumentar com a temperatura nas amostras policristalinas de BaM com tamanho de grão de  $3 \mu\text{m}$ , atingindo picos de  $380 \text{ kA.m}^{-1}$  a  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  e diminuindo após esta

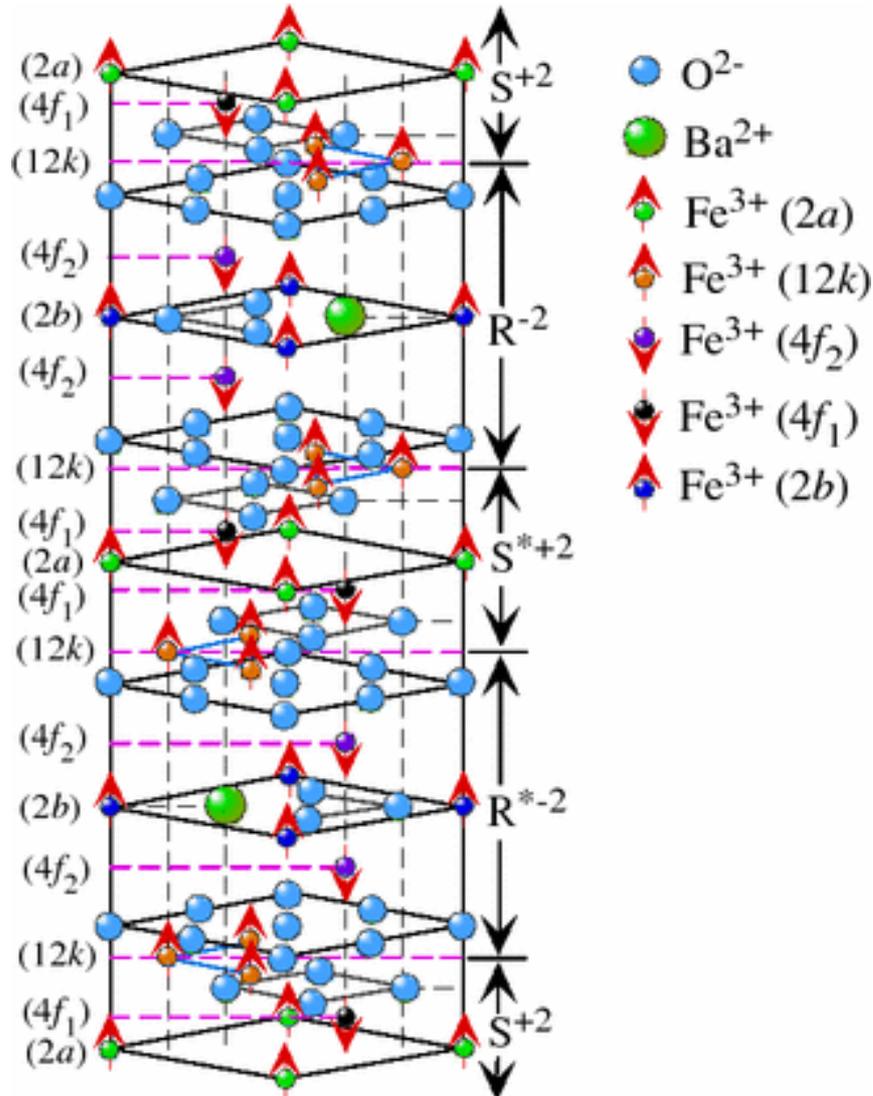
temperatura (WIJN, 1952). Em grãos da ordem de 1 mm, a coercividade pode se tornar até 40 vezes menor. Há estreita ligação entre a temperatura de sinterização e o tamanho do grão obtido, ou seja, quanto maior a temperatura de sinterização, maior o tamanho do grão e menor o campo coercivo  $H_c$ . Em um estudo sobre o efeito da temperatura na coercividade de amostras BaM (DHO *et al.*, 2005), foi observado uma redução no valor de  $H_c = 318 \text{ kA.m}^{-1}$  (1100 °C) para  $H_c = 100 \text{ A.m}^{-1}$  (1350 °C), o que tornou o material magneticamente mole. Há um limite inferior de tamanho de grão (0,1  $\mu\text{m}$ ) para obtenção da máxima coercividade; abaixo deste mínimo, a ferrita tende ao estado superparamagnético, ou seja,  $H_c \sim 0$ , com grão em torno de 10 nm (VELET *et al.*, 1997 *apud* PULLAR, 2012).

Além da rota de estado sólido, outras técnicas têm sido empregadas na síntese desta ferrita, dentre as quais a rota de combustão (ALI *et al.*, 2013), coprecipitação química (OGASAWARA; OLIVEIRA, 2000), síntese hidrotérmica (ZHAO *et al.*, 2013; LIU *et al.*, 2010; LIU *et al.*, 1999; LIU *et al.*, 1998), método sol-gel (HAN *et al.*, 2009; PRAMANIK *et al.*, 2005), síntese por microemulsão (LI *et al.*, 2013; BERCOFF; BERTORELLO, 1999), cristalização vítrea (SATO; UMEDA, 1992 *apud* PULLAR, 2012), método dos precursores organometálicos (DONAHUE; SCLEICH, 1992) e síntese plasmática (VIDAL; TAYLOR, 2003). Cada um destes métodos tem suas vantagens e desvantagens. Pullar (2012) cita ainda a rota do citrato, o método “*solvent-free*”, a síntese de óxidos por combustão carbônica e a deposição eletroforética (uso de surfactantes).

Na Figura 2.3, observa-se a representação esquemática da célula unitária hexagonal complexa da hexaferrita de bário  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  (grupo espacial cristalográfico:  $\text{P6}_3/\text{mmc}$ ). Sua estrutura cristalina é composta da superposição de blocos S (espinel) e R (hexagonal). Os blocos S têm a fórmula  $(\text{Fe}_6\text{O}_8)^{2+}$ , enquanto os blocos R têm a fórmula  $(\text{BaFe}_6\text{O}_{11})^{2-}$ . A célula unitária é composta da sequência  $\text{RSR}^*\text{S}^*$ . Os blocos  $\text{S}^*$  e  $\text{R}^*$  têm arranjos atômicos equivalentes, porém girados de  $180^\circ$  em relação aos correspondentes blocos S e R em torno do eixo  $c$  (PIEPER; MOREL; KOOLS, 2002).

A Figura 2.4 apresenta a seção transversal da estrutura magnetoplumbita tipo M, que contém 64 íons por célula unitária em 11 sítios de diferentes simetrias. Duas moléculas compõem uma célula unitária. Os 24 íons de  $\text{Fe}^{+3}$  estão distribuídos sobre cinco diferentes sítios: três sítios (B) octaédricos (sub-redes: 12k, 2a,  $4f_2$ ), um sítio (A) tetraédrico (sub-rede:  $4f_1$ ), e um sítio bipirâmide (C) trigonal (sub-rede: 2b), que não é encontrado em estruturas do tipo espinélio (IQBAL; ASHIQ; GUL, 2010). Os parâmetros de célula são  $a = b = 5,892 \text{ \AA}$  e  $c = 23,183 \text{ \AA}$  (OBRADORS *et al.*, 1985).

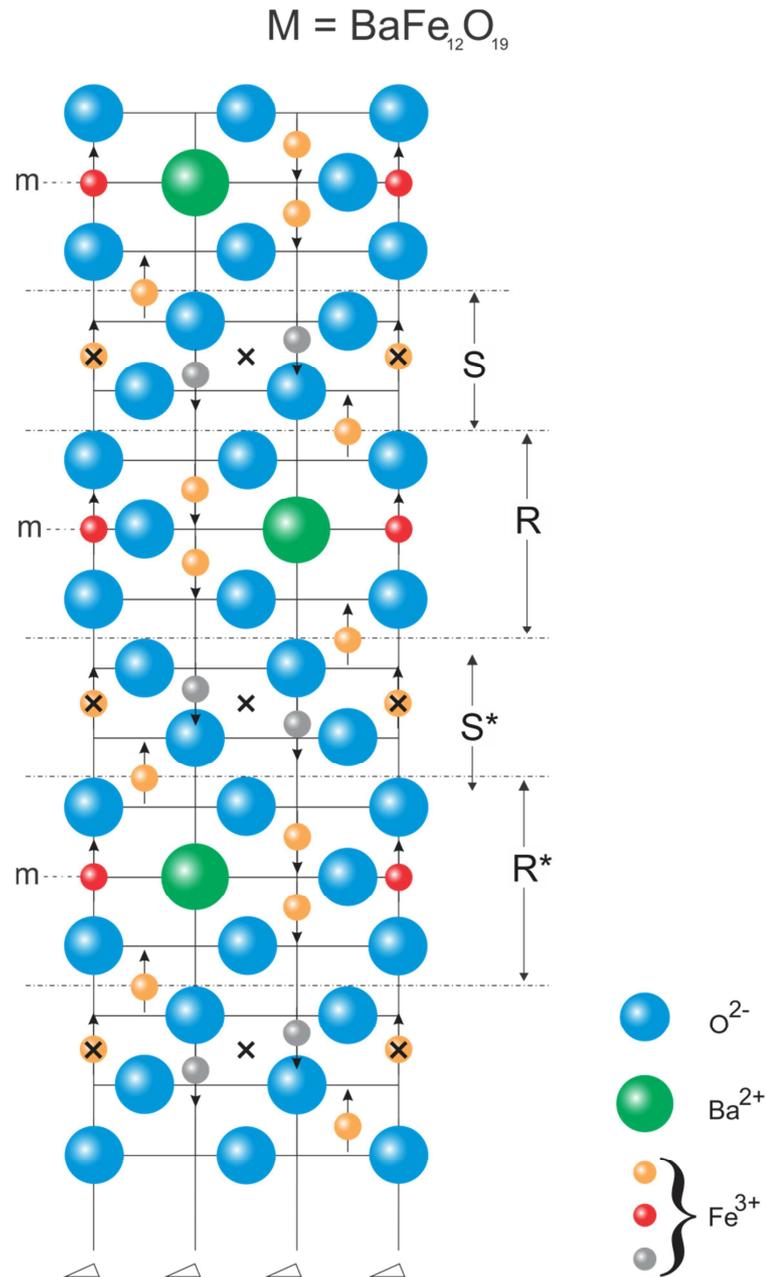
Figura 2.3 - Representação esquemática da célula unitária da hexaferrita de bário  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$   
(Grupo espacial:  $P6_3/mmc$ )



Fonte: ÖZGÜR; ALIVOV; MORKOÇ, 2009.

As sub-redes 12k são compartilhados pelas unidades R e S. As sub-redes  $4f_2$  estão no bloco R, junto ao cátion  $\text{Ba}^{2+}$  formando um grupo ( $\text{Fe}_2\text{O}_9$ ) com dois octaedros ligados a uma face. As sub-redes 2a são encontrados no bloco S. As sub-redes  $4f_1$  também são encontrados no bloco S. Na sub-rede 2b com simetria de bipirâmide trigonal raramente se encontra óxido férrico. Elas são formados por dois tetraedros ligados a uma face, ocupado somente por um cátion. Estudos de difração de raios-X mostram que estes íons de ferro não estão no centro da bipirâmide trigonal, mas a uma distância de  $0,17 \text{ \AA}$  para cada lado do centro (OBRADORS *et al.*, 1985).

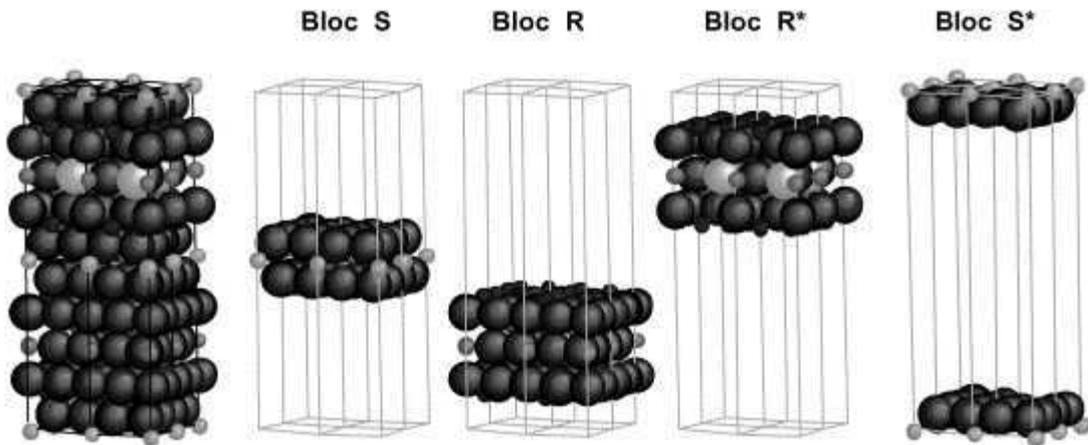
Figura 2.4 - Seção transversal da estrutura magnetoplumbita tipo M, com eixo  $c$  vertical.  
As setas indicam a orientação dos spins. Uma cruz indica o centro de simetria.



Fonte: adaptado de SMIT; WIJN, 1959.

A Figura 2.5 apresenta o empilhamento da estrutura  $\text{RSR}^*\text{S}^*$  correspondente a estrutura da hexaferrita  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ . Para uma representação mais elucidativa, os blocos estruturais estão representados para quatro células unitárias. Os círculos grandes correspondem aos ânions  $\text{O}^{2-}$ , os círculos grandes brancos correspondem aos cátions  $\text{Ba}^{2+}$  e os círculos pequenos correspondem aos cátions  $\text{Fe}^{3+}$  (KREISEL *et al.*, 2001).

Figura 2.5 - Estrutura de blocos RSR\*S\* da hexaferrita de bário BaM.



Fonte: KREISEL *et al.*, 2001.

Dentre as aplicações em microondas, vários trabalhos recentes têm focado no desenvolvimento da hexaferrita  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  como absorvedor de microondas, por exemplo, na faixa de 8 – 18 GHz, com largura de banda de 9,3 GHz (LI *et al.*, 2013). A síntese de compósitos deste material visando esta mesma aplicação encontra-se em franco desenvolvimento, conforme se observa nos trabalhos recentes de Yang *et al.* (2011), Akman *et al.* (2013), Qing *et al.* (2011), Ting e Wu (2010), Yang *et al.* (2010) e Chang, Kangning e Pengfei (2012).

### 2.3 Compósitos Cerâmicos

Os materiais cerâmicos são conhecidos há séculos. O homem primitivo já utilizava o barro cozido para produção artesanal de tijolos e utensílios diversos – este é o caso das chamadas cerâmicas tradicionais. A maneira de lidar com as cerâmicas evoluiu bastante no último século. Há algumas décadas são conhecidas e estudadas as cerâmicas avançadas, também conhecidas como cerâmicas para engenharia ou eletrocerâmicas. Estas modernas cerâmicas são utilizadas em uma variada gama de aplicações – eletroeletrônicas, termodinâmicas, mecânicas, nucleares, aeroespaciais, dentre outras.

A necessidade de atender a novas e crescentes demandas tecnológicas promoveu o desenvolvimento dos compósitos cerâmicos. Tais quais as cerâmicas, os materiais compósitos

não têm uma origem recente. Séculos atrás já eram fabricados tijolos para a construção civil de barro e capim seco, com isso formava-se um dos primeiros compósitos conhecidos. Na mistura o capim fornecia a resistência mecânica, enquanto o barro preenchia o material fornecendo solidez. Um compósito é considerado um material composto de várias fases, tal que em sua constituição há uma combinação de suas propriedades, visando o aprimoramento de uma ou outra propriedade desejada (CALLISTER; RETHWISCH, 2010). As fases estão microestruturalmente interligadas e tanto as propriedades mecânicas (*e.g.*, módulo elástico, dureza, rigidez mecânica) como eletromagnéticas (*e.g.*, constante dielétrica, fator de qualidade  $Q$ , coeficiente de variação da frequência com a temperatura  $\tau_f$ ) podem ser melhoradas. Assim, um compósito permite extrair das fases constituintes o melhor de suas propriedades individuais (BASU; BALANI, 2011). Segundo Callister e Rethwisch (2010), o comportamento e as propriedades dos materiais compósitos dependem da natureza, da forma, do arranjo estrutural e da interação entre os componentes.

Os primeiros compósitos eletrocerâmicos eram formados basicamente de silicatos, titanatos (*e.g.*,  $\text{BaTiO}_3$ ) e zirconatos, além das ferritas. O advento dos transistores e circuitos integrados levou à necessidade de criar capacitores multicamada com alta capacitância, nos quais filmes poliméricos são preenchidos com pó cerâmico (MOULSON; HERBERT, 2003).

Compósitos de matrizes cerâmicas, também conhecidos por CMC, podem ser processados pelo método tradicional de processamento de pós para produção de cerâmicas policristalinas ou por algumas novas técnicas, como prensagem a frio mais sinterização, prensagem a quente, deposição química de vapores (*chemical vapor deposition* – CVD) e impregnação química de vapores (*chemical vapor impregnation* – CVI), sol-gel, dentre outras (CHAWLA, 2012).

Yang *et al.* (2011) sintetizaram um compósito de ( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  +  $\text{BaTiO}_3$ ) e polianilina visando aproveitar as propriedades destas duas fases para desenvolver um absorvedor de microondas e infravermelho.

Yang *et al.* (2012) produziram um compósito trifásico à base de  $0,7\text{BiFeO}_3$ - $0,3\text{BaTiO}_3$ - $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  (BFO-BTO-YIG). Os resultados indicaram que as fases BFO-BTO e YIG podem coexistir na estrutura do compósito sem formação de fases secundárias. As propriedades elétricas e magnéticas foram simultaneamente melhoradas com a introdução do YIG. Ao comparar a amostra  $0,95(\text{BFO-BTO})$ - $0,05\text{YIG}$  com o BFO-BTO (que tem fraca magnetização), o compósito apresentou melhoramento da propriedade ferromagnética com magnetização de saturação ( $M_s$ ) de  $1,4 \text{ emu/g}$ , e uma curva de histerese quadrada com polarização  $P_r = 19,3 \mu\text{C/cm}^2$ , valor que é igual ao do compósito BFO-BTO.

Lin, Chu e Wang (2005) discutiram as propriedades estruturais do compósito  $\text{Ba}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{TiO}_3:\text{MgTiO}_3$ , observando que a composição com 10% em mol de  $\text{MgTiO}_3$  sinterizado a  $1350\text{ }^\circ\text{C}$  exibe uma constante dielétrica de 365 e  $Q \times f$  de 1467 GHz.

Sebastian, Jawahar e Mohanan (2003) adaptaram as propriedades dielétricas em microondas de amostras empilhadas de ressoadores feitos de materiais com  $\tau_f$  de sinais opostos. Discos cerâmicos de um tipo de material eram colocados sobre os discos do outro tipo de material, preservando a simetria axial. Tais discos tinham o mesmo diâmetro e foram polidos para minimizar os *gaps* de ar entre eles. Foram usados  $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$  com  $\epsilon_r = 39$ ,  $Q \times f = 25000$  GHz e  $\tau_f = + 78$  ppm/ $^\circ\text{C}$  e  $\text{Sr}(\text{Y}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  com  $\epsilon_r = 28$ ,  $Q \times f = 40000$  GHz e  $\tau_f = - 58$  ppm/ $^\circ\text{C}$ . A permissividade e  $\tau_f$  variaram de acordo com a fração em volume dos materiais.

A produção de compósitos eletrocerâmicos apresenta um crescimento vertiginoso a cada ano e acompanha a tendência mundial pela busca das propriedades ótimas visando atender a aplicações cada vez mais específicas.

### 3 REVISÃO TEÓRICA

#### 3.1 Propriedades Magnéticas

As cerâmicas magnéticas são amplamente usadas em dispositivos eletrônicos que operam em radiofrequência e microondas. O estudo e o aprimoramento das propriedades desses materiais representam importante área de pesquisa, que vem se desenvolvendo nas últimas décadas e desperta interesse do mercado. O comportamento do material magnético pode ser descrito a partir da permeabilidade complexa, dada por:

$$\mu^* = \mu' - j\mu'', \quad (3.1)$$

em que  $\mu'$  e  $\mu''$  são, respectivamente, a parte real e imaginária de  $\mu^*$ . Enquanto isso, a permeabilidade relativa complexa é dada por:

$$\mu_r^* = \mu_r' - j\mu_r'', \quad (3.2)$$

A indução magnética nos materiais pode ser descrita como:

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}), \quad (3.3)$$

e, se a magnetização ( $\mathbf{M}$ ) é considerada proporcional ao campo magnético, temos:

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \chi_m \mathbf{H}) = \mu_0(1 + \chi_m)\mathbf{H} = \mu_0\mu_R \mathbf{H} = \mu \mathbf{H}, \quad (3.4)$$

em que:  $\chi_m$  é a susceptibilidade magnética, e  $\mu_R = 1 + \chi_m$  é a permeabilidade relativa do material.

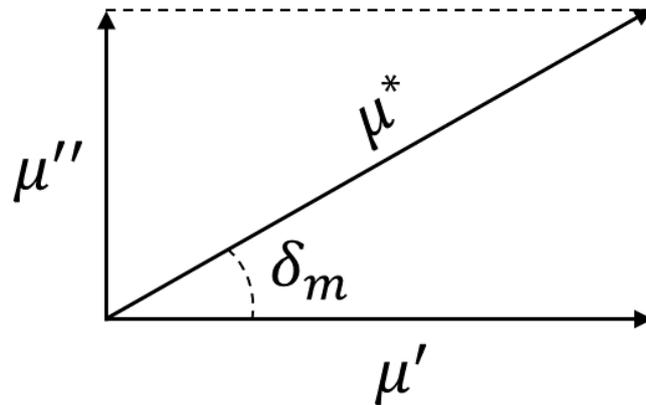
A tangente de perda magnética ( $\tan \delta_m$ ) do material é expressa como:

$$\tan \delta_m = \frac{\mu_r''}{\mu_r'}. \quad (3.5)$$

A Figura 3.1 ilustra o diagrama vetorial da permeabilidade complexa, na qual se observa o ângulo de perdas magnéticas ( $\delta_m$ ).

Existem vários tipos de materiais magnéticos, classificados segundo a sua susceptibilidade magnética ( $\chi_m$ ) (MOULSON; HERBERT, 2003). A Tabela 1 apresenta uma classificação dos tipos de materiais magnéticos, segundo a intensidade de sua susceptibilidade magnética.

Figura 3.1 - Diagrama vetorial da permeabilidade relativa complexa.



Fonte: MOULSON; HERBERT, 2003.

A maior parte dos materiais pertence à classe dos diamagnéticos e possui susceptibilidade negativa e muito pequena (da ordem de  $10^{-6}$ ) com permeabilidade relativa menor do que 1. Não apresentam momento de dipolo magnético intrínseco e, quando submetidos a um campo magnético externo, apresentam momento de dipolo que se opõem à direção do campo aplicado, sendo de intensidade muito pequena (desprezível). Exemplos: gases inertes, hidrogênio, muitos metais, a maioria dos não-metais e a maioria dos compostos orgânicos.

Os materiais paramagnéticos possuem momentos de dipolo magnético desalinhados na ausência de um campo magnético externo, e susceptibilidade positiva (da ordem de  $10^{-6} - 10^{-3}$ ), e permeabilidade relativa maior que 1. Quando submetidos a um campo magnético externo os momentos de dipolo magnético se alinham na direção do campo aplicado. Obedecem à Lei de Curie ( $\chi = CT - \theta$ ), ou seja, a tendência desse alinhamento encontra dificuldade na agitação térmica. Os diamagnéticos e paramagnéticos são considerados não magnéticos, e isso porque sua magnetização só aparece na presença de um campo magnético externo.

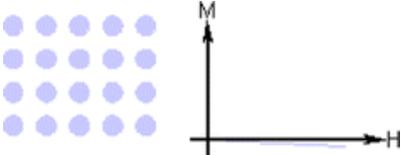
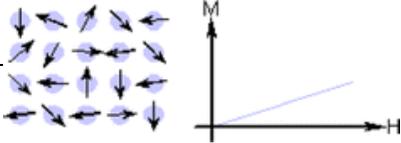
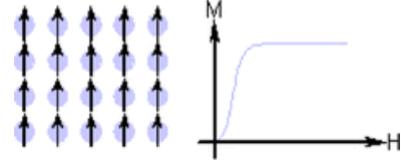
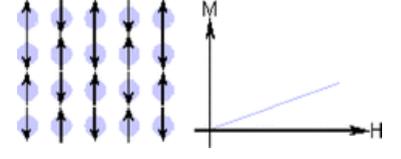
Os materiais ferromagnéticos apresentam momentos de dipolo magnético alinhados espontaneamente, abaixo da temperatura de Curie – temperatura limite a partir da qual se tornam paramagnéticos. A susceptibilidade magnética é da ordem de  $10^6$ , com permeabilidade relativa elevada. Exemplos clássicos são os metais Fe, Co e Ni e suas ligas.

Os antiferromagnéticos são materiais que apresentam momentos de dipolo magnético antiparalelo, ou oposto, que se cancelam mutuamente gerando susceptibilidade muito baixa ( $\sim 10^{-3}$ ). Exemplos: MnO, FeO e outros óxidos.

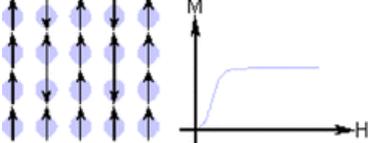
Os materiais ferrimagnéticos apresentam momentos de dipolo magnético resultante devido à diferença entre momentos de dipolo diferentes, ou seja, os materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos possuem magnetização espontânea e não nula na ausência de um campo magnético externo. A maioria das características dos materiais ferromagnéticos ou ferrimagnéticos está relacionada com  $\mathbf{B}$  e  $\mathbf{H}$  ou ( $\mathbf{M}$  e  $\mathbf{H}$ ).

Um ciclo de histerese típico é apresentado na Figura. 3.2, o qual exhibe com maiores detalhes o processo de magnetização nos vários domínios dos materiais, uma vez que relaciona a resposta de magnetização dos materiais com a aplicação de um campo externo. A curva de magnetização inicial (curva 0 – IV) representa a relação experimental determinada quando a espécie em estudo está desmagnetizada antes da medida de indução magnética ( $\mu = B.H$ ) para um campo aplicado.

Tabela 1 – Classificação dos materiais magnéticos segundo a intensidade de sua susceptibilidade magnética,  $\chi$ .

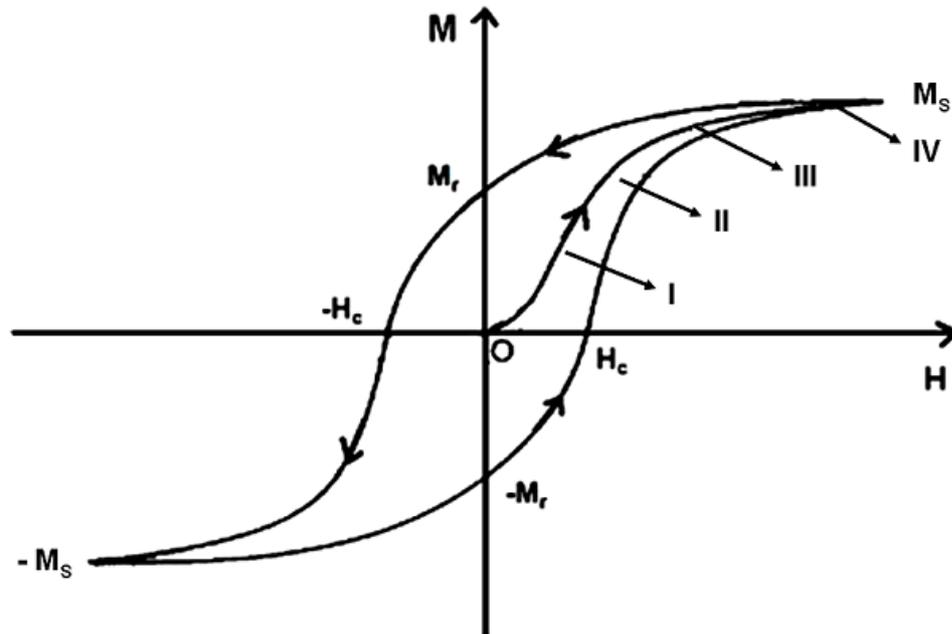
Tipo de magnetismo	Susceptibilidade Magnética, $\chi$	Comportamento Atômico/Magnético	Dependência com a temperatura	Exemplos e comentários
Diamagnético	Negativa e reduzida. Au: $-2.74 \times 10^{-6}$ Cu: $-0.77 \times 10^{-6}$		Independente com relação à temperatura.	As camadas atômicas estão preenchidas como no caso dos sólidos covalentes, <i>e.g.</i> : Ge, Si, e metais tais como Au, Cu, Ag, etc.
Paramagnético	Positiva e reduzida, $\beta$ -Sn: $0.19 \times 10^{-6}$ Pt: $21.04 \times 10^{-6}$ Mn: $66.10 \times 10^{-6}$ $10^{-5}$ – $10^{-4}$  Positiva e reduzida		Independente com relação à temperatura.  Segue a Lei de Curie ou Curie-Weiss: $\chi = CT - \theta$	Os átomos têm momentos magnéticos orientados aleatoriamente, <i>e.g.</i> : metais alcalinos e de transição.  Os átomos constituintes do material têm um momento magnético permanente como nos materiais ferromagnéticos (Fe), antiferromagnéticos (Cr) e ferrimagnéticos ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) em altas temperaturas.
Ferromagnético	Positiva e elevada, é função do campo aplicado, depende da microestrutura Fe: $\sim 10^5$		Ferromagnético abaixo da temperatura de Curie e paramagnético acima desta.	Os átomos têm momentos magnéticos alinhados paralelamente; possui grande magnetização permanente mesmo sem campo magnético externo (metais de transição e terras raras, <i>e.g.</i> : Fe, Co, Ni, Gd, Dy).
Anti-ferromagnético	Positiva e reduzida, Cr: $3.6 \times 10^{-6}$		Antiferromagnético abaixo da temperatura de Néel e paramagnético acima desta.	Os átomos têm momentos magnéticos alinhados de modo paralelo e antiparalelo, ao mesmo tempo. Pode-se citar: óxidos e sais dos metais de transição, <i>e.g.</i> : MnO, NiO, $\text{MnF}_2$ .

Continua na próxima página

Tipo de magnetismo	Susceptibilidade Magnética, $\chi$	Comportamento Atômico/Magnético	Dependência com a temperatura	Exemplos e comentários
Ferrimagnético	Positiva e elevada, é função do campo aplicado, depende da microestrutura , Ferrita de Ba: ~3		Ferrimagnético abaixo da temperatura de Curie e paramagnético acima desta.	Os átomos têm momentos magnéticos alinhados antiparalelamente, possuindo elevada magnetização até mesmo sem campo magnético externo.

Fonte: Adaptado de <[http://www.magnets.bham.ac.uk/magnetic\\_materials/type.htm](http://www.magnets.bham.ac.uk/magnetic_materials/type.htm)> *apud* ÖZGÜR; ALIVOV; MORKOÇ, 2009.

Figura 3.2 - Ciclo de histerese para um material magnético.

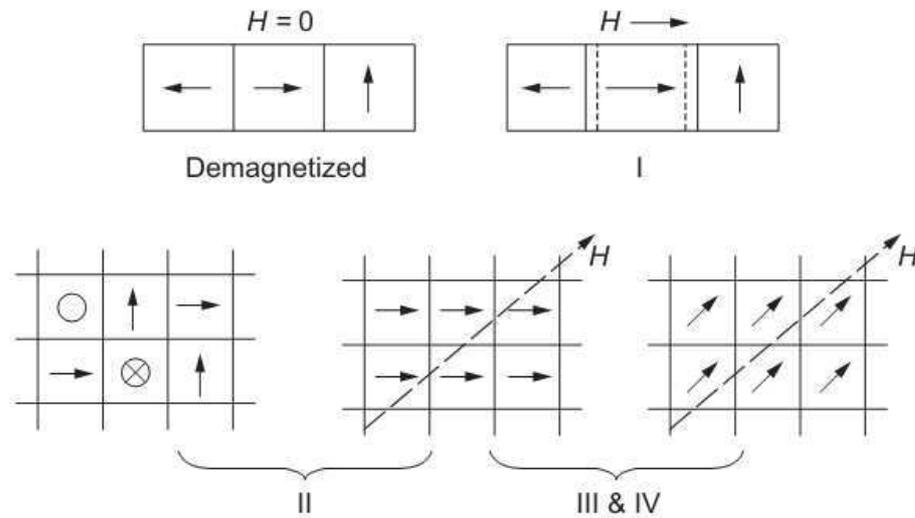


FONTE: PIRES JUNIOR, 2010.

O ciclo tem início na origem e à medida que o campo aplicado  $H$  aumenta, o valor da magnetização cresce até atingir um valor máximo, chamado magnetização de saturação ( $M_s$ ), proporcional à densidade de fluxo de saturação ( $B_s$ ). Depois de atingir o valor ( $M_s$ ), o campo é reduzido até o valor inicial ( $H = 0$ ), e observa-se que o material permanece com uma magnetização residual ou remanescente ( $M_r$ ), e que os valores de magnetização são diferentes dos valores iniciais do ciclo de histerese. O campo coercivo ou força coerciva reversa ( $-H_c$ ) é o valor de campo necessário para que a magnetização volte a ser nula ( $M = 0$ ) depois da saturação. Com a aplicação do campo no sentido inverso, o material volta a atingir a saturação ( $-M_s$ ), e permanece com uma magnetização remanescente ( $-M_r$ ) quando a intensidade do campo aplicado volta a ser nula, e um campo coercivo ( $H_c$ ) é necessário para se obter uma magnetização nula, e assim fecha-se o ciclo de histerese.

A Figura 3.3 mostra o processo de magnetização das regiões I, II, III e IV com maior detalhe para um material magnético. Primeiro desmagnetizado ( $H = 0$ ), e depois com a posterior aplicação de um campo externo que provoca a orientação dos momentos de dipolo magnético, que têm origem no movimento dos elétrons constituintes do material.

Figura 3.3 - Processo de magnetização nas regiões I, II, III e IV da curva de histerese.



FONTE: KAO, 2004.

A permeabilidade inicial ( $\mu_0$ ) do material é definida através do ciclo de histerese obedecendo à relação:

$$\mu_0 = \lim_{H \rightarrow 0} \left( \frac{M}{H} \right). \quad (3.6)$$

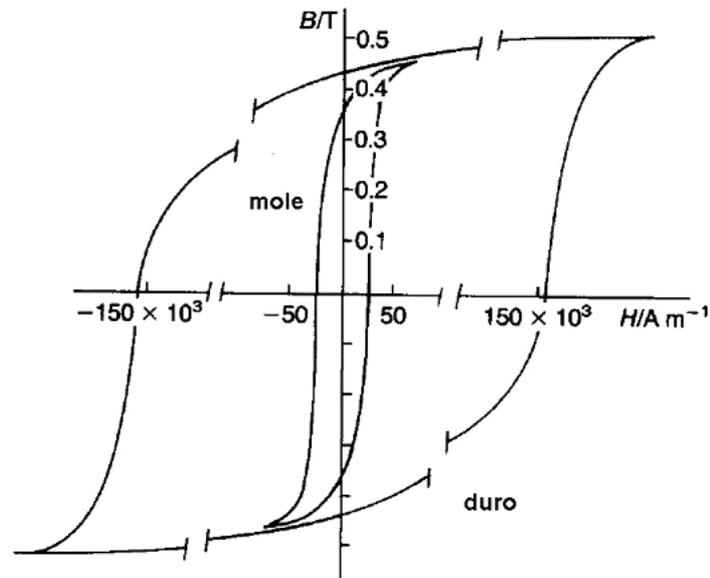
Energia é dissipada na forma de calor em cada ciclo de histerese completo. A energia perdida por histerese ( $W_h$ ) por unidade de volume do material é dada por:

$$W_h = \oint B dH. \quad (3.7)$$

Os materiais magnéticos são comumente caracterizados como “duro” ou “mole”, dependendo da magnitude de sua coercividade. A Figura 3.4 mostra os ciclos de histerese típicos para esses materiais.

Os materiais magnéticos duros devem possuir altos valores de ( $M_s$ ,  $M_r$  e  $H_c$ ), ou seja, devem ser de difícil desmagnetização, para serem usados como ímãs permanentes (apresentando maiores perdas por histerese). Os materiais magnéticos moles devem ter alto valor de magnetização de saturação ( $M_s$ ), baixas perdas por histerese, baixo campo coercivo e alta permeabilidade inicial para aplicações tecnológicas.

Figura 3.4 - Ciclos de histerese - distinção entre material magnético “duro” e “mole”.



Fonte: MOULSON; HERBERT, 2003.

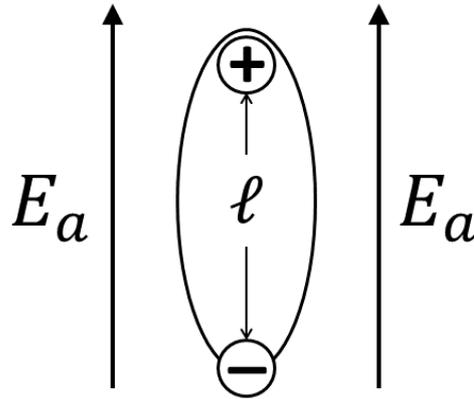
A próxima seção irá abordar as propriedades dielétricas dos materiais.

### 3.2 Propriedades Dielétricas

Os materiais dielétricos, quando submetidos a campos elétricos uniformes ou variáveis, apresentam um deslocamento das cargas elétricas em seu interior. Estas cargas, positivas e negativas, não se deslocam para a superfície do material, como em um condutor, mas sofrem um rearranjo, de tal modo que são gerados numerosos dipolos elétricos. Isto é ilustrado na Figura 3.5. Cada dipolo elétrico apresenta um momento de dipolo  $d\mathbf{p}_i$  dado por:

$$d\mathbf{p}_i = Q\ell_i, \quad (3.8)$$

em que  $Q$  é a intensidade de uma carga elétrica positiva, ou negativa (em coulombs), e  $\ell_i$  é a distância vetorial entre os centróides das cargas (BALANIS, 1989).

Figura 3.5 - Dipolo sob influência de um campo elétrico aplicado  $E_a$ .

Fonte: adaptado de MOULSON; HERBERT, 2003.

Na prática, o comportamento destes dipolos é avaliado por meio de um modelo macroscópico, em que se assume a existência de um vetor polarização elétrica  $\mathbf{P}$ . O momento de dipolo total  $\mathbf{p}_t$ , para um volume  $\Delta v$ , onde existam  $N_e$  dipolos elétricos por unidade de volume, é dado por:

$$\mathbf{p}_t = \sum_{i=1}^{N_e \Delta v} d\mathbf{p}_i, \quad (3.9)$$

e o vetor polarização elétrica  $\mathbf{P}$  pode ser definido como o momento de dipolo total por unidade de volume, ou seja,

$$\mathbf{P} = \lim_{\Delta v \rightarrow 0} \left[ \frac{1}{\Delta v} \mathbf{p}_t \right] = \lim_{\Delta v \rightarrow 0} \left[ \frac{1}{\Delta v} \sum_{i=1}^{N_e \Delta v} d\mathbf{p}_i \right]. \quad (3.10)$$

Os materiais dielétricos são o substrato dos capacitores, dispositivos que possuem diversas aplicações tecnológicas.

### 3.3 Capacitores

Em um capacitor de placas planas, preenchido pelo vácuo, a densidade de fluxo elétrico  $\mathbf{D}_0$  é dada por:

$$\mathbf{D}_0 = \varepsilon_0 \mathbf{E}_a, \quad (3.11)$$

sendo  $\varepsilon_0$  a permissividade do vácuo, e  $\mathbf{E}_a$  o campo elétrico aplicado. Porém, com a presença de um material dielétrico entre as placas, a densidade de fluxo elétrico  $\mathbf{D}$  é agora dada por:

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E}_a + \mathbf{P} = \varepsilon_s \mathbf{E}_a, \quad (3.12)$$

em que  $\varepsilon_s$  é a permissividade da amostra. Podemos expressar  $\mathbf{P}$  proporcionalmente ao campo elétrico, assim:

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \chi_e \mathbf{E}_a \Rightarrow \chi_e = \frac{1}{\varepsilon_0} \cdot \frac{\mathbf{P}}{\mathbf{E}_a}. \quad (3.13)$$

A constante adimensional  $\chi_e$  é denominada *susceptibilidade elétrica*. Em geral,  $\chi_e$  é um tensor de segunda ordem.

Capacitores podem exercer várias funções em circuitos elétricos incluindo acoplamento e desacoplamento, filtragem, armazenamento de energia, supressão de transientes e separação AC-DC. Eles bloqueiam a corrente contínua, mas permitem a passagem de corrente alternada, portanto podem acoplar correntes alternadas de um trecho de circuito a outro, desacoplando a componente DC. Isto é possível quando a reatância capacitiva  $1/\omega C$  é tornada pequena na frequência desejada (MOULSON; HERBERT, 2003).

Uma medida de interesse quando se fala de capacitores é a sua eficiência volumétrica, ou seja, o quanto de energia pode ser armazenado para certo volume do capacitor. No caso de um capacitor de placas paralelas de área  $A$  e distância entre placas  $h$  (desprezando-se efeitos de borda), sabe-se que:

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{A}{h}, \quad (3.14)$$

o que implica que:

$$\frac{C}{V} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{h^2}, \quad (3.15)$$

em que  $C$  é a capacitância e  $V$  o volume do capacitor.

Ou seja, a eficiência volumétrica ( $C/V$ ) é diretamente proporcional à permissividade relativa e inversamente proporcional ao quadrado da espessura do dielétrico. Este parâmetro é útil quando lidamos com capacitores cerâmicos multicamadas.

A resistência DC ( $R_L$ ) de um capacitor tem um valor finito dado por:

$$R_L = \rho \frac{h}{A}, \quad (3.16)$$

em que  $\rho$  é a resistividade do dielétrico. Um capacitor descarrega-se através de sua própria resistência interna de acordo com a expressão:

$$Q(t) = Q_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (3.17)$$

em que  $Q(t)$  é a carga remanescente no tempo  $t$ ,  $Q_0$  é a carga original e  $\tau = R_L C$  é a constante de tempo do capacitor.  $\tau$  depende somente do material dielétrico, conforme podemos notar:

$$R_L C = \frac{h}{A} \rho \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{h} = \epsilon_0 \epsilon_r \rho. \quad (3.18)$$

Para capacitores com voltagem de trabalho acima de 1 kV, a análise acima deve levar em conta também o papel das superfícies entre eletrodos, que devem ser mantidas sempre limpas e secas (MOULSON; HERBERT, 2003).

O comportamento de circuitos AC pode ser convenientemente analisado usando quantidades complexas. A carga instantânea em um capacitor sem perdas e no vácuo,  $C_0$ , é dada por  $q = UC_0$ , sendo a corrente elétrica,  $I$ , igual a:

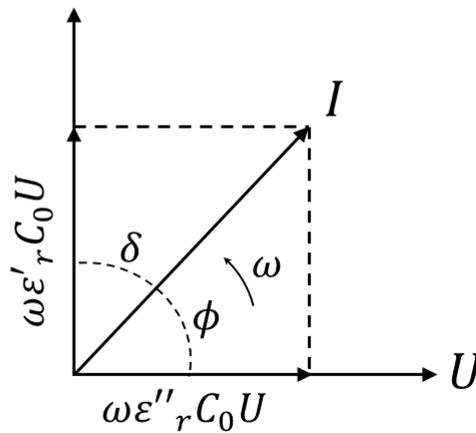
$$I = \dot{q} = \dot{U}C_0 = j\omega C_0 U, \quad (3.19)$$

em que  $j = \sqrt{-1}$ . Se o capacitor é preenchido com um dielétrico, temos então uma permissividade relativa complexa  $\epsilon_r^* = \epsilon_r' - j\epsilon_r''$ , em que  $\epsilon_r'$  e  $\epsilon_r''$  são, respectivamente, a parte real e imaginária da permissividade. Isto decorre do processo de reordenamento dos dipolos elétricos do material dielétrico, que promove dissipação de parte da energia do campo elétrico a ser aplicado, o que nos leva ao conceito de perda dielétrica. Segue que:

$$I = j\omega \epsilon_r^* C_0 U = j\omega \epsilon_r' C_0 U + \omega \epsilon_r'' C_0 U. \quad (3.20)$$

Ou seja, a corrente é composta de duas componentes, uma capacitiva e outra responsável pelas perdas, conforme indica a Figura 3.6.

Figura 3.6 - Componentes da corrente I



Fonte: adaptado de MOULSON; HERBERT, 2003.

Ainda da Figura 3.6, calculamos a tangente de  $\delta$ , obtendo:

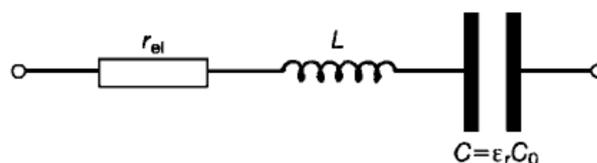
$$\varepsilon_r'' / \varepsilon_r' = \tan \delta. \quad (3.21)$$

A quantidade  $\tan \delta$  é chamada “fator de dissipação” ou “tangente de perdas” e representa a relação entre a energia dissipada e a energia acumulada no dielétrico.

### 3.3.1 Análise harmônica de um capacitor real

A Figura 3.7 apresenta o modelo de um capacitor real, o qual é mais representativo para altas frequências, pois leva em consideração a resistência e a indutância dos terminais e eletrodos (MOULSON; HERBERT, 2003, pág. 254).

Figura 3.7 - Modelo de um capacitor real.



Fonte: MOULSON; HERBERT, 2003.

Segundo Moulson e Herbert (2003), a impedância deste circuito é dada por:

$$Z = r_{el} + j\omega L - \frac{j}{\omega C^*} = r_{el} + j \left\{ \omega L - \frac{1}{\omega C_0 (\epsilon_r' - j\epsilon_r'')} \right\} = r_{el} + j \left\{ \omega L - \frac{1 + j \tan \delta}{\omega C_0 (1 + \tan^2 \delta)} \right\}, \quad (3.22)$$

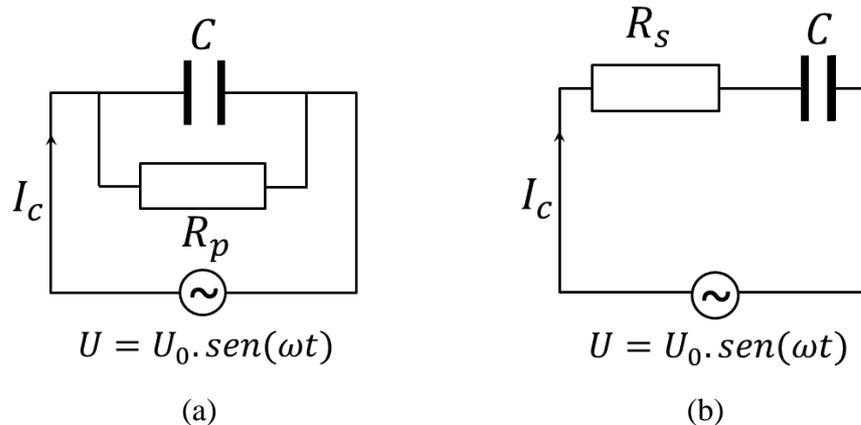
Em (3.22),  $C^*$  é a capacitância complexa ( $C^* = \epsilon_r^* C_0$ ),  $r_{el}$  é a resistência de eletrodo e  $L$  é a indutância dos terminais. Supondo  $\tan^2 \delta \ll 1$ , segue que:

$$Z \approx r_{el} + \frac{\tan \delta}{\omega C'} + j \left( \omega L - \frac{1}{\omega C'} \right). \quad (3.23)$$

Claramente, os efeitos de ressonância impõem um limite superior para a frequência de operação do capacitor. Acima da ressonância, a reatância de um capacitor torna-se mais indutiva ( $\omega L$ ) (MOULSON; HERBERT, 2003, pág. 255).

A Figura 3.8 mostra uma tensão senoidal sendo aplicada a um modelo de capacitor ideal: (a) com resistência em paralelo ou (b) com resistência em série. Sem perda de generalidade, podemos dizer que qualquer que seja a variação do campo em relação ao tempo, sempre se pode decompor este campo em suas componentes senoidais.

Figura 3.8 - Tensão senoidal aplicada a um capacitor ideal.



Fonte: adaptado de MOULSON; HERBERT, 2003.

Quando a tensão entre os terminais é  $U$ , a carga em  $C$  é  $Q = UC$ , então a corrente é  $I_C = \dot{Q}$ .

Segue que:

$$I_c = C\dot{U}. \quad (3.24)$$

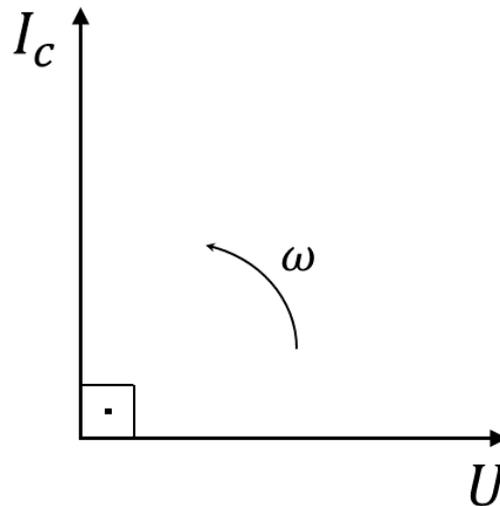
Portanto, se a voltagem é descrita por  $U_0 \text{sen}(\omega t)$ , então a corrente é dada por  $U_0 C \omega \text{cos}(\omega t)$ , adiantada de  $90^\circ$  em relação à voltagem. A potência instantânea requerida da fonte é  $I_c U$ , e a potência média é:

$$\bar{P} = \frac{1}{T} \int_0^T I_c U dt = \frac{1}{T} \int_0^T U_0 I_0 \text{sen}(\omega t) \text{cos}(\omega t) dt = 0, \quad (3.25)$$

em que  $T = 2\pi/\omega$  é o período.

A relação entre corrente e tensão em um capacitor ideal pode ser descrita por meio de um diagrama de fasores (conforme Figura 3.9).

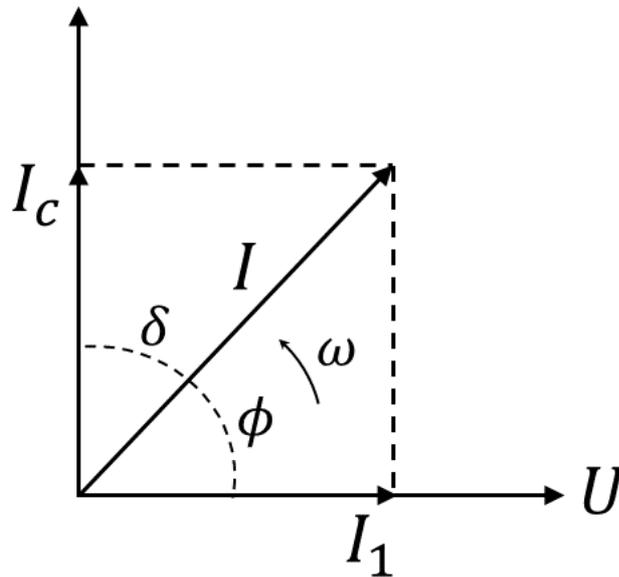
Figura 3.9 - Relação entre corrente e tensão em um capacitor ideal



Fonte: adaptado de MOULSON; HERBERT, 2003.

Na prática, conforme o gráfico da Figura 3.6, se há extração de potência líquida da fonte, então há uma componente  $I_l$  de  $I$  em fase com  $U$ , como mostra a Figura 3.10.  $I_l$  promove dissipação de potência, enquanto  $I_c$  não.

Figura 3.10 - Relação entre corrente e tensão em um capacitor real.



Fonte: adaptado de MOULSON; HERBERT, 2003.

A potência média dissipada no tempo é:

$$\bar{P} = \frac{1}{T} \int_0^T UI dt = \frac{1}{T} \int_0^T U_0 \text{sen}(\omega t) I_0 \text{cos}(\omega t - \delta) dt. \quad (3.26)$$

A solução da equação (3.26) fornece:

$$\bar{P} = \frac{1}{2} U_0 I_0 \text{sen} \delta. \quad (3.27)$$

Levando em conta que  $I_0 = I_c / \text{cos} \delta$  e  $I_c = \omega U_0 C$ , temos:

$$\bar{P} = \frac{1}{2} U_0 I_c \tan \delta = \frac{1}{2} U_0^2 \omega C \tan \delta. \quad (3.28)$$

Substituindo  $U_0$  por  $E_0 h$  (capacitor de placas planas e paralelas de área de placa  $A$  e distância entre placas  $h$ , desprezando-se efeitos de borda);  $C$  por  $\epsilon_r \epsilon_0 A / h$ , conforme (3.14), e  $Ah$  por  $V$ , na equação (3.28), chegamos à expressão:

$$\frac{\bar{P}}{V} = \frac{1}{2} E_0^2 \omega \epsilon_0 \epsilon_r \tan \delta, \quad (3.29)$$

em que  $\omega \varepsilon_0 \varepsilon_r \tan \delta$  define-se como a condutividade a.c. ( $\sigma_{ac}$ ) do dielétrico (MOULSON; HERBERT, 2003):

$$\sigma_{ac} = \omega \varepsilon_0 \varepsilon_r \tan \delta. \quad (3.30)$$

Na seção a seguir, iremos descrever o efeito da relaxação dielétrica em um material dielétrico.

### 3.4 Relaxação Dielétrica

Devido à inércia das cargas elétricas, a polarização em um dielétrico não ocorre instantaneamente com a aplicação de um campo elétrico. Existem vários processos de polarização que levam à dispersão dielétrica com a concomitante dissipação de energia (KAO, 2004).

Podemos citar alguns destes processos de polarização:

- a) Polarização eletrônica (também chamada polarização óptica): o campo elétrico aplicado promove deformação ou translação da distribuição, originalmente simétrica, das nuvens de elétrons de átomos ou moléculas. Isto consiste essencialmente no deslocamento das nuvens de elétrons mais externos em relação aos núcleos atômicos positivamente carregados;
- b) Polarização atômica/iônica: o campo elétrico aplicado promove o deslocamento relativo dos átomos ou íons de uma molécula poliatômica, em relação a outros átomos ou íons da molécula. Esta polarização é às vezes chamada de polarização vibracional, pois consiste em uma distorção dos modos normais de vibração da rede cristalina;
- c) Polarização dipolar: esta polarização ocorre somente em materiais cujas moléculas ou partículas possuem um momento de dipolo permanente. O campo elétrico aplicado promove a reorientação dos dipolos ao longo da direção do campo;
- d) Polarização espontânea: ocorre somente em materiais cuja estrutura cristalina exhibe ordenamento elétrico. Isto implica que tal polarização ocorre somente em monocristais, ou em cristalitos de um material policristalino, com uma

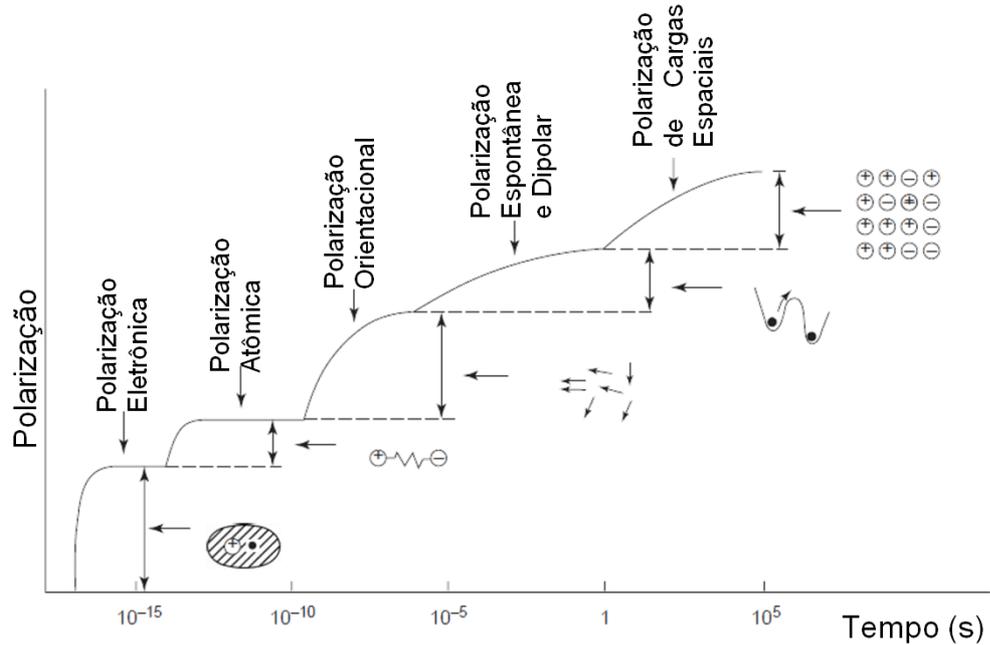
estrutura não-centrossimétrica, pois somente em uma estrutura não-centrossimétrica, o centróide das cargas negativas não coincide com o das cargas positivas. Em materiais ferroelétricos, a polarização elétrica espontânea ocorre devido à uma transição de fase em uma temperatura crítica chamada temperatura de Curie,  $T_c$ , sem a ajuda de campo elétrico externo. Nesta temperatura crítica o cristal sofre uma transição de fase, normalmente a partir de uma estrutura cúbica não-polar para uma estrutura polar;

- e) Polarização de carga espacial e interfacial: estas polarizações ocorrem principalmente em materiais amorfos ou em policristalinos sólidos. Portadores de carga, que podem ser injetados no material a partir dos contatos elétricos, podem ficar presos na estrutura sólida do material (uma barreira de potencial, possivelmente um contorno de grão) ou nas interfaces, ficando impossibilitados de se movimentar ou de se libertar (MOULSON; HERBERT, 2003). Neste caso, as chamadas “cargas espaciais” são formadas, a distribuição de campo fica distorcida e, portanto, a permissividade elétrica do material será alterada.

A resposta dielétrica é uma das mais importantes propriedades das ferritas, a qual depende fortemente das condições de preparação pela técnica de estado sólido, tais como: uso de forno convencional ou de microondas; tempo, temperatura e atmosfera de sinterização; quantidade e concentração de aditivos, dentre outros parâmetros. O estudo das propriedades dielétricas produz informações valiosas sobre o comportamento de portadores de carga localizados (CAO *et al.*, 2009), levando a uma melhor compreensão dos mecanismos de polarização dielétrica das amostras.

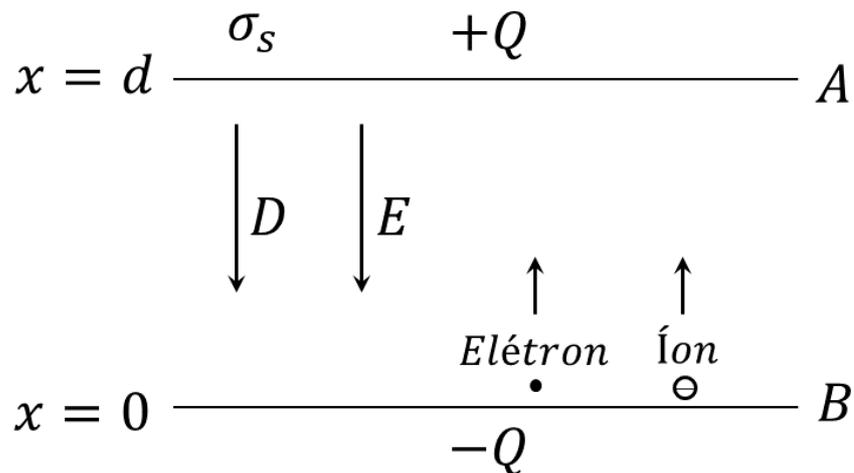
A Figura 3.11 ilustra os diferentes processos de polarização.

Figura 3.11 - Diferentes tipos de polarização em um dielétrico.



Fonte: KAO, 2005.

Consideremos agora o caso de um campo elétrico uniforme  $E$  produzido entre as placas de um capacitor de placas paralelas (Figura 3.12).

Figura 3.12 - Campo elétrico uniforme  $E$  produzido entre as placas de um capacitor de placas paralelas

Fonte: adaptado de KAO, 2004.

A intensidade deste campo, desprezando efeitos de borda, pode ser escrita como:

$$E = \frac{Q}{\varepsilon A} = \frac{\sigma_s}{\varepsilon} = \frac{D}{\varepsilon}, \quad (3.31)$$

em que  $\varepsilon$  é a permissividade do meio,  $A$  é a área de cada placa,  $\sigma_s$  é a densidade superficial de cargas nas placas e  $D$  é a densidade de fluxo elétrico no meio, que é igual a  $\sigma_s$  se o meio é espaço livre (KAO, 2004).

Em um dielétrico, o movimento das cargas é retardado devido às frequentes colisões com as vibrações da rede cristalina (fônons) e outras imperfeições do material, entre  $x = 0$  a  $x = d$ . O tempo de duração destas colisões é chamado de  $\tau$  (tempo de relaxação ou tempo livre médio).  $E$  será reduzido de um fator  $\varepsilon_r = \varepsilon / \varepsilon_0$  (KAO, 2004).

A aplicação de um campo elétrico alternado provoca distribuição dos portadores de carga por diferentes distâncias atômicas, superando as barreiras de energia menores ao longo da rota (MOULSON; HERBERT, 2003).

A Figura 3.13 ilustra como, a partir da aplicação de um campo elétrico, a lenta polarização de carga espacial, também chamada polarização de difusão,  $P_d$ , alcança seu valor final estático  $P_{ds}$  (MOULSON; HERBERT, 2003). Admitimos que em um tempo  $t$ , a polarização  $P_d(t)$  cresce a uma taxa proporcional a  $P_{ds} - P_d(t)$ :

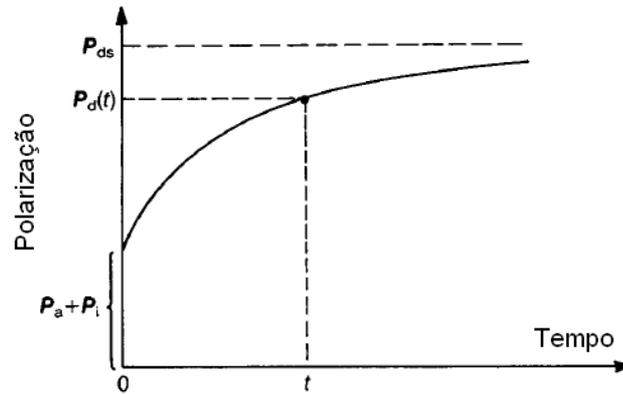
$$\dot{P}_d = \frac{1}{\tau} \{P_{ds} - P_d(t)\}. \quad (3.32)$$

Integrando a equação (3.32), com a condição de contorno  $P_d = 0$ , no instante inicial  $t = 0$ , obtemos:

$$P_d = P_{ds} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right\}, \quad (3.33)$$

em que  $\tau$  é um tempo de relaxação.

Figura 3.13 - Desenvolvimento da polarização por um processo lento de difusão.



$P_a$  e  $P_i$  são polarizações atômicas e iônicas, respectivamente;  
 $P_{ds}$  é o valor limite da polarização  $P_d(t)$ .

Fonte: adaptado de KAO, 2004.

Consideremos um campo aplicado do tipo  $E^* = E_0 \exp(j\omega t)$ ; então a taxa de variação da polarização  $P_d$  em relação ao tempo é dada por:

$$\dot{P}_d = \frac{1}{\tau} \{ (\varepsilon'_{rs} - \varepsilon'_{r\infty}) \varepsilon_0 E^* - P_d(t) \}, \quad (3.34)$$

em que  $\varepsilon'_{rs}$  é o valor da permissividade relativa medida em baixas frequências ou em campos estáticos. Integrando a equação (3.34), temos que:

$$P_d = C \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) + \frac{\varepsilon'_{rs} - \varepsilon'_{r\infty}}{1 + j\omega\tau} \varepsilon_0 E^*. \quad (3.35)$$

Se o transiente  $C \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$  é desprezado, obtemos:

$$\varepsilon_r^* = \varepsilon'_{r\infty} + \frac{\varepsilon'_{rs} - \varepsilon'_{r\infty}}{1 + j\omega\tau}. \quad (3.36)$$

Ao equacionarmos as partes real e imaginária, obtemos:

$$\varepsilon'_r - \varepsilon'_{r\infty} = \frac{\varepsilon'_{rs} - \varepsilon'_{r\infty}}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (3.37)$$

e

$$\varepsilon''_r = \frac{(\varepsilon'_{rs} - \varepsilon'_{r\infty})\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}. \quad (3.38)$$

As equações descritas em (3.37) e (3.38) são conhecidas por equações de Debye e a frequência de relaxação é  $\omega_t = 1/\tau$ . Devido ao fato de que a polarização ocorre pelos mesmos processos de difusão ativados termicamente, os quais dão origem à condutividade DC,  $\tau$  dependerá da temperatura por um fator exponencial (MOULSON; HERBERT, 2003):

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\varepsilon_A}{kT}\right), \quad (3.39)$$

em que  $\varepsilon_A$  é a energia de ativação,  $k$  a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura. Em compostos puros,  $\varepsilon_A$  é identificada como a energia necessária para formar e movimentar defeitos. Se defeitos forem introduzidos por dopagem, então a energia térmica é necessária somente para a movimentação daqueles e  $\varepsilon_A$  seria, então, correspondentemente baixa (MOULSON; HERBERT, 2003). Se o campo elétrico é de pequena intensidade, a condutividade elétrica segue a relação empírica dada por:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_A/kT). \quad (3.40)$$

Na equação (3.40)  $\sigma_0$  é um fator pré-exponencial e  $E_A$  é a energia de ativação.

### 3.5 Espectroscopia de Impedância

Espectroscopia de Impedância (*Impedance Spectroscopy, IS*) consiste em um método eficaz de caracterização de amostras e interfaces, bastante usado em eletroquímica, ciência dos materiais, biologia e medicina, sendo empregado largamente na indústria de dielétricos, semicondutores e sensores. A medida da impedância complexa de um material submetido a diversas frequências de um sinal alternado de baixa amplitude amplia o conjunto das informações que se pode obter, permitindo separar diferentes efeitos, os quais podem se relacionar com grandezas microscópicas não acessíveis diretamente (KANOUN, 2011). Portanto, o método é empregado para avaliar a resposta dielétrica de um material submetido a tensões ou correntes alternadas. São realizadas medidas da amplitude e do deslocamento de fase, ou seja, das componentes real e imaginária da impedância, utilizando-se circuitos analógicos, bem como por meio da análise por transformada rápida de Fourier (BARSOUKOV; MacDONALD, 2005). Esta resposta não é imediata, pois podem ocorrer

fenômenos de relaxação dielétrica. É possível associar os efeitos de relaxação dielétrica identificados com processos em escala atômica e microestrutural (KAO, 2004).

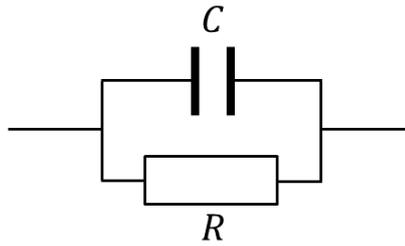
Em Espectroscopia de Impedância, basicamente quatro grandezas podem ser avaliadas: a **impedância** complexa  $Z(\omega) = Z'(\omega) - jZ''(\omega)$ ; a **admitância** complexa  $Y(\omega) \equiv [Z(\omega)]^{-1} \equiv Y'(\omega) + jY''(\omega)$ ; a função **modulus**  $M(\omega) = j\omega C_0 Z(\omega) = M'(\omega) + jM''(\omega)$ , onde  $C_0 = \varepsilon_0 A / h$ ; e a **permissividade elétrica**  $\varepsilon_r(\omega) = [M(\omega)]^{-1} \equiv \varepsilon_r'(\omega) - j\varepsilon_r''(\omega)$  (BARSOUKOV; MacDONALD, 2005; KAO, 2004; MOLITON, 2007).

Um sistema tendo um único tempo de relaxação bem definido (não uma distribuição) concorda com as equações de Debye - equações (3.37) e (3.38). Um gráfico de  $\varepsilon_r''(\omega)$  contra  $\varepsilon_r'(\omega)$  (conhecido como gráfico de Cole-Cole) toma a forma de um semicírculo ao eliminarmos o termo  $(\omega\tau)$  entre as duas equações de Debye. Rearrajando as equações (3.37) e (3.38), obtém-se a equação de um semicírculo:

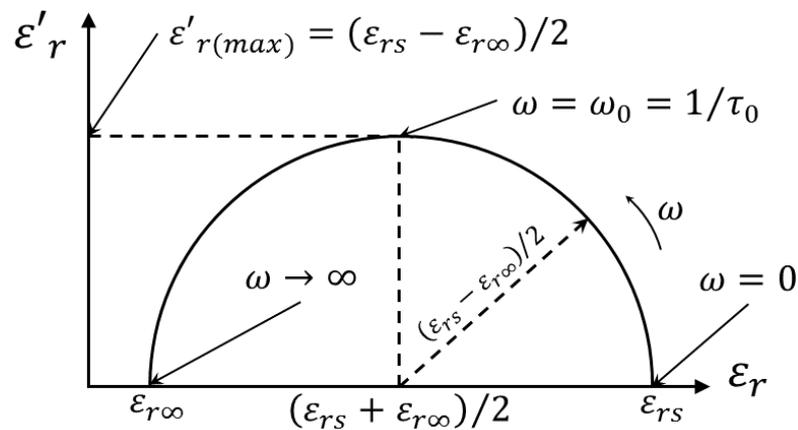
$$\left\{ \varepsilon_r'(\omega) - \frac{1}{2}(\varepsilon_{rs}' + \varepsilon_{r\infty}') \right\}^2 + \varepsilon_r''\omega^2 = \frac{1}{4}(\varepsilon_{rs}' - \varepsilon_{r\infty}')^2. \quad (3.41)$$

Na Figura 3.15 observamos o semicírculo formado. Um circuito resistivo-capacitivo (RC) em paralelo (Figura 3.14) apresenta uma impedância cuja resposta em frequência também pode levar a um semicírculo como o da Figura 3.15. A partir do comportamento da impedância em função da frequência é possível determinar um modelo equivalente de circuito com elementos discretos tais como resistores, capacitores, indutores. Para explicar alguns espectros de impedância, é necessário ainda um quarto elemento de impedância generalizada, chamado de impedância de Warburg, que está ligado a efeitos de difusão. É possível encontrar na literatura impedâncias gerais e mais complexas utilizadas para descrever alguns espectros, principalmente no caso de sistemas que utilizam filmes finos, eletrodos irregulares, porosos e nanoestruturados (BARSOUKOV; MacDONALD, 2005; KAO, 2004; MOLITON, 2007), por exemplo, o elemento de fase constante (*CPE - Constant Phase Element*), que possui uma dependência espectral em forma de lei de potência. Embora muito difundida na literatura, não existe uma lei fundamental da qual se possa derivar a impedância CPE, sendo um elemento puramente empírico.

Figura 3.14 - Circuito RC em paralelo.



Fonte: KAO, 2004.

Figura 3.15 - Resposta em frequência ( $\epsilon_r'$  versus  $\epsilon_r$ ).

Fonte: KAO, 2004.

A resposta em frequência de um material cerâmico policristalino real com eletrodos metálicos pode produzir um gráfico com três semicírculos representando respectivamente os processos de polarização associados com o interior dos grãos, com as regiões de contorno de grão e com a região de interface cerâmica-eletrodo. Um modelo de um gráfico desse tipo é representado na Figura 3.16 (MOULSON; HERBERT, 2003).

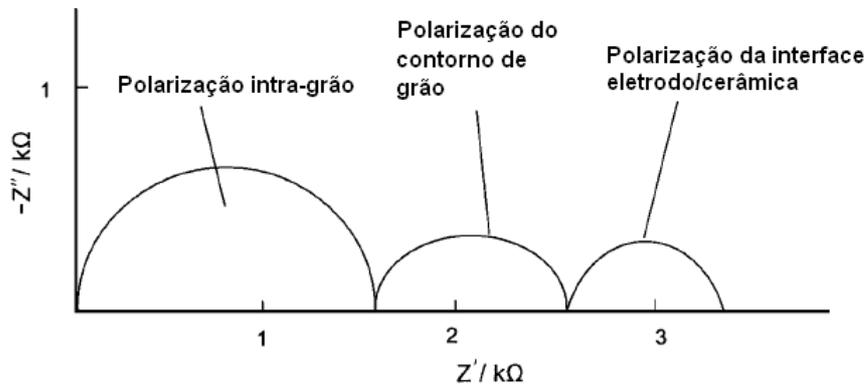
Se a condutividade DC  $\sigma$  não for suficientemente pequena para ser desprezada, então  $\sigma$  trará uma contribuição para a parte imaginária da permissividade complexa (KAO, 2004). Levando a condutividade DC em conta, as equações de Debye tornam-se:

$$\epsilon_r^* - \epsilon_{r\infty}' = \frac{\epsilon_{rs}' - \epsilon_{r\infty}'}{1 + j\omega\tau_0} - j \frac{\sigma}{\omega\epsilon_0} \quad (3.42)$$

e

$$\epsilon_r'' = \frac{(\epsilon_{rs}' - \epsilon_{r\infty}')\omega\tau_0}{1 + \omega^2\tau_0^2} + \frac{\sigma}{\omega\epsilon_0} \quad (3.43)$$

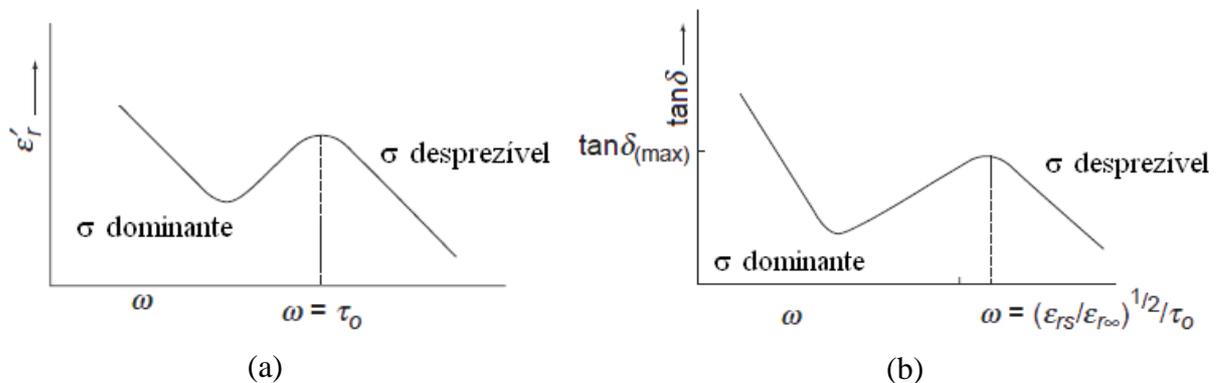
Figura 3.16 - Exemplo de gráfico de impedância ( $-Z''$  versus  $Z'$ )



Fonte: MOULSON; HERBERT, 2003.

A variação de  $\epsilon_r'$  e  $\tan\delta$  com respeito a  $\omega$ , incluindo os efeitos da condutividade DC são mostrados na Figura 3.17, e um diagrama  $\epsilon_r'$  (parte imaginária) versus  $\epsilon_r$  (parte real) na Figura 3.18 (KAO, 2004).

Figura 3.17 - (a)  $\epsilon_r'$  e (b)  $\tan\delta$  em função de  $\omega$  considerando efeitos de condutividade DC

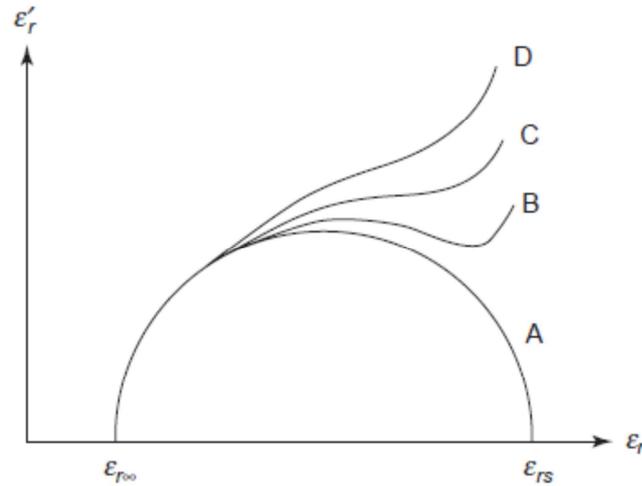


Fonte: KAO, 2004.

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), o que ocasiona a quase impossibilidade de se observar de fato o semicírculo a partir das equações de Debye. Para a maioria dos dielétricos existem vários tipos de dipolos, cada qual com seu próprio tempo de relaxação, ocasionando a existência de variados mecanismos de relaxação associados às diferentes posições de equilíbrio que os dipolos possuem (MOLITON, 2007).

Figura 3.18 - Efeito da condutividade DC nas curvas de  $\epsilon_r'$  (imaginária) versus  $\epsilon_r$  (real):

(A)  $\sigma = 0$ , (B)  $\sigma = \sigma_1 > 0$ , (C)  $\sigma_2 > \sigma_1$ , (D)  $\sigma_3 = \sigma_2$ .



Fonte: KAO, 2004.

Cole e Cole (1941;1942) propuseram então uma alteração na equação de Debye, de modo que:

$$\epsilon_r^* - \epsilon_{r\infty} = \epsilon_r - \epsilon_{r\infty} - j\epsilon_r' = \frac{\epsilon_{rs} - \epsilon_{r\infty}}{1 + (j\omega\tau_0)^{1-\alpha}}, \quad (3.44)$$

em que  $\alpha$  é um parâmetro variável para ajuste da curva ( $0 < \alpha < 1$ ). Quando  $\alpha = 1$ , a equação de Cole-Cole reduz-se à equação de Debye.

Outros pesquisadores sugeriram modificações na equação empírica de Cole-Cole. Elencamos abaixo algumas dessas modificações, conforme cita KAO (2004):

a) Equação de Debye:

$$\epsilon_r^* - \epsilon_{r\infty} = \frac{\epsilon_{rs} - \epsilon_{r\infty}}{1 + j\omega\tau_0}. \quad (3.45)$$

b) Equação de Davidson-Cole:

$$\epsilon_r^* - \epsilon_{r\infty} = \frac{\epsilon_{rs} - \epsilon_{r\infty}}{1 + (j\omega\tau_0)^\beta}. \quad (3.46)$$

c) Equação de Havriliak-Negami:

$$\varepsilon_r^* - \varepsilon_{r\infty} = \frac{\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}}{[1 + (j\omega\tau_0)^{1-\alpha}]^\beta} \quad (3.47)$$

d) Equação de Fuoss-Kirkwood:

$$\varepsilon_r'(\omega) = \frac{2\varepsilon_{r(max)}''}{(\omega\tau)^\lambda + (\omega\tau)^{-\lambda}} \quad (3.48)$$

As equações (3.46) e (3.47) dependem dos parâmetros  $\alpha$  e  $\beta$  escolhidos no intervalo  $0 < \alpha < 1$  e  $0 < \beta < 1$ . A equação (3.48) é a equação semiempírica de Fuoss-Kirkwood (1941), que relata somente a parte imaginária  $\varepsilon_r''$  da constante dielétrica com a frequência, em que  $\lambda$  varia no intervalo  $0 < \lambda < 1$ , e  $\varepsilon_{r(max)}''$  é o máximo valor da tangente de perdas quando  $\omega\tau = 1$ .

A Tabela 2 apresenta um resumo das características dos principais modelos teóricos.

Tabela 2 – Resumo dos principais modelos teóricos usados em espectroscopia de impedância

<b>Modelo</b>	<b>Parâmetro <math>\alpha</math></b>	<b>Parâmetro <math>\beta</math></b>	<b>Parâmetro <math>\lambda</math></b>	<b>Aspecto da curva no gráfico <math>\varepsilon''</math> versus <math>\varepsilon'</math></b>
Debye	0	1	-	Semicírculo perfeito
Cole-Cole	$0 < \alpha < 1$	1	-	Semicírculo deslocado
Davidson-Cole	0	$0 < \beta < 1$	-	Arco assimétrico
Havriliak-Negami	$0 < \alpha < 1$	$0 < \beta < 1$	-	Arco assimétrico deslocado
Fuoss-Kirkwood	-	-	$0 < \lambda < 1$	Forma de sino simétrico

Fonte: Próprio autor.

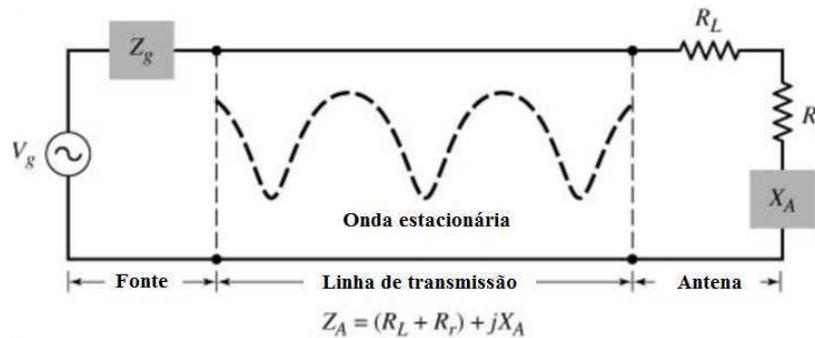
A difundida técnica de Espectroscopia de Impedância tem se mostrado eficaz na caracterização elétrica de interfaces e materiais dielétricos para componentes eletrônicos como capacitores, supercapacitores, baterias, entre outros dispositivos.

### 3.6 Antenas

Uma antena é um dispositivo que transmite ou capta ondas eletromagnéticas no espaço, portanto é uma estrutura intermediária entre o espaço livre e a linha de transmissão. A linha de transmissão pode ter a forma de um cabo coaxial ou um guia de onda (tubo oco), sendo usada para transportar a energia eletromagnética da fonte de transmissão à antena ou da antena ao receptor (BALANIS, 2009).

A Figura 3.19 ilustra um circuito equivalente Thévenin do gerador, da linha de transmissão e da antena no modo de transmissão.

Figura 3.19 - Circuito equivalente Thévenin do gerador, da linha de transmissão e da antena no modo de transmissão.



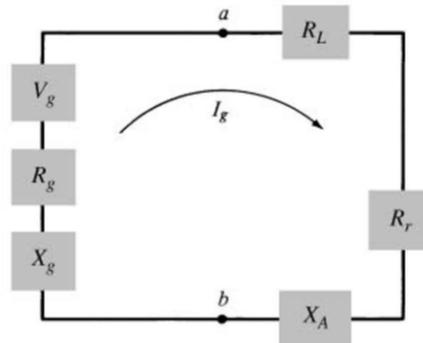
Fonte: BALANIS, 2009.

No circuito equivalente, observa-se a fonte de transmissão representada por um gerador, cuja tensão de pico é  $V_g$  e cuja impedância interna é  $Z_g$ , a linha de transmissão representada por uma linha de impedância característica  $Z_c$  (não indicada) e a antena representada por uma carga  $Z_A$  [ $Z_A = (R_L + R_r) + jX_A$ ] conectada à linha de transmissão. A componente resistiva de  $Z_A$  consiste de duas parcelas,  $R_L$  (resistência de perda por condução e perda dielétrica da antena) e  $R_r$  (resistência de radiação da antena). A componente reativa de  $Z_A$  equivale à reatância associada à radiação pela antena.

A Figura 3.20 mostra o circuito equivalente Thévenin apenas da antena transmissora, enquanto que a Figura 3.21 apresenta o seu circuito equivalente Norton. Estes circuitos podem ser usados para representar antenas simples e de pequenas dimensões. Não pode, entretanto, ser usado para antenas que contém dielétricos imperfeitos (com perdas) ou antenas sobre plano de terra imperfeito, pois, nesses casos, a resistência de perda não pode ser

representada em série com a resistência de radiação da antena (BALANIS, 2009). Nota-se que tais modelos têm caráter introdutório, elementar e conceitual.

Figura 3.20 - Circuito equivalente Thévenin da antena transmissora.



Fonte: BALANIS, 2009.

No circuito equivalente de Thévenin apresentado, a impedância interna do gerador  $Z_g$  é decomposta em suas componentes real (resistência  $R_g$ ) e imaginária (reatância  $X_g$ ). A corrente  $I_g$  que circula na malha é dada por:

$$I_g = \frac{V_g}{Z_g + Z_A} = \frac{V_g}{(R_r + R_L + R_g) + j(X_A + X_g)}, \quad (3.49)$$

e sua magnitude é dada por:

$$|I_g| = \frac{|V_g|}{\sqrt{(R_r + R_L + R_g)^2 + (X_A + X_g)^2}}. \quad (3.50)$$

A potência entregue à antena para radiação ( $P_r$ ) é dada por:

$$P_r = \frac{1}{2} |I_g|^2 R_r = \frac{|V_g|^2}{2} \left[ \frac{R_r}{(R_r + R_L + R_g)^2 + (X_A + X_g)^2} \right], \quad (3.51)$$

enquanto a potência dissipada ( $P_L$ ) na carga é dada por:

$$P_L = \frac{1}{2} |I_g|^2 R_L = \frac{|V_g|^2}{2} \left[ \frac{R_L}{(R_r + R_L + R_g)^2 + (X_A + X_g)^2} \right]. \quad (3.52)$$

A potência restante é dissipada na forma de calor na resistência interna do gerador ( $P_g$ ), sendo dada por:

$$P_g = \frac{1}{2} |I_g|^2 R_g = \frac{|V_g|^2}{2} \left[ \frac{R_g}{(R_r + R_L + R_g)^2 + (X_A + X_g)^2} \right]. \quad (3.53)$$

A máxima transferência de potência ocorre quando há casamento conjugado, ou seja:

$$R_r + R_L = R_g, \quad (3.54)$$

o que equivale a dizer que:

$$X_A = -X_g. \quad (3.55)$$

Portanto, as potências  $P_r$ ,  $P_L$  e  $P_g$  tornam-se, respectivamente:

$$P_r = \frac{|V_g|^2}{2} \left[ \frac{R_r}{4(R_r + R_L)^2} \right] = \frac{|V_g|^2}{8} \left[ \frac{R_r}{(R_r + R_L)^2} \right], \quad (3.56)$$

$$P_L = \frac{|V_g|^2}{2} \left[ \frac{R_L}{4(R_r + R_L)^2} \right] = \frac{|V_g|^2}{8} \left[ \frac{R_L}{(R_r + R_L)^2} \right] \quad (3.57)$$

e

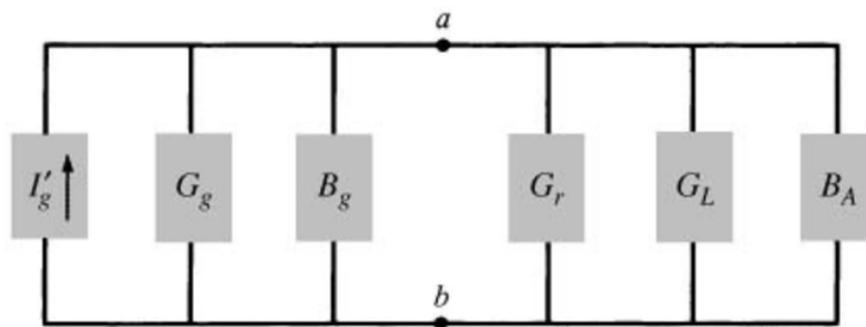
$$P_g = \frac{|V_g|^2}{2} \left[ \frac{R_g}{4(R_r + R_L)^2} \right] = \frac{|V_g|^2}{8} \left[ \frac{R_r + R_L}{(R_r + R_L)^2} \right] = \frac{|V_g|^2}{8} \left[ \frac{1}{R_r + R_L} \right]. \quad (3.58)$$

A potência fornecida pelo gerador ( $P_s$ ), na condição de casamento conjugado, é dada por:

$$P_s = \frac{1}{2} V_g I_g^* = \frac{1}{2} V_g \left[ \frac{V_g^*}{2(R_r + R_L)} \right] = \frac{|V_g|^2}{4} \left[ \frac{1}{R_r + R_L} \right]. \quad (3.59)$$

Na ocorrência de casamento conjugado, metade da potência fornecida pelo gerador é entregue à antena, enquanto a outra metade é dissipada na sua própria resistência interna ( $R_g$ ). Da potência entregue à antena, parte é irradiada através do mecanismo provido pela resistência de radiação e parte é dissipada como calor, o que afeta parcialmente a eficiência total da antena (BALANIS, 2009). Em situações reais, toda linha de transmissão apresenta perdas que reduzem a potência disponível a ser irradiada pela antena.

Figura 3.21 - Circuito equivalente Norton da antena transmissora.

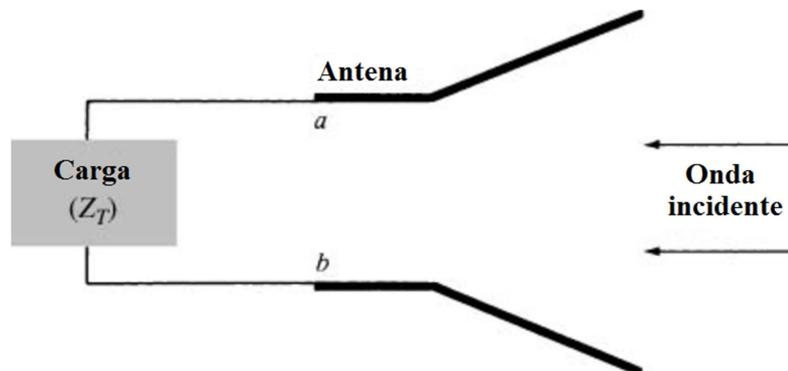


Fonte: BALANIS, 2009.

No circuito equivalente Norton, temos as seguintes grandezas envolvidas:  $G_g$  é a condutância do gerador, que está em paralelo com a sua susceptância  $B_g$ .  $G_r$  e  $G_L$  são as condutâncias de radiação e de perda da antena de transmissão;  $B_A$  é a susceptância da antena e  $I'_g$  é a corrente de Norton do gerador. Da teoria de circuitos, sabe-se que é possível converter um circuito Thévenin em seu equivalente Norton e vice-versa.

A Figura 3.22 mostra a antena sendo utilizada no modo de recepção. Na recepção, a onda irradiada incidente induz uma tensão  $V_T$ , análoga à tensão  $V_g$  do modo de transmissão.

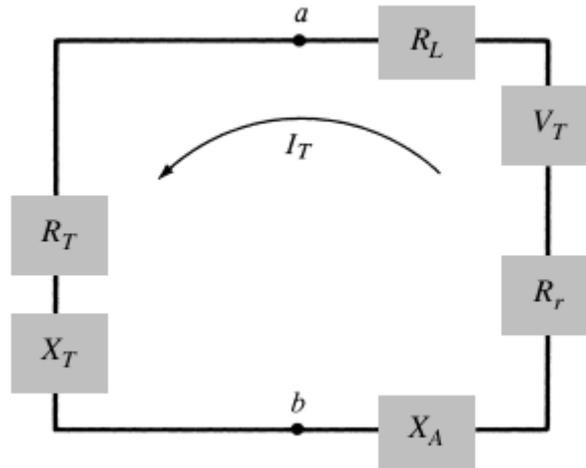
Figura 3.22 - Antena operando no modo de recepção.



Fonte: BALANIS, 2009.

A Figura 3.23 mostra o circuito equivalente Thévenin da antena receptora, enquanto que a Figura 3.24 apresenta o seu circuito equivalente Norton.

Figura 3.23 - Circuito equivalente Thévenin no modo de recepção.



Fonte: BALANIS, 2009.

Utilizando um procedimento similar ao que foi discutido para a antena no modo de transmissão, pode-se mostrar que as potências entregues a  $R_T$ ,  $R_r$  e  $R_L$  são dadas, respectivamente, por:

$$P_T = \frac{|V_T|^2}{2} \left[ \frac{R_T}{4(R_r + R_L)^2} \right] = \frac{|V_T|^2}{8} \left[ \frac{R_T}{(R_r + R_L)^2} \right] = \frac{|V_T|^2}{8} \left[ \frac{1}{R_r + R_L} \right] = \frac{|V_T|^2}{8R_T}, \quad (3.60)$$

$$P_r = \frac{|V_T|^2}{2} \left[ \frac{R_r}{4(R_r + R_L)^2} \right] = \frac{|V_T|^2}{8} \left[ \frac{R_r}{(R_r + R_L)^2} \right] \quad (3.61)$$

e

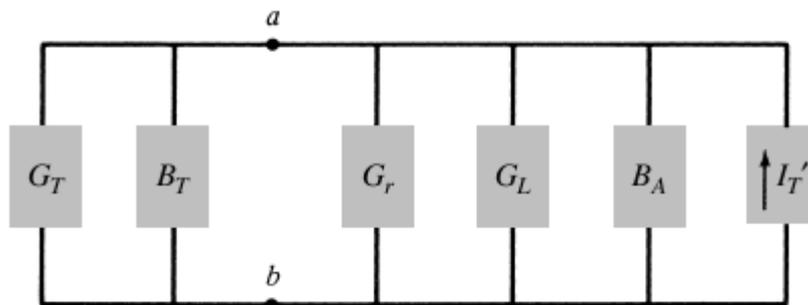
$$P_L = \frac{|V_T|^2}{8} \left[ \frac{R_L}{(R_r + R_L)^2} \right]. \quad (3.62)$$

A potência induzida  $P_c$  (extraída ou capturada) é dada por:

$$P_c = \frac{1}{2} V_T I_T^* = \frac{1}{2} V_T \left[ \frac{V_T^*}{2(R_r + R_L)} \right] = \frac{|V_T|^2}{4} \left[ \frac{1}{R_r + R_L} \right]. \quad (3.63)$$

Esta potência é equivalente à potência  $P_s$  avaliada anteriormente no modo de transmissão. A potência  $P_r$  (no modo de recepção) entregue a  $R_r$  é chamada de potência espalhada (ou rerradiada). Em condições de casamento conjugado, as equações (3.60) a (3.63) indicam que metade da potência total capturada ou extraída é entregue à carga  $R_T$ , enquanto a outra metade é espalhada ou rerradiada através de  $R_r$  e dissipada como calor através de  $R_L$  (BALANIS, 2009). Se não houver perdas ( $R_L = 0$ ), na melhor das hipóteses (casamento conjugado), metade da potência capturada deverá ser espalhada enquanto a outra metade será entregue à carga.

Figura 3.24 - Circuito equivalente Norton, modo de recepção.



Fonte: BALANIS, 2009.

No circuito equivalente Norton, temos as seguintes grandezas envolvidas:  $G_T$  é a condutância da carga, que está em paralelo com a sua susceptância  $B_T$ .  $G_r$  e  $G_L$  são as condutâncias de radiação e de perda da antena de recepção;  $B_A$  é a susceptância da antena e  $I_T'$  é a corrente de Norton.

### 3.6.1 Tipos de antenas

O projeto de uma antena deve ser desenvolvido considerando-se a geometria dos elementos irradiantes. Esta geometria leva a uma classificação dos seguintes tipos de antenas:

- a) Antenas filamentosas: são aquelas constituídas por fios dispostos em linha reta ou curvados. Nesta categoria, existem as antenas dipolo, de quadro e helicoidal;
- b) Antenas de abertura: geralmente têm formato de corneta (piramidal ou cônica) ou guia de onda, sendo usadas em aplicações aeronáuticas e espaciais;

- c) Antenas de microfita: consistem em uma plaqueta (*patch*) metálica (retangular, circular, etc.) colocada sobre um substrato aterrado. Tais antenas são discretas, moldáveis a superfícies planas ou curvas e têm baixo custo de fabricação, além do baixo peso. Podem ser montadas na superfície de aeronaves de alto desempenho, naves espaciais, satélites, mísseis, automóveis e em aparelhos de telefonia celular (BALANIS, 2009; KUMAR; RAY, 2003; LEE; CHEN, 1997);
- d) Conjuntos de antenas (*arrays*): agrupamento de vários elementos irradiantes que apresentam, de acordo com sua configuração elétrica e geométrica, as características desejadas de radiação (HANSEN, 2009);
- e) Antenas refletoras: são antenas que refletem o sinal emitido por um circuito alimentador, enviando ondas eletromagnéticas para grandes distâncias (comunicação espacial), bem como captando ondas vindas do espaço distante (radioastronomia). Antenas refletoras comuns são as antenas parabólicas, elípticas, hiperbólicas, circulares e de canto (KRAUS, 1988);
- f) Antenas-Lente: usadas para colimar a energia de um feixe incidente, melhorando a sua recepção. Podem transformar ondas divergentes em ondas planas.
- g) Antenas inteligentes: utilizam processamento de sinal das ondas captadas em um conjunto de antenas (sensores), usando filtragem espacial - o que torna possível receber energia de uma direção particular e simultaneamente bloquear energia de outra direção (GODARA, 2004).
- h) Antenas dielétricas ressoadoras: fabricadas com material cerâmico, tais antenas apresentam baixas perdas por condução e são flexíveis atendendo a um amplo espectro de frequências. Vários mecanismos de alimentação podem ser usados, tornando-as integráveis a diferentes tecnologias existentes (PETOSA, 2007).

### 3.6.2 Parâmetros de Antenas

A descrição das características de uma antena, bem como a avaliação de seu desempenho depende de uma série de parâmetros que serão descritos sucintamente a seguir:

- a) Densidade de potência radiada: a quantidade usada para descrever a potência associada a ondas eletromagnéticas é o vetor de Poynting instantâneo, definido como:

$$\mathcal{W} = \mathcal{E} \times \mathcal{H}. \quad (3.64)$$

Nesta expressão,  $\mathcal{W}$  é o vetor de Poynting instantâneo,  $\mathcal{E}$  é a intensidade de campo elétrico instantâneo, e  $\mathcal{H}$  é a intensidade de campo magnético instantâneo. Como o vetor de Poynting representa densidade de potência, medida em W/m<sup>2</sup>, 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, na forma da equação a seguir:

$$\mathcal{P} = \oint_S \mathcal{W} \cdot d\mathbf{s} = \oint_S \mathcal{W} \cdot \hat{\mathbf{n}} da, \quad (3.65)$$

em que  $\hat{\mathbf{n}}$  é o vetor unitário normal à superfície e  $da$  é o elemento infinitesimal de área da superfície fechada. A média temporal do vetor de Poynting (densidade média de potência) pode ser escrita como:

$$\mathbf{W}_{méd}(x, y, z) = \frac{1}{2} \text{Re}[\mathbf{E} \times \mathbf{H}^*], \quad (3.66)$$

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

- b) Diagrama de Radiação: é definido como uma função matemática ou representação gráfica das propriedades de radiação da antena em função das coordenadas espaciais (BALANIS, 2009). A legislação brasileira que trata do assunto define, conforme resoluções da ANATEL (Agência Nacional de Telecomunicações), que o diagrama de radiação é um “diagrama representando a densidade de potência radiada pela antena, em um dado plano, a uma distância constante da antena, em função de um ângulo medido a partir de uma direção de referência, para uma dada polarização do campo elétrico” (ANATEL, 2011). A citada norma considera diagramas descritos em função do sistema de coordenadas esféricas. Dentre os diagramas de radiação,

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);

- c) Intensidade de Radiação: é definida como “a potência radiada pela antena por unidade de ângulo sólido”. É um parâmetro de campo distante que pode ser obtido de acordo com:

$$U = r^2 W_{\text{rad}}, \quad (3.67)$$

em que  $U$  é a intensidade de radiação (W/unidade de ângulo sólido),  $W_{\text{rad}}$  é a densidade de radiação, ou seja, é aquela densidade de potência associada à parcela real do campo eletromagnético de uma antena ( $\text{W/m}^2$ ) e  $r$  é a distância considerada até a antena;

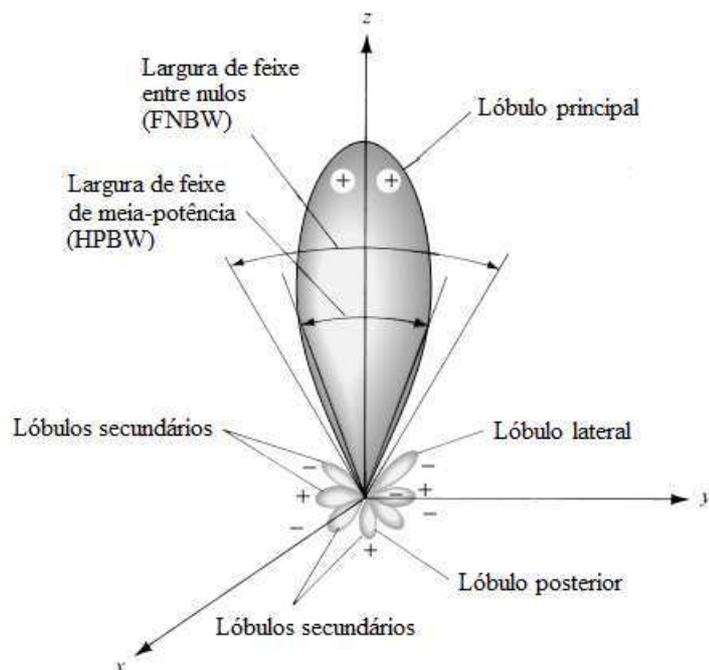
- d) Largura de Feixe: é definida como a separação angular entre dois pontos idênticos e em lados opostos do máximo do diagrama de radiação. As larguras de feixe mais usadas são a Largura de Feixe de Meia Potência (*HPBW – Half-Power Bandwidth*) e a Largura de Feixe entre Nulos (*FNBW – First-Null Bandwidth*). A Figura 3.20 apresenta tais larguras de feixe, bem como alguns lóbulos de radiação de um padrão de antena. Os lóbulos são porções de um diagrama de radiação limitadas por regiões de intensidade de radiação relativamente fracas (BALANIS, 2009);
- e) Diretividade: segundo norma IEEE (1983), a diretividade de uma antena é definida como “a razão entre a intensidade de radiação em uma dada direção da antena e a intensidade de radiação média. A intensidade de radiação média é igual à potência total radiada pela antena dividida por  $4\pi$ . Caso a direção não seja especificada, considerar-se-á a direção de máxima intensidade de radiação”. Na Figura 3.26, observa-se o gráfico linear do diagrama de potência bidimensional correspondente à Figura 3.25;
- f) Eficiência: uma antena apresenta vários tipos de eficiência, dentre as quais a eficiência de reflexão ( $e_r$ ), que traduz o descasamento de impedância entre a linha de transmissão e a 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 ( $e_0$ ) é o produto destas três eficiências, ou seja:

$$e_0 = e_r \cdot e_c \cdot e_d = e_r \cdot e_{cd} = (1 - |\Gamma|^2) e_{cd} = \left(1 - \left|\frac{Z_{in} - Z_0}{Z_{in} + Z_0}\right|^2\right) e_{cd}, \quad (3.68)$$

em que  $\Gamma$  é o coeficiente de reflexão de tensão na entrada dos terminais da antena;  $Z_{in}$  é a impedância de entrada da antena e  $Z_0$  é a impedância característica da linha de transmissão;

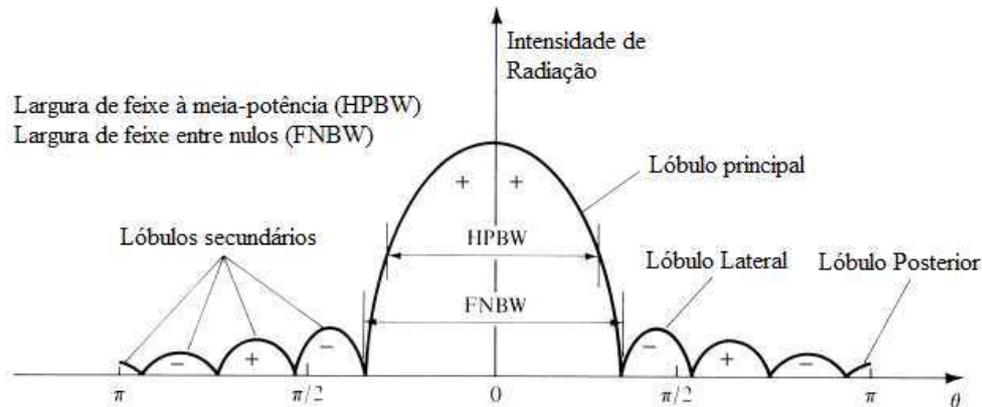
Figura 3.25 - Larguras de feixe e lóbulos de um diagrama de radiação.



Fonte: BALANIS, 2009.

- g) Ganho: em uma dada direção, o ganho é definido como “a razão entre a intensidade de radiação, em uma dada direção, e a intensidade de radiação que seria obtida se a potência aceita pela antena fosse radiada isotropicamente. A intensidade de radiação correspondente à potência radiada isotropicamente é igual à potência aceita pela antena (potência de entrada) dividida por  $4\pi$ ” (BALANIS, 2009);

Figura 3.26 - Gráfico bidimensional de um diagrama de radiação.



Fonte: BALANIS, 2009.

- h) Eficiência de Feixe: poderá indicar a 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 radiação);
- i) Largura de Banda: é definida como “a faixa de frequências na qual o desempenho da antena, referido a algumas características, atende um padrão especificado”;
- j) Polarização: a polarização da antena é a polarização da onda radiada, geralmente especificada em relação à direção de ganho máximo. A polarização da onda radiada descreve a direção e a amplitude variantes no tempo do vetor campo elétrico instantâneo. 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). A polarização pode ser classificada como: linear, circular ou elíptica;
- k) Impedância de Entrada: é definida como “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);
- l) Comprimento Vetorial Equivalente: é uma quantidade usada para determinar a tensão induzida em seus terminais em circuito aberto, quando da incidência de uma onda. É uma quantidade vetorial complexa, também chamada de altura

efetiva, sendo uma grandeza de campo distante. É utilizado também para determinar sua eficiência de polarização;

- m) Áreas Equivalentes de Antena: estas áreas são usadas para descrever as características de recepção da antena quando uma onda incide sobre ela. Algumas destas áreas são 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 tratar ainda da 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, 2009);
- n) Diretividade Máxima e Máxima Área Efetiva: a máxima área (abertura) efetiva ( $A_{em}$ ) de qualquer antena está relacionada à sua diretividade máxima ( $D_0$ ) por:

$$A_{em} = \frac{\lambda^2}{4\pi} D_0; \quad (3.69)$$

- o) Temperatura de iluminação e temperatura de antena: a temperatura de iluminação está relacionada com a emissividade ( $\epsilon$ ) de um corpo ou material, que por sua vez relaciona-se com a capacidade de um material absorver e radiar energia. A temperatura de uma antena, medida em kelvin, é dada pela equação:

$$T_A = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi T_B(\theta, \phi) G(\theta, \phi) \sin\theta d\theta d\phi}{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi G(\theta, \phi) \sin\theta d\theta d\phi}, \quad (3.70)$$

em que:  $T_A$  é a temperatura da antena (temperatura efetiva de ruído da resistência de radiação da antena);  $G(\theta, \phi)$  é o diagrama de ganho (potência) da antena;  $T_B$  é a temperatura de iluminação, que por sua vez é dada por:

$$T_B(\theta, \phi) = \epsilon(\theta, \phi) T_m = (1 - |\Gamma|^2) T_m, \quad (3.71)$$

em que:  $\epsilon$  é a emissividade,  $T_m$  é a temperatura molecular (física),  $\Gamma$  é o coeficiente de reflexão da superfície para a polarização da onda.

### 3.7 Antenas Ressoradoras Dielétricas

Durante muitos anos os ressoadores dielétricos (RD) foram usados principalmente em dispositivos de microondas, como osciladores e filtros, onde o ressoador dielétrico é normalmente feito com material de alta permissividade dielétrica, ou seja, constante dielétrica  $\epsilon_r$  maior que 20 (KAFJEZ; GUILLON, 1986) e fator de qualidade (Q) até valores da ordem de 10.000. Devido a essas aplicações tradicionais, os RD foram tratados como dispositivos capazes de armazenar energia e radiadores.

A partir da década de 1980, houve um interesse na aplicação dos ressoadores dielétricos como antenas dielétricas. Desde então, duas classes de inovadoras antenas têm sido investigadas e extensivamente citadas e difundidas na literatura, *microstrip* (antena de microlinha) e antenas ressoadoras dielétricas (DRA). A grande vantagem desses tipos de antenas é o fato de não possuírem perdas por condução elétrica, como ocorre nas antenas metálicas tradicionais. Suas perdas pequenas, na prática, são referentes a imperfeições nos materiais dielétricos dos quais as antenas são fabricadas. Com isso, as antenas ressoadoras dielétricas possuem grande eficiência de radiação por haver poucas perdas devido à ausência de metais, tornando possível a utilização das DRAs em aplicações na faixa de microondas e ondas milimétricas, onde as perdas por condução se tornam muito grandes quando se utilizam antenas metálicas (LUK; LEUNG, 2003).

Após o estudo da DRA cilíndrica (LONG; McALLISTER; CHEN, 1983), foram investigadas DRAs retangulares (McALLISTER; LONG; CONWAY, 1983) e semi-esféricas (McALLISTER; LONG, 1984). Outras formas, como antenas triangulares, esférica e anel-cilíndrico também foram estudadas posteriormente (DE YOUNG; LONG, 2006; LUK; LEUNG, 2003).

Diversas características das DRA e antenas *microstrip* são comuns porque ambas comportam-se como cavidades ressonantes. As características que tornam as DRA adequadas potencialmente para aplicações práticas são (LUK; LEUNG, 2003):

- a) Possuir geometria simples: cilíndrica, esférica, retangular – o que facilita o processo de fabricação, principalmente se for empregado o método de estado sólido.

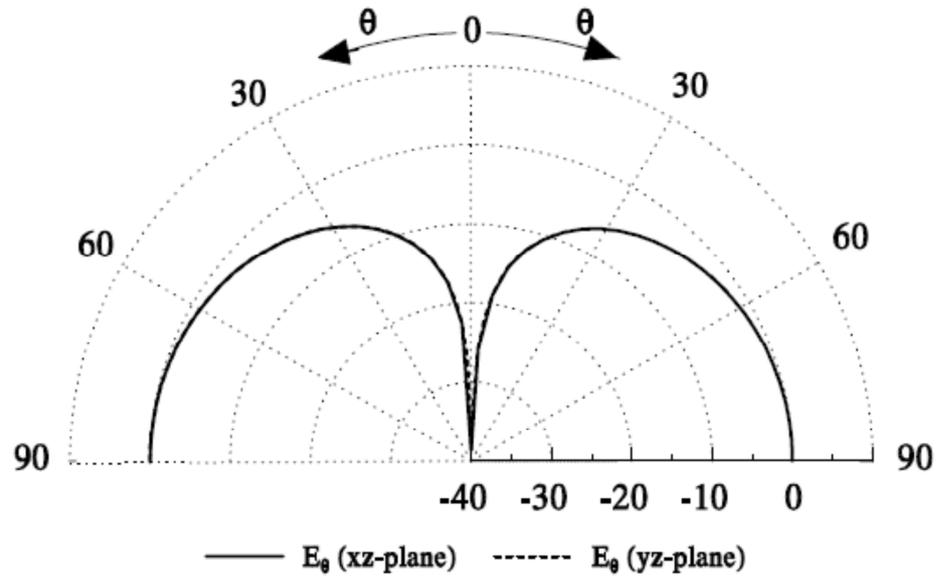
- b) Ser muito compacta em alta frequência, com alto valor de permissividade (30 a 100). Possuem dimensão proporcional a  $(\lambda_0 / \sqrt{\epsilon_r'})$ , onde  $(\lambda_0)$  é o comprimento de onda no espaço livre na frequência de ressonância  $(f_r)$  da DRA. Esse fator de miniaturização é seguido para todos os dispositivos que possam ser utilizados em microondas ou rádio frequência, ou seja, quanto maior o valor da permissividade dielétrica  $(\epsilon_r')$  menor o tamanho da antena.
- c) Ter grande eficiência de radiação por não apresentar perdas por condução.
- d) Possuir mecanismo de excitação simples, o que as tornam flexíveis e fáceis de controlar.
- e) Diferentes padrões de radiação de campo distante são permitidos. Para uma dada geometria do ressoador, o padrão de radiação pode ser alterado simplesmente por meio da mudança do modo de ressonância excitado.

As diferentes DRAs com suas respectivas geometrias devem satisfazer várias especificações, incluindo a frequência de ressonância  $(f_r)$ , a distribuição de campo dentro do ressoador, o campo irradiado e largura de banda  $(BW)$  (LUK; LEUNG, 2003).

### **3.7.1 Análise da antena ressoadora dielétrica cilíndrica**

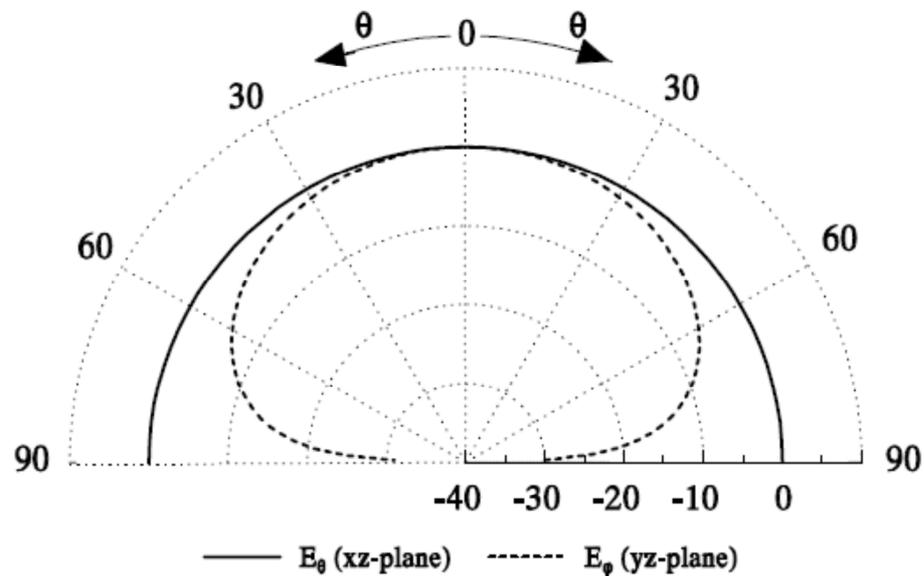
Os principais modos ressonantes são chamados Transversal Elétrico (TE) e Transversal Magnético (TM), e podem aparecer também os modos híbridos (HEM). Os modos TE e TM podem ser entendidos como aqueles modos cuja componente de campo elétrico e magnético, respectivamente, em um dado eixo é nula. O modo HEM com relação a um eixo de propagação é um modo híbrido que possui os campos elétricos e magnéticos transversais ao eixo de propagação. Geralmente, os modos que são utilizados para aplicações em que o ressoador é o elemento radiante são os modos  $TM_{01\delta}$ ,  $TE_{01\delta}$  e  $HEM_{11\delta}$  (PETOSA, 2007). Os padrões de radiação para estes modos são mostrados nas Figuras 3.27 e 3.28, para os modos  $TM_{01}$  e  $HEM_{11}$ , respectivamente (LUK; LEUNG, 2003).

Figura 3.27 - Diagrama de radiação do modo  $TM_{01}$  sobre um plano de terra infinito



Fonte: LUK; LEUNG, 2003.

Figura 3.28 - Diagrama de radiação do modo  $HEM_{11}$  sobre um plano de terra infinito



Fonte: LUK; LEUNG, 2003.

A Figura 3.29 mostra a geometria de uma DRA cilíndrica, de raio  $a$ , e altura  $d$ . Esta geometria permite a propagação de três tipos de modos: TE e TM (em relação a  $z$ ) e o modo híbrido (HEM), dependente de  $\phi$ . A solução aproximada para os campos dentro do ressonador usando-se coordenadas cilíndricas e o modelo de cavidades ressonantes, e assumindo que as condições de contorno são de paredes perfeitamente magnéticas (modelo de

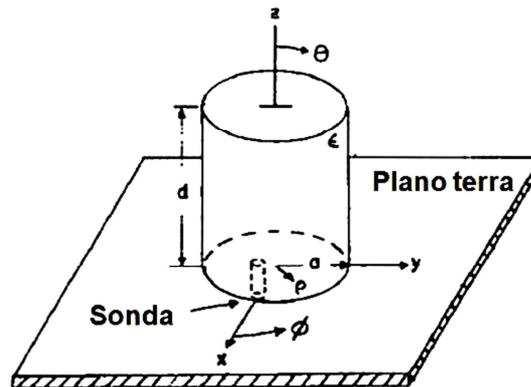
cavidade ressonante), é dada pelas equações (3.71) e (3.72), e podemos escrever as funções de ondas, para os modos TE e TM na direção de  $z$ , como (LUK; LEUNG, 2003; LONG; McALLISTER; CHEN, 1983):

$$\psi_{TE_{n\phi m}} = J_n \left( \frac{X_{np}}{a} \rho \right) \begin{cases} \text{sen}(n\phi) \\ \text{cos}(n\phi) \end{cases} \text{sen} \left[ \frac{(2m+1)\pi z}{2d} \right] \quad (3.72)$$

e

$$\psi_{TM_{n\phi m}} = J_n \left( \frac{X_{np}}{a} \rho \right) \begin{cases} \text{sen}(n\phi) \\ \text{cos}(n\phi) \end{cases} \text{cos} \left[ \frac{(2m+1)\pi z}{2d} \right]. \quad (3.73)$$

Figura 3.29 - DRA cilíndrico com plano de terra em  $z = 0$



Fonte: PEREIRA *et al.*, 2009.

Os índices subscritos em cada modo ( $TE_{n\phi m}$ ) e ( $TM_{n\phi m}$ ) se referem às variações do campo nas direções azimutal ( $n = \phi$ ), radial ( $p = \rho$ ) e axial ( $m = z$ ).  $J_n$  é a função de Bessel de ordem  $n$  de primeira ordem, com  $J_n(X_{np}^{TE}) = 0$ ,  $J_n(X_{np}^{TM}) = 0$ ,  $n = 1, 2, 3, \dots$ ,  $p = 1, 2, 3, \dots$ ,  $m = 0, 1, 2, 3, \dots$

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

$$k_\rho^2 + k_z^2 = \epsilon_r \left( \frac{2\pi f}{c} \right)^2, \quad (3.74)$$

em que  $k_\rho$  e  $k_z$  são os números de onda dentro do ressonador nas direções  $\rho$  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:

$$k_\rho = \frac{1}{a} \left\{ \frac{X_{np}^{TE}}{X_{np}^{TM}} \right\}, \quad (3.75)$$

$$k_z = \frac{(2m+1)\pi}{2d}. \quad (3.76)$$

Pode-se obter a frequência de ressonância substituindo as equações (3.75) e (3.76) na equação (3.73), resultando em:

$$f_{npm} = \frac{1}{2\pi a \sqrt{\mu\epsilon}} \sqrt{\left\{ \frac{X_{np}^{TE^2}}{X_{np}^{TM^2}} \right\} + \left[ \frac{\pi a}{2d} (2m + 1) \right]^2}. \quad (3.77)$$

Com isso pode-se observar que o ressonador dielétrico cilíndrico oferece grande flexibilidade, pois através da razão raio ( $a$ ) por altura ( $d$ ) do ressonador pode-se controlar a frequência de ressonância e o fator de qualidade com boa precisão, uma vez que a permissividade ( $\epsilon$ ) e a permeabilidade ( $\mu$ ) são características do próprio material em estudo.

Dentre os mecanismos de excitação das DRA, temos: abertura, microlinha, sonda coaxial, coplanar, dentre outras (COSTA, 2007). Podem-se excitar diferentes modos de ressonância, dependendo da posição da sonda. Quando o excitador é colocado no centro da DRA, o modo  $TM_{11\delta}$  é excitado. Se posicionarmos o alimentador lateralmente, teremos a excitação do modo  $HEM_{11\delta}$ . Esta segunda técnica é bastante utilizada, pois evita a perfuração da antena (PETOSA, 2007). O inconveniente, neste caso, é a existência de *gaps* de ar entre a sonda e a DRA, o que pode alterar drasticamente a sua permissividade efetiva.

### 3.7.2 Propriedades dielétricas na faixa de microondas

As principais propriedades dielétricas a serem avaliadas na região de microondas são: largura de banda, casamento de impedância, permissividade dielétrica, fator de qualidade (Q) e o coeficiente de temperatura da frequência de ressonância ( $\tau_f$ ).

A permissividade dielétrica relativa ( $\epsilon_r$ ) de um material mostra sua capacidade de armazenamento de energia quando um potencial é aplicado através dele. Esta propriedade está relacionada com a polarização e capacitância. Para miniaturização de circuitos é empregado, geralmente, um material com  $\epsilon_r$  elevado. Podemos obter  $\epsilon_r$  a partir da expressão:

$$\lambda_d = \frac{\lambda_0}{\sqrt{\epsilon_r}}, \quad (3.78)$$

em que  $\lambda_d$  é o comprimento de onda no dielétrico e  $\lambda_0$  é o comprimento de onda no vácuo. As dimensões de uma amostra do dielétrico simples deve ser uma integral múltipla da metade do comprimento de onda no dielétrico para que o dielétrico ressoe no modo fundamental. Se o comprimento de onda é diminuído, as dimensões físicas do ressoador devem ser diminuídos também. A permissividade do material determina a velocidade relativa que um sinal elétrico pode viajar em um material (SEBASTIAN, 2008).

A miniaturização é possível porque o comprimento de onda dentro do ressoador dielétrico é inversamente proporcional à raiz quadrada da sua permissividade como mostra a equação (3.77) (SEBASTIAN, 2008; OHSATO, 2005; REANEY; IDDLES, 2006).

O coeficiente de temperatura na frequência de ressonância ( $\tau_f$ ) é o parâmetro que indica a estabilidade térmica do ressoador. O  $\tau_f$  indica o quanto a frequência de ressonância varia com a mudança de temperatura. Os dispositivos eletrônicos com ressoadores de microondas requerem valores de  $\tau_f$  o mais próximo possível de zero. Circuitos de microondas devem ter valor de  $\tau_f$  menor ou igual a 10 ppm/°C. A origem deste parâmetro é relacionada ao coeficiente de expansão linear  $\alpha_L$ , o qual afeta as dimensões do ressoador e sua constante dielétrica com a temperatura (SEBASTIAN, 2008; REANEY; IDDLES, 2006). Esta relação pode ser expressa matematicamente por:

$$\tau_f = -\alpha_L - \frac{\tau_\epsilon}{2}, \quad (3.79)$$

em que  $\tau_\epsilon$  é o coeficiente de temperatura da permissividade e  $\alpha_L$  é o coeficiente de expansão linear do material dielétrico.

O  $\tau_f$  pode ser medido experimentalmente pelo deslocamento do pico da frequência de ressonância do modo TE<sub>011</sub> quando a temperatura é variada de forma lenta. Para medir o  $\tau_f$

foi adotado um procedimento alternativo apresentado recentemente na literatura (SILVA; FERNANDES; SOMBRA, 2012) em relação ao método tradicional (método Courtney).

### ***3.7.3 Simulação computacional da antena ressoadora dielétrica cilíndrica***

A fabricação eficaz de componentes de alta frequência e sistemas para aplicações em microondas é fortemente associada à eficiência das ferramentas de projeto assistido por computador (CAD) em vários aspectos (HAZDRA; POLÍVKA; SOKOL, 2005).

Simuladores de campo eletromagnético têm se tornado uma ferramenta bastante utilizada no projeto de circuitos e sistemas de micro-ondas. A utilização eficaz dos simuladores de campo eletromagnético (EM) permite uma redução substancial do tempo para realizar projetos, fornecendo resultados confiáveis e próximos da realidade. Estes tipos de simuladores são ferramentas eficientes para modelagem de componentes passivos de circuitos de micro-ondas, com uma grande variedade de geometria e propriedades estruturais, possibilitando a simulação de, por exemplo, antenas, filtros, ressoadores, acopladores, circuitos multicamada.

Além disso, os algoritmos de simulação possibilitam a solução de problemas com características não lineares, fornecendo uma solução através da linearização por partes (HAZDRA; POLÍVKA; SOKOL, 2005). Embora seja difícil resumir descritivamente o conjunto dos simuladores existentes, as Seções 3.8.2.1 e 3.8.2.2 procuram realizar esta tarefa sucintamente, considerando os simuladores comerciais mais conhecidos.

#### ***3.7.3.1 Classificação a partir do domínio de solução***

Os métodos numéricos aplicados ao eletromagnetismo podem ser divididos em três categorias: soluções no domínio do tempo, no domínio da frequência e modos autoexcitados (*eigenmode*).

Os algoritmos de solução no domínio temporal geralmente empregam as equações de Maxwell na forma diferencial. Basicamente, após a discretização, a estrutura simulada é excitada através de guias de onda, as equações algébricas são usadas para atualizar os vetores de campo em função do tempo e espaço até atingir a convergência. Os métodos numéricos geralmente utilizados para este tipo de método são os métodos de diferença finita no domínio do tempo (FDTD), Integração Finita (FIT) e Matriz de Linha de Transmissão (TLM).

Os algoritmos comerciais mais conhecidos utilizando solução no domínio temporal são: CST Microwave Studio® (CST MWS), Semcad®, IMST EMPIRE®, QuickWave® e Mefisto®.

Os algoritmos no domínio da frequência geralmente resolvem as equações de Maxwell utilizando a forma integral. Estes algoritmos discretizam o domínio de solução e montam uma matriz. Para encontrar a solução pode-se utilizar a operação de inversão ou utilizar métodos iterativos para encontrar a solução. Cada componente de frequência possui uma matriz de solução associada, utilizando o método para todas as operações citadas anteriormente. Geralmente este tipo de algoritmo utiliza os Métodos de Elementos Finitos (FEM), dos Momentos (MoM) ou do domínio Espectral (SDM).

A seguir são listados os simuladores mais conhecidos: Zeland IE3D®, Ansoft HFSS®, Ansoft Designer®, Microwave Wizard® e FEMLAB®.

Usando a transformada de Fourier discreta (*Discrete Fourier Transform*- DFT) ou a transformada rápida de Fourier (*Fast Fourier Transform* - FFT), é fácil converter a resposta temporal para o domínio da frequência em uma banda desejada.

No último tipo de modo de solução, os algoritmos procuram os modos autoexcitáveis ou “*eigenmode*”, que estão contidas nas soluções da equação de onda homogêneas. Este tipo de algoritmo é utilizado para modelar ressoadores e alguns tipos de antenas, sendo muito útil para calcular e identificar modos de transmissão permitidos, antes de aplicar a excitação. Isto possibilita um ponto de partida inicial para simulações de grande porte. Os programas comerciais, Ansoft HFSS®, FEMLAB® e CST MWS® possuem este tipo de solução.

### 3.7.3.2 Classificação segundo a geometria

Outro modo de classificação é feito com o número de dimensões espaciais que são utilizadas para calcular a variação do campo devido às fontes. Os mais conhecidos são:

- a) Métodos *1D*: são utilizados para resolver problemas em que o campo e as fontes dependem de apenas uma dimensão. Geralmente, este tipo de solução é realizado para problemas de linhas de transmissão, propagação de ondas planas, esféricas e cilíndricas com natureza simétrica, dependendo apenas da distância à fonte.
- b) Métodos *2D*: são utilizados para resolver problemas em que os campos e fontes variam em duas dimensões. Aplicações típicas são as superfícies planares,

como por exemplo, problemas de seção transversal em guias de ondas ou linhas de transmissão, cabos coaxiais ou problemas em coordenadas esféricas que variam com o raio e o ângulo azimutal.

- c) Métodos *3D*: estes são métodos empregados para solucionar problemas em que a fonte e o campo variam em três dimensões espaciais.

O próximo capítulo tratará do procedimento experimental empregado na pesquisa. Serão descritos os materiais, equipamentos e métodos utilizados na preparação dos compósitos cerâmicos sob investigação. Será realizada uma exposição acerca das diferentes metodologias empregadas tendo em vista os tipos de medida que serão conduzidas.

## 4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo são apresentados os procedimentos experimentais empregados durante a pesquisa. São descritos os materiais, equipamentos e métodos utilizados na preparação dos compósitos cerâmicos sob investigação. É realizada uma exposição acerca das diferentes metodologias empregadas tendo em vista o tipo de medida que será conduzida. Um fluxograma das etapas do procedimento experimental é apresentado na Figura 1.

### 4.1 Preparação das amostras

A fase BiFeO<sub>3</sub> (BFO) foi cuidadosamente sintetizada através da reação de estado sólido. Em nenhuma das etapas de preparação foi aplicado campo magnético nas amostras. Os reagentes de partida Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Aldrich, pureza de 99,9%) e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Aldrich, pureza de 99,0%) sofreram tratamento térmico prévio a 200°C (473K), durante 1 hora, a fim de eliminar traços de umidade atmosférica. A seguir, os pós foram estequiometricamente pesados, segundo a equação de reação:



Previamente ao primeiro tratamento térmico, é realizada a moagem da mistura homogênea em pó em um moinho de bolas de alta energia (moinho planetário *Fritsch Pulverisette 6*). A velocidade angular escolhida para promover a rotação dos invólucros lacrados (reatores) contendo as misturas de pós foi de 360 rpm. A moagem foi realizada em temperatura ambiente em reatores de poliacetal, usando esferas de zircônia (foi considerada a relação em massa de 10:1, ou seja, a massa das esferas é dez vezes superior à massa dos reagentes em cada reator). O tempo gasto nesta operação foi de 60 minutos. A moagem é realizada com o intuito de diminuir o tamanho dos grãos e prover homogeneidade à mistura de pós.

A composição é então calcinada em fornos com temperatura controlada (JUNG – LF0912) a 750°C durante 180 minutos, partindo da temperatura ambiente com uma taxa de elevação de 5°C/min. A mesma taxa é empregada no processo de resfriamento. O pó calcinado é então macerado manualmente.

A hexaferrita de bário  $BaFe_{12}O_{19}$  (BaM) foi cuidadosamente produzida através da reação de estado sólido. Os reagentes de partida  $BaCO_3$  (Aldrich, pureza de 99,9%) e  $Fe_2O_3$  (Aldrich, pureza de 99,0%) sofreram tratamento térmico prévio a  $200^\circ C$  (473K), durante 1 hora, a fim de eliminar traços de umidade atmosférica. A seguir, os pós foram estequiometricamente pesados, segundo a equação de reação:

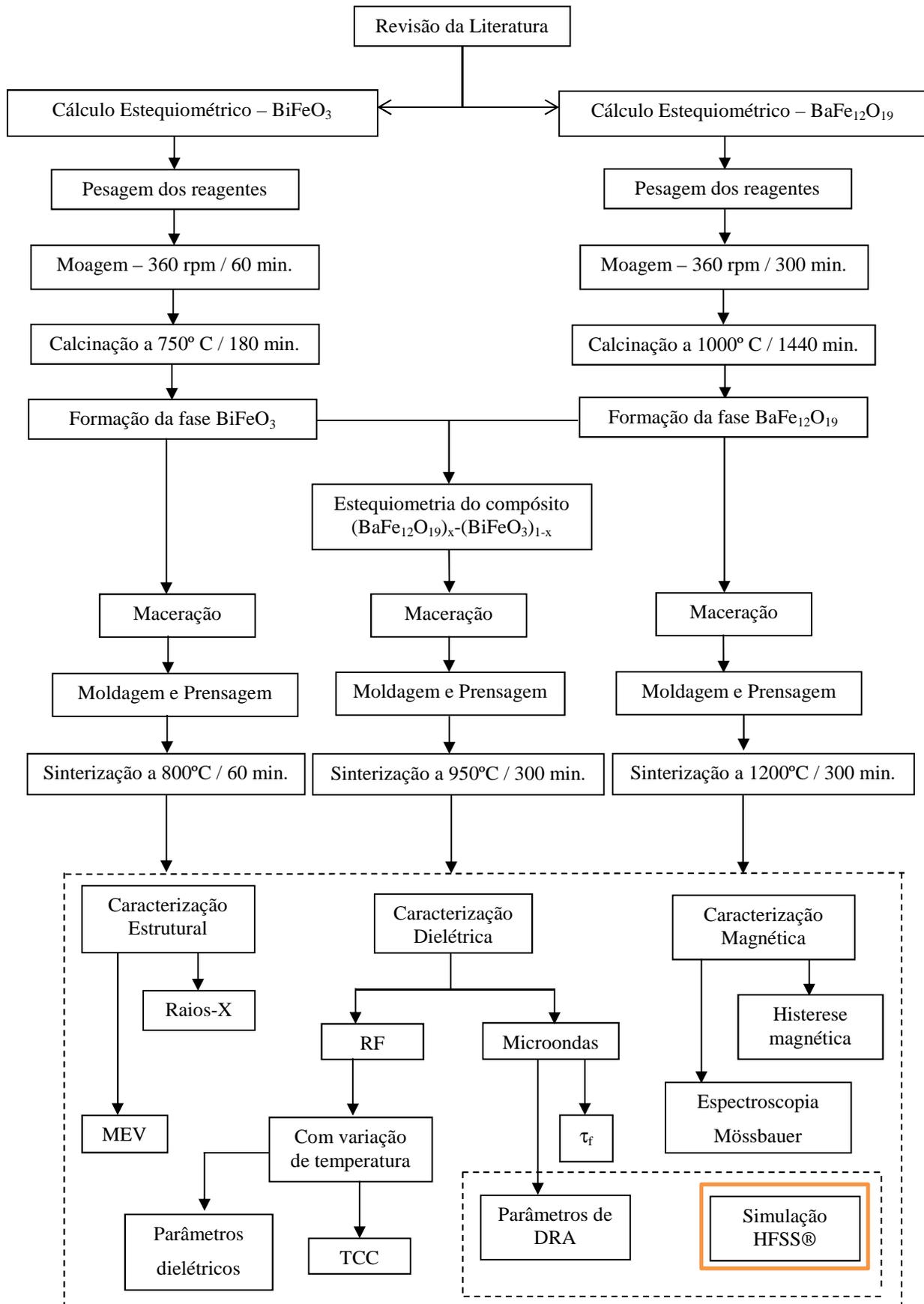


Também aqui é realizada a moagem da mistura homogênea em pó, previamente ao primeiro tratamento térmico, em um moinho de bolas de alta energia (moinho planetário *Fritsch Pulverisette 6*). A velocidade angular escolhida para promover a rotação dos invólucros lacrados (reatores) contendo as misturas de pós foi de 360 rpm. A moagem também foi realizada em temperatura ambiente em reatores de poliacetal, usando esferas de zircônia (foi considerada a relação em massa de 10:1, ou seja, a massa das esferas é dez vezes superior à massa dos reagentes em cada reator). O tempo gasto nesta operação foi de 300 minutos.

A composição é então calcinada em fornos com temperatura controlada (JUNG – LF0912) a  $1000^\circ C$  durante 1440 minutos, partindo da temperatura ambiente com uma taxa de elevação de  $5^\circ C/min$ . A mesma taxa é empregada no processo de resfriamento. O pó calcinado é então macerado manualmente.

Os dois compostos formados,  $BiFeO_3$  (BFO) e  $BaFe_{12}O_{19}$  (BaM) foram estequiometricamente pesados, a fim de se obter os compósitos  $(BaFe_{12}O_{19})_x - (BiFeO_3)_{1-x}$ , em que “x” representa a porcentagem molar (% mol) de  $BaFe_{12}O_{19}$ . Um dos objetivos do trabalho de pesquisa é exatamente obter um material compósito cuja taxa de variação da frequência de ressonância com a temperatura ( $\tau_f$ ), em microondas, seja próximo de zero. Portanto, partimos do pressuposto (hipótese) de que seria possível obter, para algum valor de “x”, o valor  $\tau_f \sim 0$ . Portanto, as amostras foram nomeadas de acordo com a concentração em porcentagem molar (% mol) da hexaferrita de bário, vide Tabela 2.

Figura 4.1 - Fluxograma do procedimento experimental empregado.



Fonte: Próprio autor.

Os pós foram conformados em duas formas de aço temperado, e submetidos a um processo de prensagem uniaxial. A prensagem proporciona uma resistência mecânica suficiente para suportar as diversas solicitações ao longo do processo produtivo (secagem, transporte, armazenagem e queima). Confere a peça uma permeabilidade suficiente para que as reações que envolvam troca de gases durante a etapa de aquecimento se completem no tempo adequado. Permite que o produto final apresente as características microestruturais desejadas (porosidade, distribuição de tamanho de poros, tamanho de grão, etc.), que irão determinar as características técnicas da peça. A prensagem uniaxial é amplamente utilizada para compactação de pequenas formas, especialmente de cerâmicas isolantes, dielétricos, magnéticos para dispositivos elétricos. Estes incluem formas simples, tais como buchas, espaçadores, suportes e capacitores dielétricos, e formas mais complexas, tais como suportes para tubos, interruptores e transistores. A prensagem uniaxial envolve a compactação do pó em uma superfície móvel (um molde), aplicando pressão ao longo de uma única direção axial através de um pistão (RICHERSON, 2006).

Para a produção de amostras cilíndricas com altura média de 1,85 mm e diâmetro médio de 11,0 mm, foi empregada a pressão uniaxial de 150 MPa. Estas amostras serão utilizadas nas medidas em radiofrequência, caracterização microestrutural e magnética. Para a produção de amostras cilíndricas de altura média de 7,5 mm e diâmetro de 15 mm, foi empregada a pressão uniaxial de 166 MPa. Estas amostras serão utilizadas nas medidas em microondas, portanto deve-se observar a relação diâmetro/altura de 2:1. Essas dimensões são desejáveis a fim de se obter um melhor acoplamento eletromagnético do modo  $TE_{011}$  no ressoador e um maior confinamento da radiação, aumentando assim o fator de qualidade da medida.

A próxima etapa é o procedimento de sinterização. A sinterização convencional, também conhecida por sinterização no estado sólido, é um processo no qual um pó compactado é tratado termicamente de modo a formar um único sólido que apresenta uma determinada resistência mecânica, que é confrontada com a densidade medida da peça produzida. Neste tipo de método, várias variáveis podem ser modificadas, como por exemplo, a temperatura final do processo, a taxa de aquecimento, o tempo utilizado em cada etapa do procedimento (patamar de temperatura), o tamanho e a distribuição das partículas do pó cerâmico (CALLISTER, 2002). Na fabricação da cerâmica, o tratamento térmico transforma o compacto poroso num material denso por difusão. Durante a sinterização, a densificação e o crescimento de grãos ocorrem simultaneamente (LAKSHMANAN, 2011; KANG, 2005; RAHAMAN, 2003).

Tabela 3 – Identificação dos compósitos produzidos

Amostra	Temperatura/ tempo (calcinação)	Temperatura/tempo (sinterização)	%mol BiFeO <sub>3</sub>	%mol BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>
BFO	750 °C/60 min.	800 °C/180 min.	100	0
BaM20	-	950 °C/300 min.	80	20
BaM40	-	950 °C/300 min.	60	40
BaM50	-	950 °C/300 min.	50	50
BaM60	-	950 °C/300 min.	40	60
BaM80	-	1150 °C/300 min.	20	80
BaM	1000 °C/1440 min.	1200 °C/300 min.	0	100

Fonte: Próprio autor.

A amostra BFO foi sinterizada a 800°C por 60 min. em atmosfera ambiente, com um degrau intermediário a 200°C por 60 min., a fim de eliminar umidade e melhorar a densificação. A sinterização é o tratamento térmico da peça que ocorre mediante a coalescência das partículas para formar uma massa densa. Este processo resulta em alterações significativas na amostra confeccionada, como: redução da sua área total específica, redução do seu volume aparente total, redução dos seus poros intergranulares, aumento da sua resistência mecânica e brilho superficial (LAKSHMANAN, 2011; KANG, 2005; RAHAMAN, 2003). A amostra BaM foi sinterizada a 1150 °C por 300 min. em atmosfera ambiente, com um degrau intermediário a 200°C por 60 min. As composições BaM20, BaM40, BaM50 e BaM60 foram sinterizadas a 950°C/300 min. (com um degrau intermediário a 400°C por 60 min.). A amostra BaM80 foi sinterizada a 1150°C/300 min., pois não foi obtida qualidade satisfatória (avaliação qualitativa) para a sinterização desta peça a 950°C/300 min. Estas temperaturas foram empiricamente determinadas e mostraram-se satisfatórias, dado que temperaturas mais elevadas (que foram testadas e confirmadas experimentalmente) promoviam a fusão das espécimes.

Determinadas técnicas de análise do material requerem conformação em formas apropriadas, enquanto outras utilizam o material na forma de pó. Por exemplo, a técnica de Difractometria de Raios-X em pó apresenta melhores resultados com partículas de reduzido tamanho, o que tende a minimizar a absorção dos raios-X pelo material.

## 4.2 Caracterização estrutural

Nesta seção são apresentadas as metodologias para caracterização estrutural dos compósitos cerâmicos, a partir das técnicas de Difratomia de Raios-X e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

### 4.2.1 Difratomia de Raios-X (DRX)

A técnica de Difratomia de Raios-X utiliza o fenômeno da difração de feixes de raios-X de alta energia para identificar as fases presentes em amostras de materiais cristalinas ou amorfos, fornecendo dados sobre sua estrutura e permitindo a análise qualitativa e quantitativa do material.

O perfil de difração de raios-X (DRX) das amostras foi obtido à temperatura ambiente (cerca de 294 K) usando um difratômetro de raios-X modelo Rigaku D/max-B, composto de um gerador de raios-X, sistema de lentes, goniômetro e detector de raios-X. As amostras foram fixadas em um suporte de silício. Os padrões foram coletados usando radiação Cu-K $\alpha$ 1 ( $\lambda = 1,540562$  nm), com o equipamento operando em 40 kV e 25 mA (máx.) na geometria de Bragg-Brentano com um passo angular de 0,02° sobre uma faixa angular de 20° - 80° ( $2\theta$ ).

#### 4.2.1.1 Refinamento por Método de Rietveld

As fases foram identificadas com o uso do programa *X'Pert Highscore*® (PANalytical B.V.), além das fichas cristalográficas disponíveis no banco de dados ICSD (Banco de Dados de Estruturas Cristalinas Inorgânicas – *Inorganic Crystal Structure Database*). A seguir, foi utilizado o programa *DBWSTools 2.3 for Windows* (BLEICHER *et al.*, 2000; YOUNG *et al.*, 1995), a fim de se realizar a análise quantitativa das amostras. Neste programa, é aplicado o método de Rietveld (RIETVELD, 1967; 1969) para a determinação quantitativa de fases de espécies submetidas à difração de raios-X (ou difração de nêutrons).

A seguir, temos os principais parâmetros utilizados na etapa de refinamento:

- a) Difração de raios-X (JOB TYP = 0);

- b) Seleção de perfil pseudo-Voigt (NPROF = 5);
- c) Número de fases correspondentes ao que foi avaliado na identificação de fases (NPHASE = 1, 2 ou 3);
- d) Modelo de background refinado por um polinômio de 5ª ordem (NBCKGD = 0);
- e) Utilizadas regiões excluídas variadas, para cada amostra, dependentes do padrão de difração (NEXCRG);
- f) Nenhum conjunto de fatores de espalhamento atômico adicionados manualmente (NSCAT = 0);
- g) Instrumentação de Raios-X (INSTRM = 0);
- h) Função de orientação preferencial definida pelo modelo de March-Dollase (IPREF = 1);
- i) Modelo de assimetria de Riello, Canton e Fagherazzi [25] (IASYM = 1);
- j) Modelo de rugosidade combinado (IABSR = 1);
- k) Formato livre de entrada de dados de difração (IDATA = 1);
- l) Nenhuma correção de absorção.

O erro residual (fator de confiança,  $R_{wp}$ ) do refinamento Rietveld foi determinado por:

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (Y_i^{Obs} - Y_i^{Calc})^2}{\sum_i w_i (Y_i^{Obs})^2}} \times 100, \quad (4.3)$$

onde  $Y_i^{Obs}$  e  $Y_i^{Calc}$  são as intensidades observada e calculada para cada ponto, respectivamente, e  $w_i = 1/Y_i^{Obs}$  é a ponderação para cada ponto. Falando de um ponto de vista estritamente matemático,  $R_{wp}$  é o indicador estatístico de maior significado, no sentido de que seu numerador é o residual que é minimizado (YOUNG, 1995). Por esta mesma razão, é aquele que melhor reflete o progresso de um refinamento. Outro critério numérico útil é o valor S ou “adequação do ajuste” (*goodness of fit*). Um valor de  $S = 1,3$  ou menos é usualmente considerado como satisfatório. O valor de  $d_{DW}$ , estatística de Durbin-Watson (DURBIN; WATSON, 1951) mostra a correlação serial do refinamento, ou seja, é usada quando os dados

são coletados ao longo do tempo para detectar autocorrelação (resíduos em um período relacionados com resíduos de outro período), onde um valor ideal gira em torno de 2.

#### **4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

Um microscópio eletrônico de varredura (MEV) utiliza um feixe de elétrons no lugar de fótons utilizados em um microscópio óptico convencional, o que permite solucionar o problema de resolução relacionado com a fonte de luz branca (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

O MEV é um aparelho que pode fornecer rapidamente informações sobre a morfologia (características microestruturais) e identificação de elementos químicos de uma amostra sólida, sendo um instrumento bastante versátil. A principal razão de sua utilidade é a alta resolução que pode ser obtida quando as amostras são observadas; valores da ordem de 2 a 5 nm são geralmente apresentados por instrumentos comerciais, enquanto instrumentos de pesquisa avançada são capazes de alcançar uma resolução melhor que 1 nm (NAGATANI *et al.*, 1987).

Com o objetivo de se estudar a morfologia dos compósitos produzidos, micrografias foram obtidas com ampliação de 10000X, usando um Microscópio de varredura INSPECT 50 com EDS/EBSD e litografia (Central Analítica/UFC).

### **4.3 Caracterização magnética**

Descrever-se-ão a seguir, sucintamente, duas técnicas de caracterização magnética das amostras: espectroscopia Mössbauer e histerese magnética.

#### **4.3.1 Espectroscopia Mössbauer**

A Espectroscopia Mössbauer é a técnica que envolve emissão e absorção ressonante de raios gama ( $\gamma$ ) pelos núcleos de diversos elementos da tabela periódica. A espectroscopia Mössbauer fornece uma poderosa ferramenta para o estudo estrutural, químico e magnético da matéria condensada (FILOT, 2007; KUZMANN *et al.*, 2003; BLAND, 2002).

Essencialmente, o processo ressonante consiste na emissão de radiação gama por um núcleo excitado e na absorção dessa radiação por outro núcleo idêntico, sem perda de energia devido ao recuo dos núcleos, se o emissor ou o absorvedor estiverem incorporados a uma matriz sólida. Para compensar eventuais diferenças de energia ou desdobramentos das linhas devido às interações quadrupolares ou magnéticas dos núcleos, o emissor é colocado em movimento oscilatório longitudinal para que a radiação gama seja emitida com um intervalo de energia modulado através do efeito Doppler (FILOT, 2007; KUZMANN *et al.*, 2003; BLAND, 2002).

Campos elétricos e magnéticos que se originam nos elétrons e cargas das vizinhanças mais próximas do núcleo ou do próprio átomo produzem perturbações nos níveis nucleares chamadas de interações hiperfinas nucleares (MÖSSBAUER, 2000; OLIVEIRA; GUIMARÃES, 2000; KUZMANN *et al.*, 2003, FILOT, 2007).

Como a absorção ressonante nuclear é muito sensível a qualquer variação da energia dos níveis nucleares, a espectroscopia Mössbauer permite a análise da vizinhança eletrônica do núcleo, através das principais interações hiperfinas, que são:

- a) Deslocamento Isomérico ( $\delta$ ): originado pela interação monopolar entre prótons e elétrons (principalmente elétrons *s*) dentro do campo nuclear. Parâmetro relacionado com o estado de oxidação ou valência dos átomos que compõem a amostra;
- b) Desdobramento Quadrupolar ( $\Delta$ ): originado pela interação elétrica quadrupolar entre o momento quadrupolo do núcleo e um campo elétrico não homogêneo no núcleo. Parâmetro relacionado com o potencial eletrostático local dos átomos;
- c) Campo magnético hiperfino ( $H_{hf}$ ): originado pela interação magnética de dipolo entre o momento de dipolo magnético nuclear e um campo magnético no núcleo. Parâmetro relacionado com os momentos magnéticos dos átomos envolvidos na ressonância.

O espectro Mössbauer  $^{57}\text{Fe}$  foi obtido à temperatura ambiente com uma fonte de 25 mCi Co/Rh na geometria de transmissão convencional. O equipamento usado (*drive*) foi um espectrômetro WissEL© operando em um modo triangular. O ajuste dos espectros foi realizado com o programa WINNORMOS por meio de um conjunto de linhas lorentzianas

usando método dos mínimos quadrados. Os deslocamentos isoméricos são dados em relação ao  $\alpha$ -Fe.

### ***4.3.2 Histerese Magnética***

Conforme visto na seção 3.2, um campo magnético externo aplicado ( $H$ ) em uma amostra pode promover a magnetização da amostra. A densidade de fluxo magnético ( $B$ ) na amostra associada a este campo externo depende das características magnéticas da amostra. Se a intensidade de  $H$  aumentar até a saturação e em seguida diminuir, a densidade de fluxo  $B$  não diminui tão rapidamente quanto o campo  $H$ . Dessa forma quando  $H$  chega à zero, ainda existe uma densidade de fluxo remanescente,  $B_r$ . Para que  $B$  chegue à zero, é necessário aplicar um campo negativo, chamado de força coercitiva ( $-H_c$ ).

A histerese magnética pode ser causada por alguns tipos de fenômenos: interações entre os domínios, anisotropia, força de fricção interna causada por interstícios, deslocamentos, impurezas, etc. (VALENZUELA, 1994).

As curvas de histerese magnética das amostras foram obtidas à temperatura ambiente, através de um Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM). O Magnetômetro foi previamente calibrado usando fio de Ni puro, e a magnetização obtida em unidades emu/g.

## **4.4 Caracterização dielétrica**

### ***4.4.1 Radiofrequência***

As amostras sinterizadas no formato cilíndrico tiveram suas bases polidas, foram metalizadas e inseridas ao equipamento de medidas, a fim de se realizar as medidas de impedância em função da frequência. As medidas foram feitas à temperatura ambiente, através de um analisador de impedância Solartron - SI 120, conectado a um microcomputador, na faixa de frequências de 0,1 Hz – 10 MHz.

O valor da constante dielétrica,  $\kappa$ , foi calculada a partir da capacitância medida  $C(\omega)$ , da espessura das pastilhas ( $t$ ) e da área dos eletrodos ( $A$ ).  $C(\omega)$  foi obtido a partir da impedância elétrica  $Z(\omega)$ , e é uma quantidade complexa cujas partes: real e imaginária correspondem diretamente às componentes real ( $\kappa'$ ) e imaginária ( $\kappa''$ ) da constante dielétrica:

$$C(\omega) = C'(\omega) - jC''(\omega) = \left( \frac{A}{t} \right) [\kappa'(\omega) - j\kappa''(\omega)]. \quad (4.4)$$

Outra grandeza requerida para aplicações de engenharia é o ângulo de perdas  $\delta$ , a partir do qual ocorre a defasagem da densidade de fluxo elétrico  $D(\omega)$  em relação ao campo elétrico  $E(\omega)$ . A tangente deste ângulo de perdas é dada por:

$$\operatorname{tg} \delta = C''(\omega)/C'(\omega) = \kappa''(\omega)/\kappa'(\omega). \quad (4.5)$$

As medidas em radiofrequência (RF) com variação de temperatura foram realizadas através do equipamento Solartron - SI 120. Além das medidas dielétricas já realizadas à temperatura ambiente, foram determinados o valor da energia de ativação ( $E_a$ ), a partir da construção do gráfico de Arrhenius, e o coeficiente de variação da capacitância com a temperatura ( $TCC$ ), de acordo com a expressão:

$$TCC = \frac{(C_{T_2} - C_{T_1})}{C_{T_1}(T_2 - T_1)}, \quad (4.6)$$

em que  $C_{T_1}$  é a capacitância medida na temperatura  $T_1$  (30°C) e  $C_{T_2}$  é a capacitância medida na temperatura  $T_2$  (100°C).

#### 4.4.2 Microondas

As medidas realizadas na faixa de microondas, para caracterização dielétrica das amostras, foram obtidas com o auxílio de um analisador de rede HP8716ET, pelo uso da técnica introduzida por Long (1983), na qual as amostras (na configuração de ressoadores dielétricos – DR) são excitadas por um cabo coaxial (*feed probe*), estando acima de um plano aterrado com dimensões iguais a 35,50 cm × 30,00 cm × 0,214 cm (Figura 4.2a). O cabo

coaxial é conectado ao plano de terra através de um conector SMA soldado a este plano (Figura 4.2b).

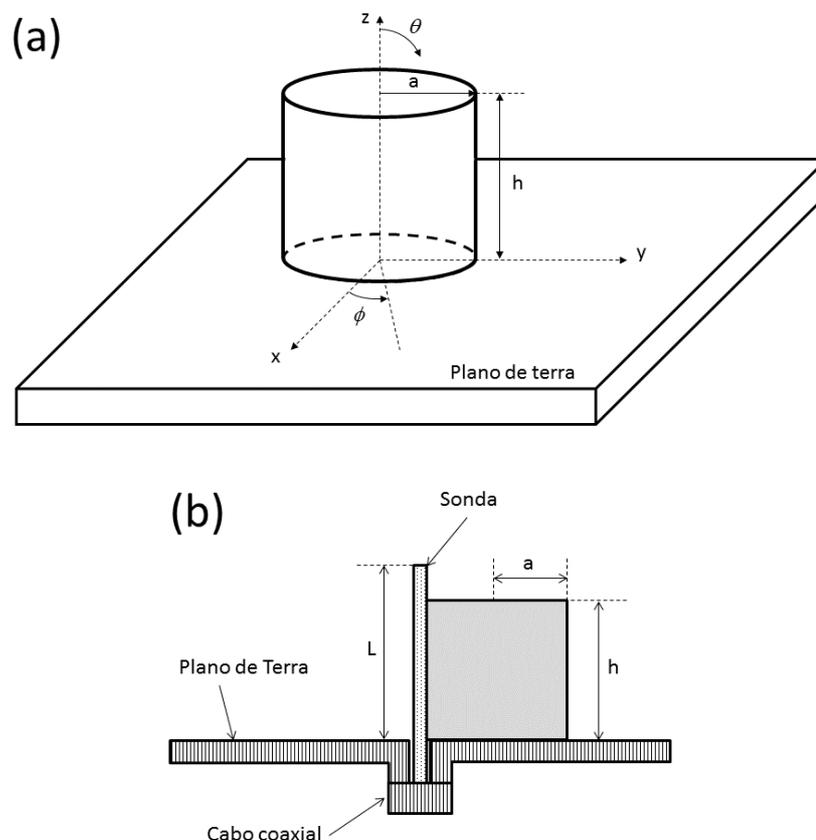
A largura de banda (BW) de uma DRA é relacionada com o fator de qualidade Q através da equação:

$$BW = \frac{\Delta f}{f_0} = \frac{s-1}{\sqrt{s}Q}, \quad (4.7)$$

em que  $\Delta f$  é a variação da frequência a -10 dB e  $s$  é o VSWR, ou relação de onda estacionária (“Voltage Standing Wave Ratio”), desejado na entrada do DRA.

A frequência de ressonância do ressoador na antena ( $f_r = f_0$ ) é o valor de frequência para o qual a perda de retorno ( $S_{11}$ ) 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 de 0 dB indicam que toda energia é devolvida a fonte (BALANIS, 1989; KAJFEZ ; GUILLON, 1986; LUCK ; LEUNG, 2003).

Figura 4.2 - (a) Configuração da antena sobre o plano de terra; (b) Vista de perfil.



Fonte: Próprio autor.

O DR cilíndrico, nesta configuração, pode operar nos modos descritos na seção 3.7.1. Várias posições do DR em torno da sonda (ponta de prova coaxial) são avaliadas e os parâmetros de impedância e perda de retorno medidos. A posição que indicar menor perda de retorno representa o melhor casamento de impedância do ressoador com o excitador. Não deve ser desconsiderada a presença micrométrica de *gaps* de ar, tanto lateral (contato antena-sonda), como vertical (antena-plano de terra), os quais são consequência da imperfeição dos planos de contato.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

No presente capítulo são descritos os resultados obtidos ao longo da pesquisa, que se fundamentou em referências atualizadas, trabalho em laboratório, medidas em equipamentos adequados segundo técnicas específicas, simulação computacional e análise dos dados.

Inicialmente são descritos e comentados os resultados da caracterização estrutural dos compósitos cerâmicos produzidos. Na seção 5.1 são descritas as amostras produzidas, identificando seu formato de acordo com a técnica subsequente de caracterização. Na seção 5.2 é descrita a caracterização estrutural das amostras, realizada pelas técnicas de Difração de Raios-X, Refinamento de Rietveld e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A seção 5.3 trata da caracterização magnética das amostras, através da espectroscopia Mössbauer e histerese magnética. Na seção 5.4, é descrita a caracterização dielétrica das amostras, em Radiofrequência (RF) e Microondas. As medidas em radiofrequência foram realizadas em temperatura ambiente e com variação de temperatura. Ainda nesta seção, são apresentados os resultados das medidas do coeficiente de variação da frequência de ressonância com a temperatura ( $\tau_f$ ).

### 5.1 Descrição das amostras produzidas

Para a realização de determinadas medidas, como Difração de Raios-X, é suficiente trabalhar com amostras em pó de reduzido tamanho (escala nanométrica). Porém, outras técnicas como espectroscopia de impedância em radiofrequência, espectroscopia dielétrica em microondas, histerese magnética e MEV, requerem a conformação do material pulverizado em formas de dimensões geométricas adequadas à medida que se pretende realizar (em nosso caso, peças cilíndricas). Após a citada conformação e subsequente prensagem, o material sofre o processo de sinterização para que ocorra a coalescência das partículas, a fim de reduzir a porosidade e aumentar sua densificação. De todo modo, o material sinterizado tem dimensões distintas daquelas da forma propriamente utilizada, pois sempre ocorre uma redução de suas dimensões, a depender de fatores como tempo e temperatura de sinterização, utilização de dopantes e aglutinantes, pressão absoluta, direção de aplicação da força empregada na etapa de prensagem (prensagem uniaxial ou hidrostática), além das taxas (rampas) de prensagem e de aquecimento.

Portanto, para o primeiro conjunto de medidas, utilizamos o material pulverizado. No caso do segundo conjunto de medidas citadas acima foram utilizadas as amostras cujas dimensões estão discriminadas nas Tabelas 4 e 5.

Tabela 4 – Dimensões geométricas das amostras cerâmicas cilíndricas produzidas para medidas de impedância.

Amostra	BFO	BaM20	BaM40	BaM50	BaM60	BaM80	BaM
<i>D</i> (diâmetro, mm)	10,513	11,128	11,004	10,921	10,912	10,728	12,497
<i>h</i> (altura, mm)	1,613	1,824	2,093	2,089	2,092	1,477	1,578

Fonte: Próprio Autor.

Para as amostras cerâmicas cilíndricas preparadas para medidas em microondas (Tabela 5), é necessário manter uma relação linear entre a altura (*h*) e o diâmetro (*D*), de tal modo que  $D \leq 2 \cdot h$ .

Tabela 5 – Dimensões geométricas das amostras produzidas para medidas de reflexão (monopolo).

Amostra	BFO	BaM20	BaM40	BaM50	BaM60	BaM80	BaM
<i>D</i> (diâmetro, mm)	13,20	14,55	14,45	14,50	14,40	14,65	15,20
<i>h</i> (altura, mm)	6,45	6,95	7,10	7,15	7,00	7,20	7,55
Relação <i>D/h</i>	2,05	2,09	2,04	2,03	2,06	2,03	2,01

Fonte: Próprio Autor.

Isto garante, de acordo com o método de Hakki e Coleman (1960), que o segundo modo de ressonância da amostra será o  $TE_{01\delta}$ , o mais adequado para a determinação precisa da permissividade complexa. Em geral, para se obter uma boa aproximação nesta relação, utiliza-se lixas de carbetto de silício com as granulometrias 400, 600 ou 1200, para acabamento final das peças.

## 5.2 Caracterização estrutural das amostras

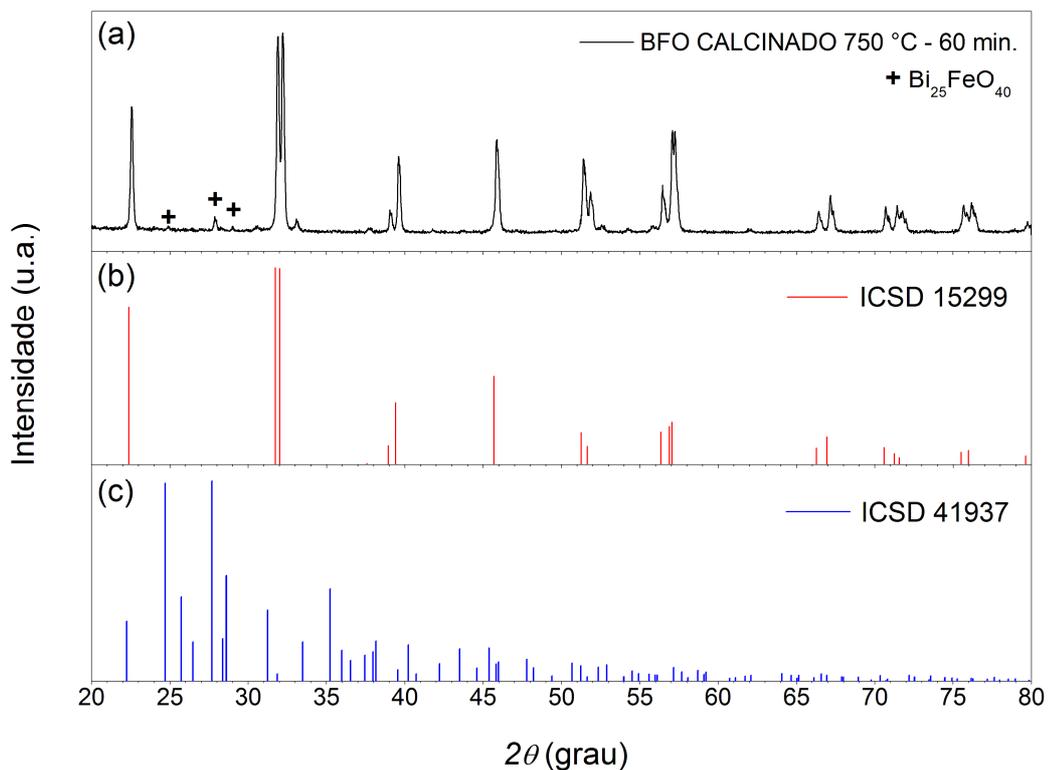
Nesta seção é descrita a caracterização estrutural das amostras. Na subseção 5.2.1 é apresentada a análise difratométrica de parte das amostras da série estudada. Na subseção 5.2.2 são descritos os resultados do método de Refinamento de Rietveld. Finalmente, na subseção 5.2.3 são apresentados os resultados da Microscopia Eletrônica de Varredura.

### 5.2.1 Difração de Raios-X

A confirmação da síntese das fases  $\text{BiFeO}_3$  (BFO) e  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  (BaM), após a etapa de calcinação foi realizada através de Difração de Raios-X (DRX) seguida de análise quantitativa pelo método Rietveld.

Com relação à fase BFO, as Figuras 5.1(a), (b) e (c) mostram, respectivamente, a medida experimental resultado da calcinação dos pós a  $750\text{ }^\circ\text{C}$  por 60 min., o padrão de difração (ICSD-15299) do  $\text{BiFeO}_3$  e o padrão de difração (ICSD-41937) do  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$  (fase secundária). Nos difratogramas apresentados, o intervalo angular ( $2\theta$ ) variou entre  $20^\circ$  e  $80^\circ$ , enquanto as intensidades são medidas em unidades arbitrárias.

Figura 5.1 - Padrões de difração: (a) BFO calcinado, (b) ICSD 15299 e (c) ICSD 41937.



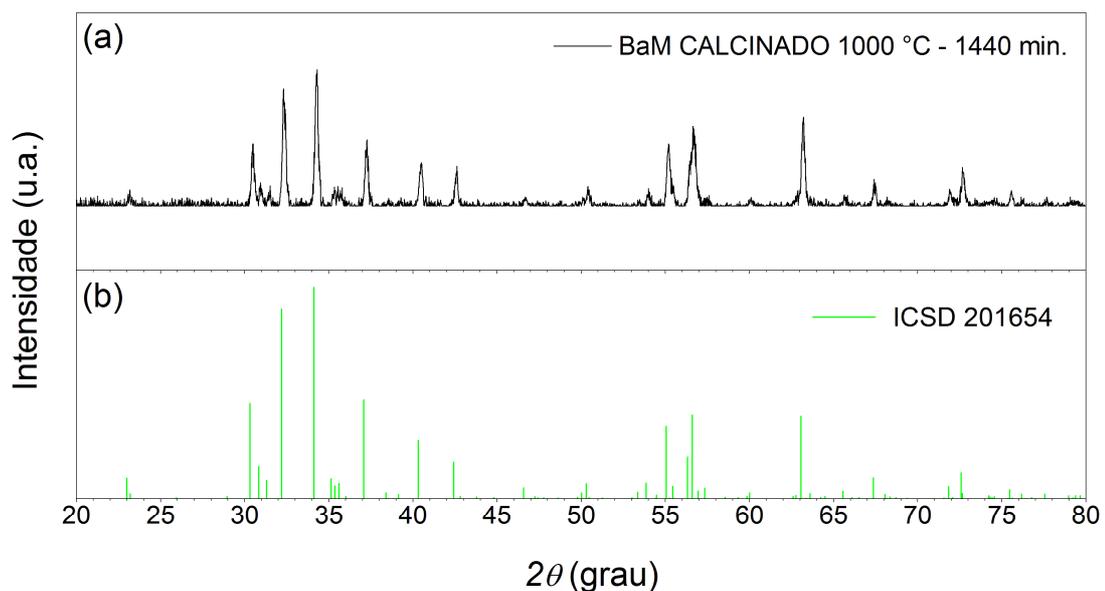
Fonte: Próprio autor.

Neste processo de síntese, além da fase principal BFO, com 98,82 % em mol, formou-se uma fase espúria  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ , com 1,18 % em mol, de acordo com o refinamento de Rietveld, que será discutido na próxima seção. A literatura cita a dificuldade na obtenção da fase pura  $\text{BiFeO}_3$  (e.g. ACHENBACH *et al.*, 1967); com esse intuito, outros utilizaram técnicas de purificação por lixiviação (IVANOV *et al.*, 2008; MAHESH KUMAR *et al.*,

2000; KUMAR *et al.*, 2008; KOTHARI *et al.*, 2008), as quais, neste trabalho, foram testadas, porém sem sucesso. Devido à cinética de formação, fases impuras tendem a ser obtidas via síntese de estado sólido padrão, para este material. A presença de tais impurezas resulta em grandes correntes de fuga no interior das amostras, levando a um comportamento ferroelétrico inferior. Kim e colaboradores (2005) citam que a atmosfera de cristalização empregada é mais importante que a técnica de lixiviação, caso a síntese ocorra pelo método sol-gel. Embora estes métodos de síntese aprimorem as propriedades ferroelétricas, as propriedades magnéticas permanecem inferiores.

Com relação à fase BaM, as Figuras 5.2(a) e (b) mostram, respectivamente, o resultado obtido a partir da calcinação dos reagentes a 1000 °C por 1440 min. e o padrão de difração (ICSD-201654) do BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>. Nos difratogramas apresentados, o intervalo angular ( $2\theta$ ) variou entre 20° e 80°, enquanto as intensidades são medidas em unidades arbitrárias.

Figura 5.2 - Padrões de difração: (a) BaM calcinado, (b) ICSD 201654.



Fonte: Próprio autor.

Na síntese da fase BaM houve reação completa dos reagentes (100% mol), sem formação de fases espúrias, como confirmado pelo refinamento de Rietveld.

Após a obtenção das fases desejadas BFO e BaM, foram produzidos compósitos com estes dois materiais, com o objetivo de combinar as características do material multiferróico, que possui, por exemplo, coeficiente de variação da frequência de ressonância em microondas ( $\tau_f$ ) negativo, com as características da hexaferrita de bário que possui, por exemplo, coeficiente de variação da frequência de ressonância em microondas ( $\tau_f$ ) positivo.

Espera-se obter em alguma das composições  $\tau_f \sim 0$ , pois esse é um dos objetivos do presente trabalho.

Os compósitos foram conformados na forma de pastilhas e levados ao forno resistivo para sinterização. A Difração de Raios-X foi realizada após a sinterização das amostras. Para isso, para cada amostra de compósito sinterizada na forma cilíndrica, foi levada ao forno, também, uma amostra em pó para posterior análise por difração, a fim de verificar formação ou não de novas fases no processo de sinterização.

### 5.2.2 Refinamento de Rietveld

Para análise da fase BFO pelo método Rietveld, foram utilizados os padrões de referência ICSD-15299 ( $\text{BiFeO}_3$ ) e ICSD-41937 ( $\text{Ba}_{25}\text{FeO}_{40}$ ), para as duas fases encontradas, respectivamente. O BFO foi analisado considerando-se uma simetria romboédrica de grupo espacial  $R3c$  (grupo espacial: 161). O parâmetro  $R_{\text{WP}}$  do refinamento desta amostra foi de 14,11 %, a densidade calculada para a fase BFO foi de  $8,363 \text{ g/cm}^3$  e o volume de célula igual a  $374,03 \text{ \AA}^3$ . Em geral, observa-se a presença de dois picos de alta contagem,  $\{104\}$  e  $\{110\}$ , respectivamente em  $31,725^\circ$  e  $32,010^\circ$  ( $2\theta$ ).

Os parâmetros de rede obtidos pelo método de Rietveld (método dos mínimos quadrados) para a fase  $\text{BiFeO}_3$  (BFO) são  $a = 5,5696 \text{ \AA}$  e  $c = 13,8636 \text{ \AA}$ . Tais valores apresentam boa concordância com trabalhos anteriores (KUMAR et al., 2000; KIM, et al., 2005; SANTOS, 2009). Maiores detalhes sobre os parâmetros de rede encontram-se na Tabela 5.

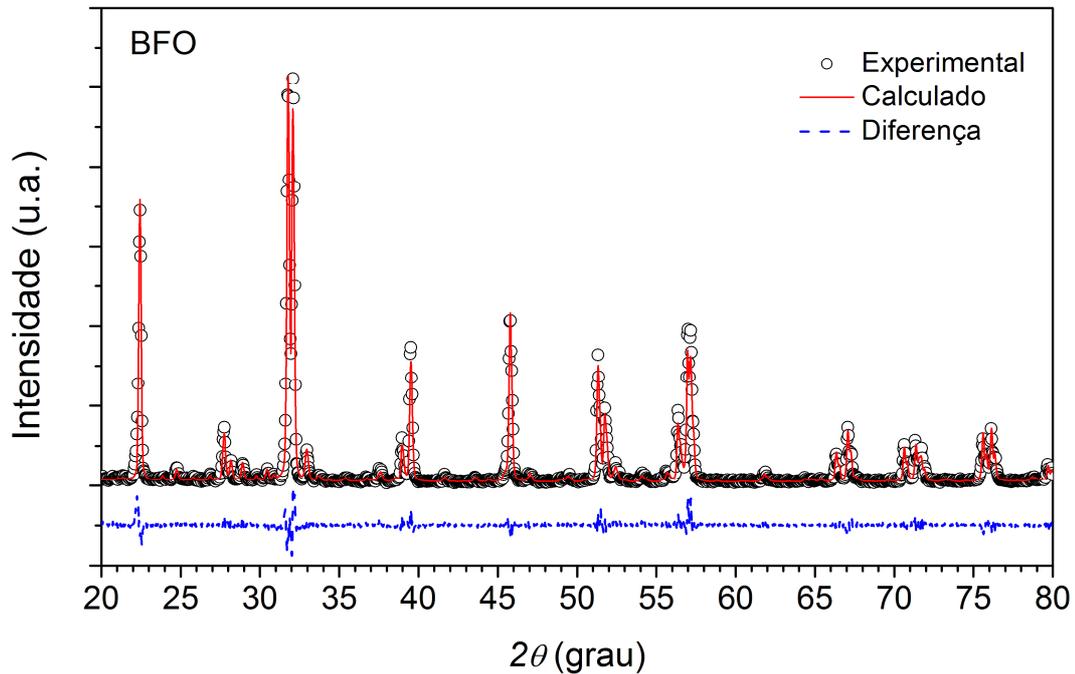
Tabela 6 – Detalhes dos parâmetros de rede da amostra BFO.

Átomo	Sítio	x	y	z	B	$S_0$
Bi1		0	0	0	0,5120	0,8469
Fe1		0	0	0,2206	2,6350	1
O1		0,4362	0,0017	0,9547	0	1

Fonte: Próprio autor.

A Figura 5.3 apresenta o padrão difratométrico da fase BFO (resultado gráfico do refinamento de Rietveld), no qual é confrontado o dado experimental com o dado calculado pelo programa *DBWSTools 2.3 for Windows* e fornecida a diferença entre eles.

Figura 5.3 - Padrão difratométrico do BFO obtido via refinamento de Rietveld.



Fonte: Próprio autor.

Para análise da fase BaM pelo método Rietveld, foi utilizado o padrão de referência ICSD 201654 ( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ). Esta fase apresenta, à temperatura ambiente, simetria hexagonal e romboédrica ( $a = b = 5,8892 \text{ \AA}$  e  $c = 23,2007 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = \beta = 90^\circ$  e  $\gamma = 120^\circ$ ), pertencente ao grupo espacial  $P6_3/mmc$  (grupo espacial: 194), com parâmetros de rede detalhados na Tabela 6. Tais valores apresentam boa concordância com trabalhos anteriores (PULLAR, 2012; ÖZGÜR; ALIVOV; MORKOÇ, 2009; AKMAN, 2013; ALMEIDA *et al.*, 2009). A densidade e o volume calculados para a amostra BaM são, respectivamente,  $5,356 \text{ g/cm}^3$  e  $696,862 \text{ \AA}^3$ . O parâmetro  $R_{\text{WP}}$  do refinamento desta amostra foi de 15,75% e a densidade calculada para a fase BaM foi de  $5,356 \text{ g/cm}^3$ . Em geral, observa-se a presença de dez picos de alta contagem e vários outros picos de menor intensidade, cujos perfis seguiram o padrão pseudo-Voigt. Maiores detalhes sobre os parâmetros de rede encontram-se na Tabela 6.

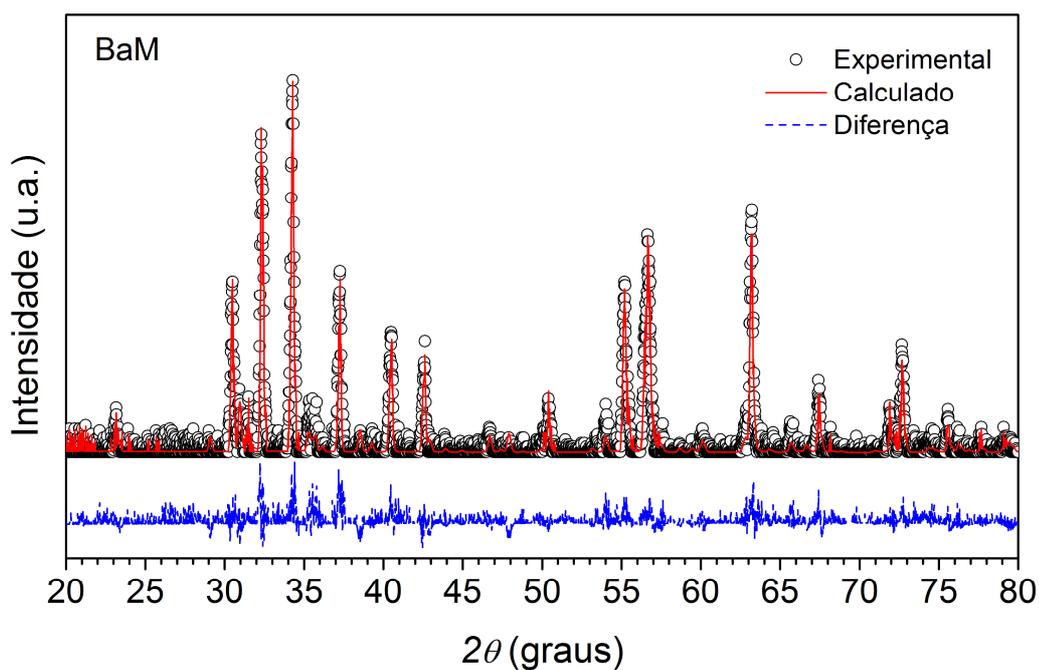
Tabela 7 – Detalhes dos parâmetros de rede da amostra BaM.

Átomo	Sítio	X	Y	z	B	S <sub>0</sub>
Ba1	2d	0,6667	0,3333	0,2500	0	1
Fe1	2a	0	0	0	0	1
Fe2	4e	-0,0391	-0,0263	0,2547	0	0,5
Fe3	4f1	0,3333	0,6950	0,0274	0	1,0658
Fe4	4f2	0,3333	0,6667	0,1903	0	1,0427
Fe5	12k	0,1667	0,3388	-0,1081	0,6603	1,0176
O1	4e	0	0	0,1510	0	1
O2	4f	0,3333	0,6667	-0,0558	0	1
O3	6h	0,1830	0,3666	0,25	0	1
O4	12k	0,1570	0,314	0,052	1,0781	1
O5	12k	0,5030	1,0060	0,1494	0,5292	1

Fonte: Próprio autor.

A Figura 5.4 apresenta o padrão difratométrico da fase BaM (resultado gráfico do refinamento de Rietveld), no qual é confrontado o dado experimental com o dado calculado e fornecida a diferença entre eles.

Figura 5.4 - Padrão difratométrico do BaM obtido via refinamento de Rietveld.



Fonte: Próprio autor.

Dados adicionais sobre o refinamento de Rietveld são mostrados na Tabela 7, na qual são apresentados os parâmetros de qualidade, ou fatores de confiança, do refinamento:  $R_p$  (%),  $R_{wp}$  (%),  $d_{DW}$  (estatística de Durbin-Watson) (DURBIN; WATSON, 1950;1951;1971; HILL; FLACK, 1987) e S (adequação do ajuste).

Tabela 8 – Dados obtidos a partir do Refinamento de Rietveld.

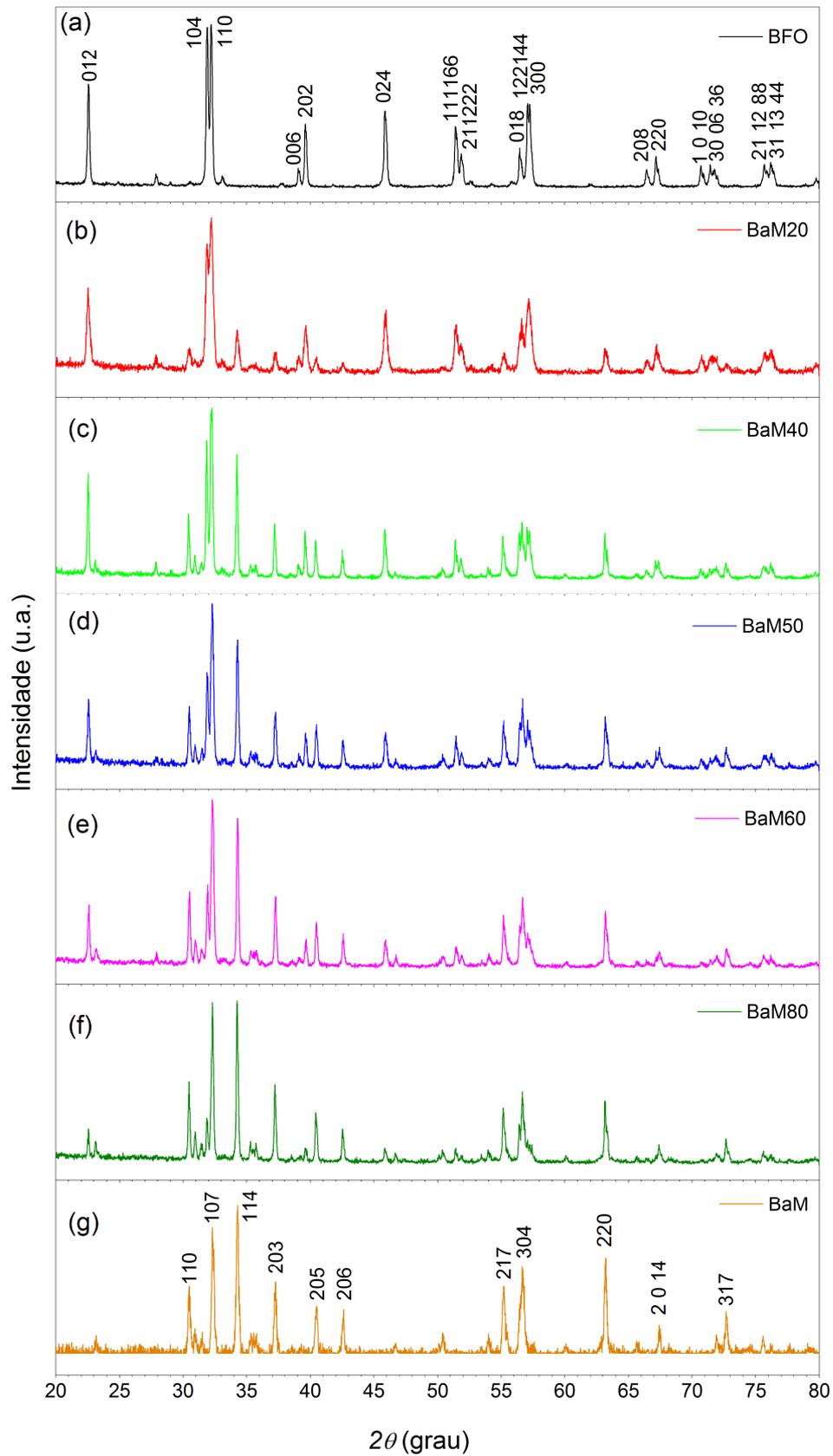
Amostra	Fases	Concentração em massa (%)	Concentração molar (%)	$R_{wp}$ (%)	$R_{exp}$ (%)	S	$d_{DW}$
BFO	BiFeO <sub>3</sub>	89,34	98,82	14,11	10,38	1,37	1,24
	Bi <sub>25</sub> FeO <sub>40</sub>	10,66	1,18				
BaM	BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	100	100	15,75	13,16	1,20	1,61

Fonte: Próprio autor.

Falando de um ponto de vista estritamente matemático,  $R_{wp}$  é o indicador estatístico de maior significado, no sentido de que seu numerador é o residual que é minimizado (YOUNG, 1995). Por esta mesma razão, é aquele que melhor reflete o progresso de um refinamento. Outro critério numérico útil é o valor S ou “adequação do ajuste” (*goodness of fit*). Um valor de S = 1,3 ou menos é usualmente considerado como satisfatório. O valor de  $d_{DW}$  mostra a correlação serial do refinamento, onde um valor ideal gira em torno de 2. Como mostrado na tabela 7, os resultados obtidos para  $d_{DW}$  foram razoáveis. Por outro lado, os valores de  $R_{wp}$  e S indicam que o refinamento realizado foi efetivo.

A Figura 5.5 apresenta os difratogramas para a série (BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>)<sub>x</sub>-(BiFeO<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub> (BFO, BaM20, BaM40, BaM50, BaM60, BaM80, BaM). Foi realizado o refinamento Rietveld para todas as amostras, com o objetivo de confirmar a formação dos compósitos. Observa-se que os picos de maior intensidade da amostra BFO, notadamente aqueles a 22,386°, 31,725°, 32,009°, 39,412°, 45,689°, 51,258°, 56,332°, 56,871° e 57,050° diminuem de intensidade à medida que é incrementada a concentração molar de BaM, ao mesmo tempo em que os picos principais da amostra BaM em 30,314°, 32,196°, 34,112°, 37,077°, 40,315°, 42,421°, 55,056°, 56,325°, 56,596°, 63,058°, 67,360° e 72,583° se estabelecem com mais intensidade. Esse é um indicativo de que os compósitos foram obtidos.

Figura 5.5 - Difratogramas dos compósitos: (a) BFO; (b) BaM20; (c) BaM40; (d) BaM50; (e) BaM60; (f) BaM80; (g) BaM.



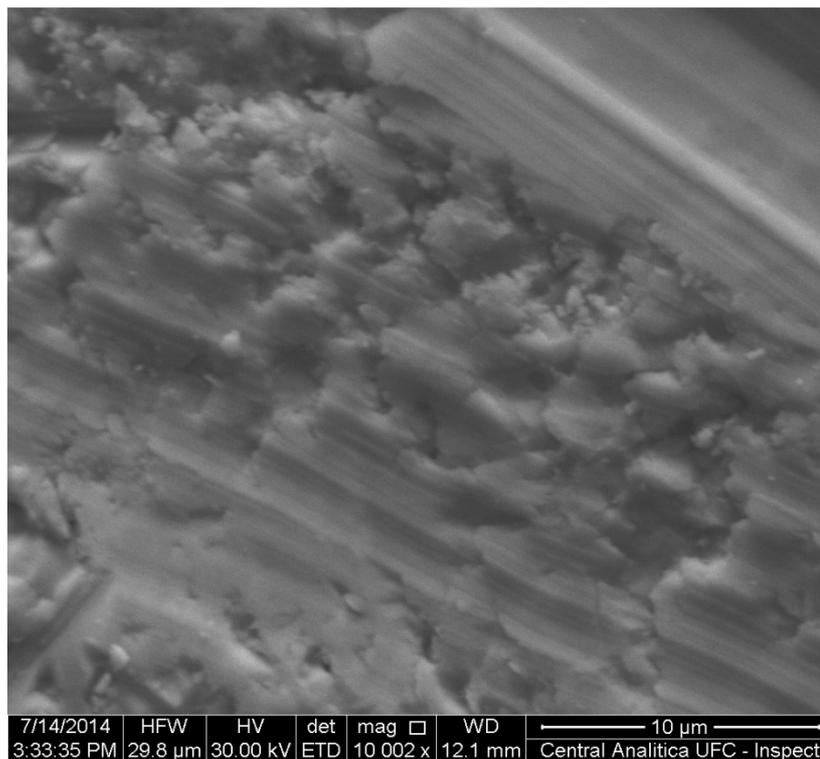
Fonte: Próprio autor.

### 5.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os resultados da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para as amostras estudadas são apresentados a seguir. A resolução observada em todas as medidas é de 10  $\mu\text{m}$ . A tensão de aceleração foi de 30 kV. O aumento foi de 10.000 x.

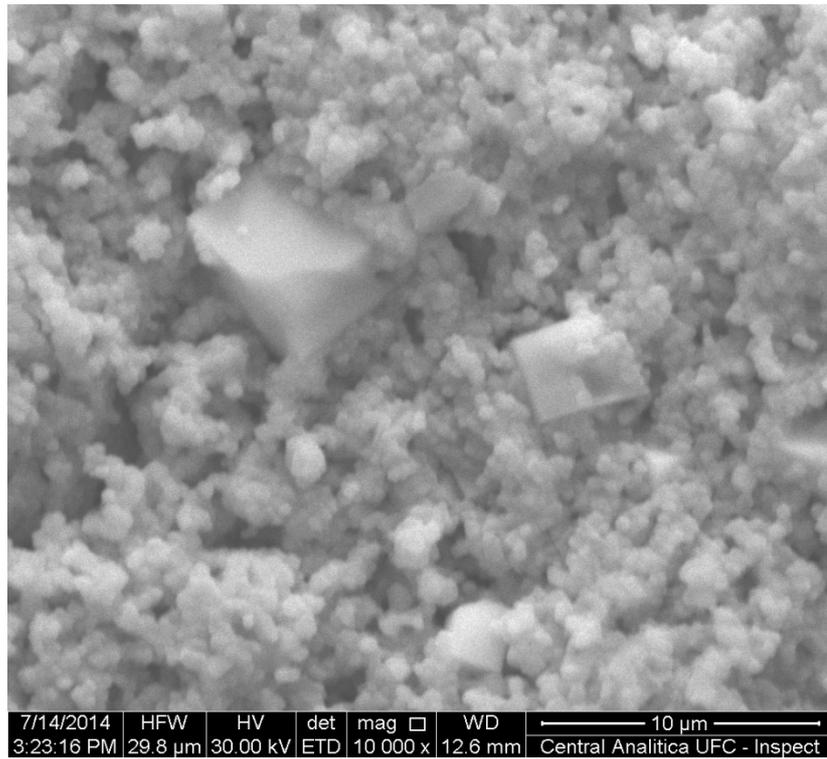
Na Figura 5.6, observa-se a micrografia da amostra BFO. Observa-se boa qualidade de compactação e densificação desta fase, confirmando o processo efetivo de sinterização na temperatura de 800  $^{\circ}\text{C}$ .

Figura 5.6 - Micrografia da amostra BFO (resolução: 10  $\mu\text{m}$ ).

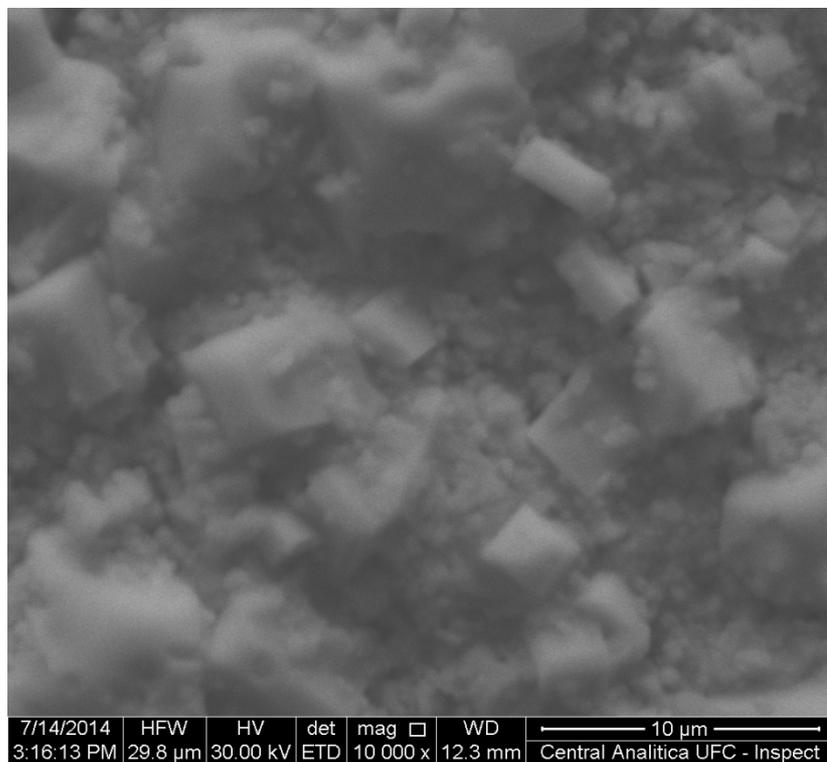


Fonte: Próprio autor.

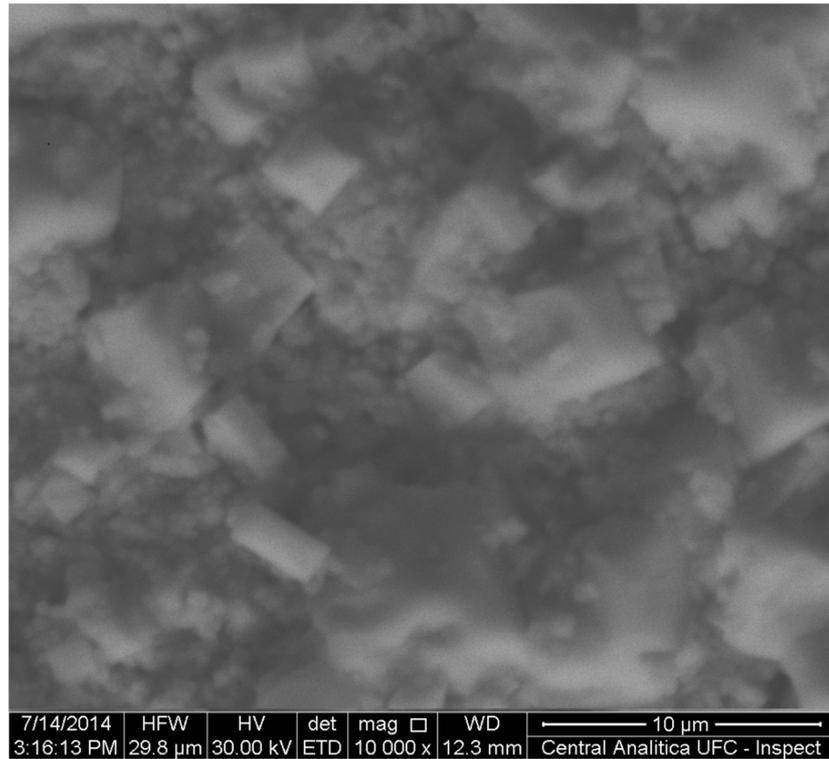
Nas Figuras 5.7 a 5.12, observa-se as micrografias das amostras BaM20, BaM40, BaM50, BaM60, BaM80 e BaM, respectivamente. A microscopia das fases puras revela homogeneidade dos compostos principais. A partir de BaM20 até BaM80, percebe-se nitidamente a presença de duas estruturas, sendo uma delas de aspecto granular esférico ( $\text{BiFeO}_3$ ), enquanto a outra ( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) revela aspecto hexagonal romboédrico; esta última aumentando gradativamente sua participação na composição, sendo mais um indicativo da formação dos compósitos dada a efetividade dos processos de sinterização nas temperaturas consideradas (BaM - 1200  $^{\circ}\text{C}$ ; compósitos - 950  $^{\circ}\text{C}$ ).

Figura 5.7 - Micrografia da amostra BaM20 (resolução: 10  $\mu\text{m}$ ).

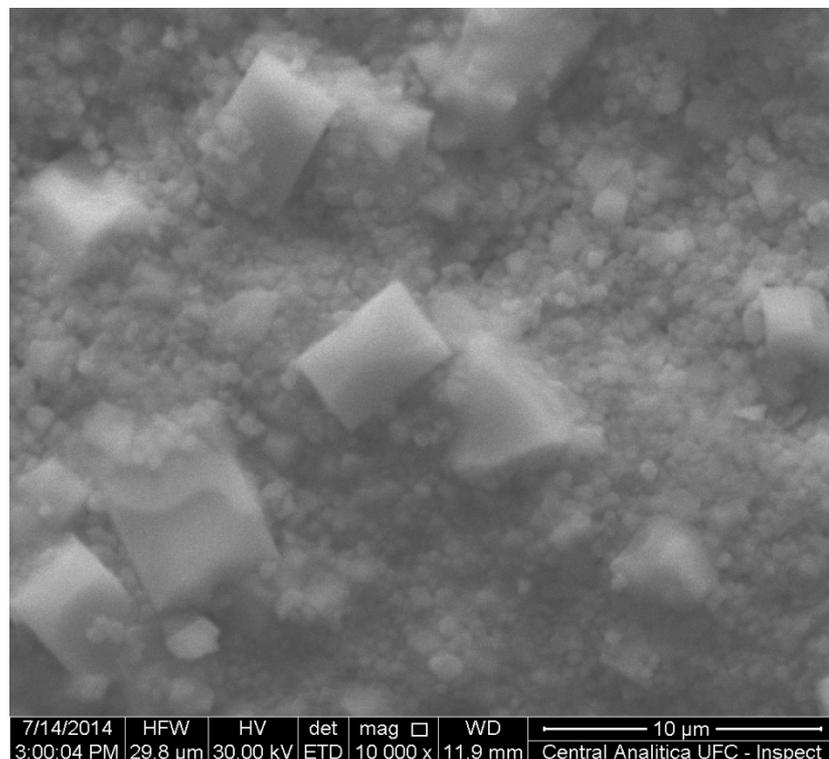
Fonte: Próprio autor.

Figura 5.8 - Micrografia da amostra BaM40 (resolução: 10  $\mu\text{m}$ ).

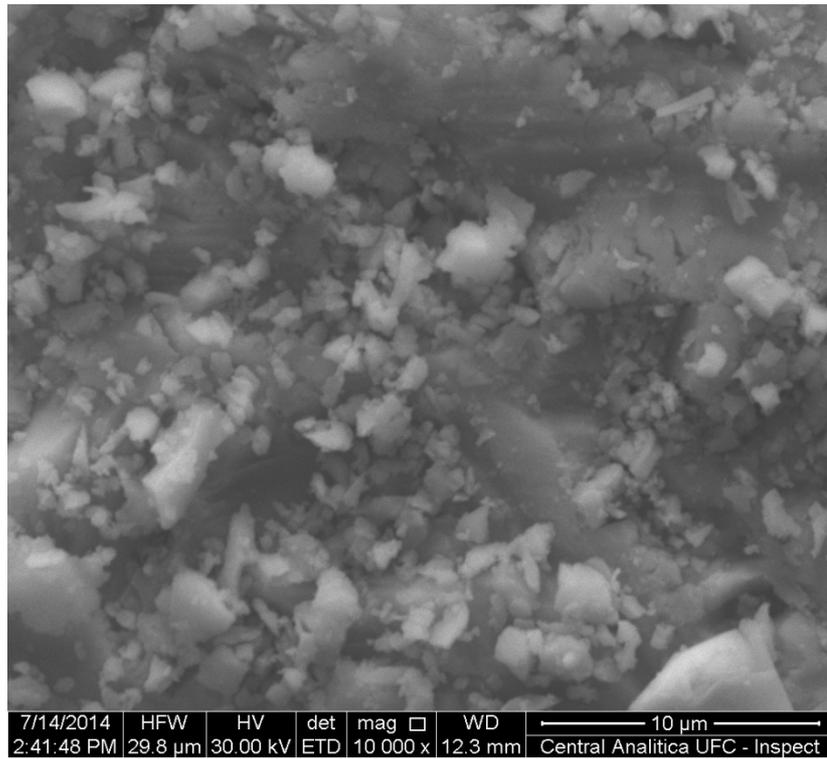
Fonte: Próprio autor.

Figura 5.9 - Micrografia da amostra BaM50 (resolução: 10  $\mu\text{m}$ ).

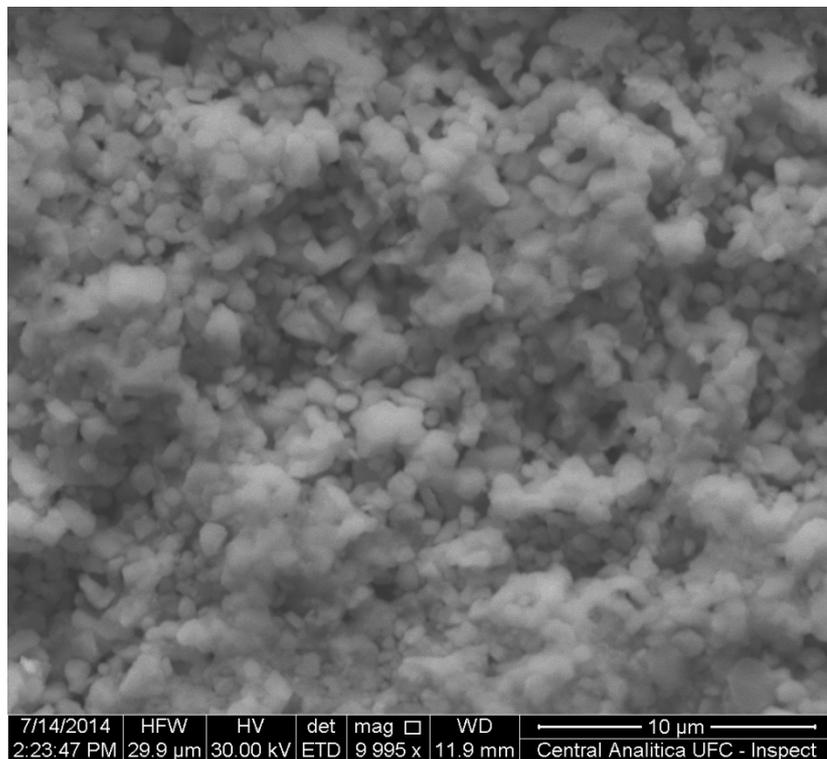
Fonte: Próprio autor.

Figura 5.10 - Micrografia da amostra BaM60 (resolução: 10  $\mu\text{m}$ ).

Fonte: Próprio autor.

Figura 5.11 - Micrografia da amostra BaM80 (resolução: 10  $\mu\text{m}$ ).

Fonte: Próprio autor.

Figura 5.12 - Micrografia da amostra BaM (resolução: 10  $\mu\text{m}$ ).

Fonte: Próprio autor.

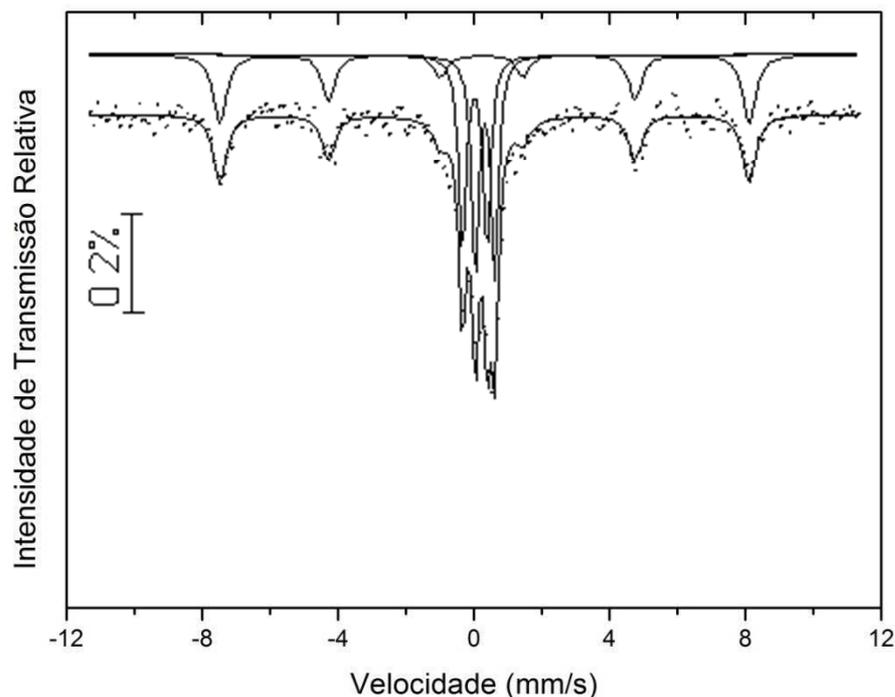
### 5.3 Caracterização magnética das amostras

Nesta seção iremos apresentar e discutir os resultados das medidas realizadas utilizando a técnica de espectroscopia Mössbauer, além de um estudo da histerese magnética das amostras em estudo.

#### 5.3.1 Espectroscopia Mössbauer

O espectro Mössbauer à temperatura ambiente da amostra BFO é apresentada na Figura 5.13. Como as duas fases principais contêm o elemento Fe, esta técnica torna-se válida para caracterização magnética; porém somente a fase BFO foi analisada. O espectro foi ajustado com um sexteto e dois dubletos. Os parâmetros hiperfinos obtidos via ajuste numérico são mostrados na Tabela 9. BFO apresentou praticamente os mesmos parâmetros hiperfinos de outros estudos já realizados (MAURYA *et al.*, 2009; WANG *et al.*, 2009). A amostra indica a presença de uma única fase ordenada magneticamente com um campo magnético hiperfino de cerca de 50 T. Também há dois dubletos que parecem decorrer de outra fase, aparentemente não magneticamente ordenada, cujos parâmetros Mössbauer coincidem com a fase  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ . A área de absorção total dos dubletos é de cerca de 60%.

Figura 5.13 - Espectro Mössbauer da amostra BFO.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 9 – Parâmetros da espectroscopia Mössbauer.

Amostra	$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	Largura (mm/s)	$H_{hf}$ (T)	%
BFO	0.40(1)	0.09(1)	0.49(1)	50.3 (1)	37.5
	0.12(2)	0.76(1)	0.27(1)	-	30.0
	0.44(2)	0.60(1)	0.26(1)	-	32.5

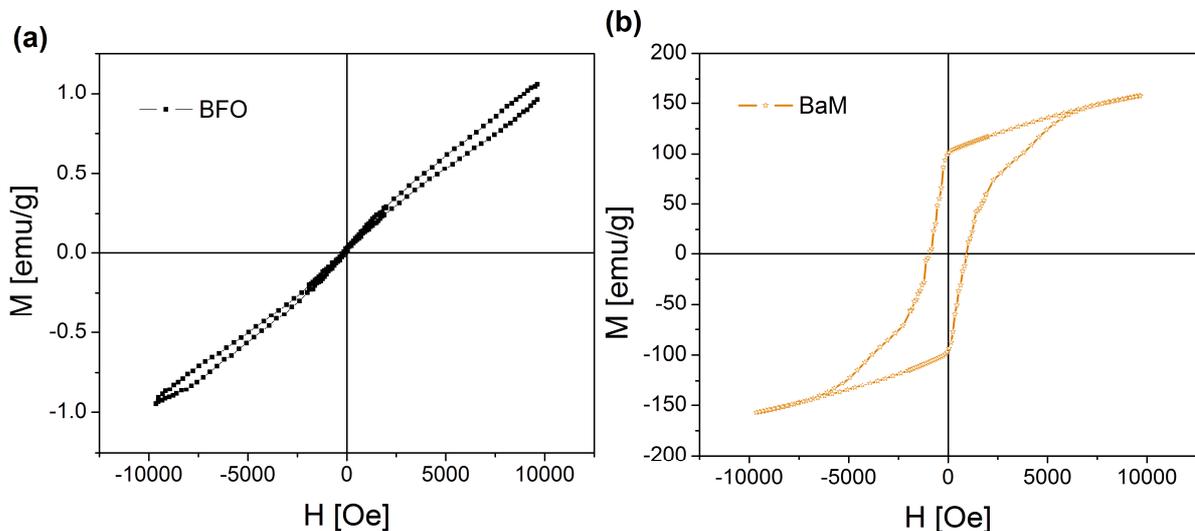
Fonte: Próprio autor.

### 5.3.2 Histerese magnética

A Figura 5.7 apresenta os laços de histerese magnética, obtidos à temperatura ambiente, das amostras BFO e BaM, enquanto a Figura 5.8 apresenta os respectivos laços dos compósitos obtidos.

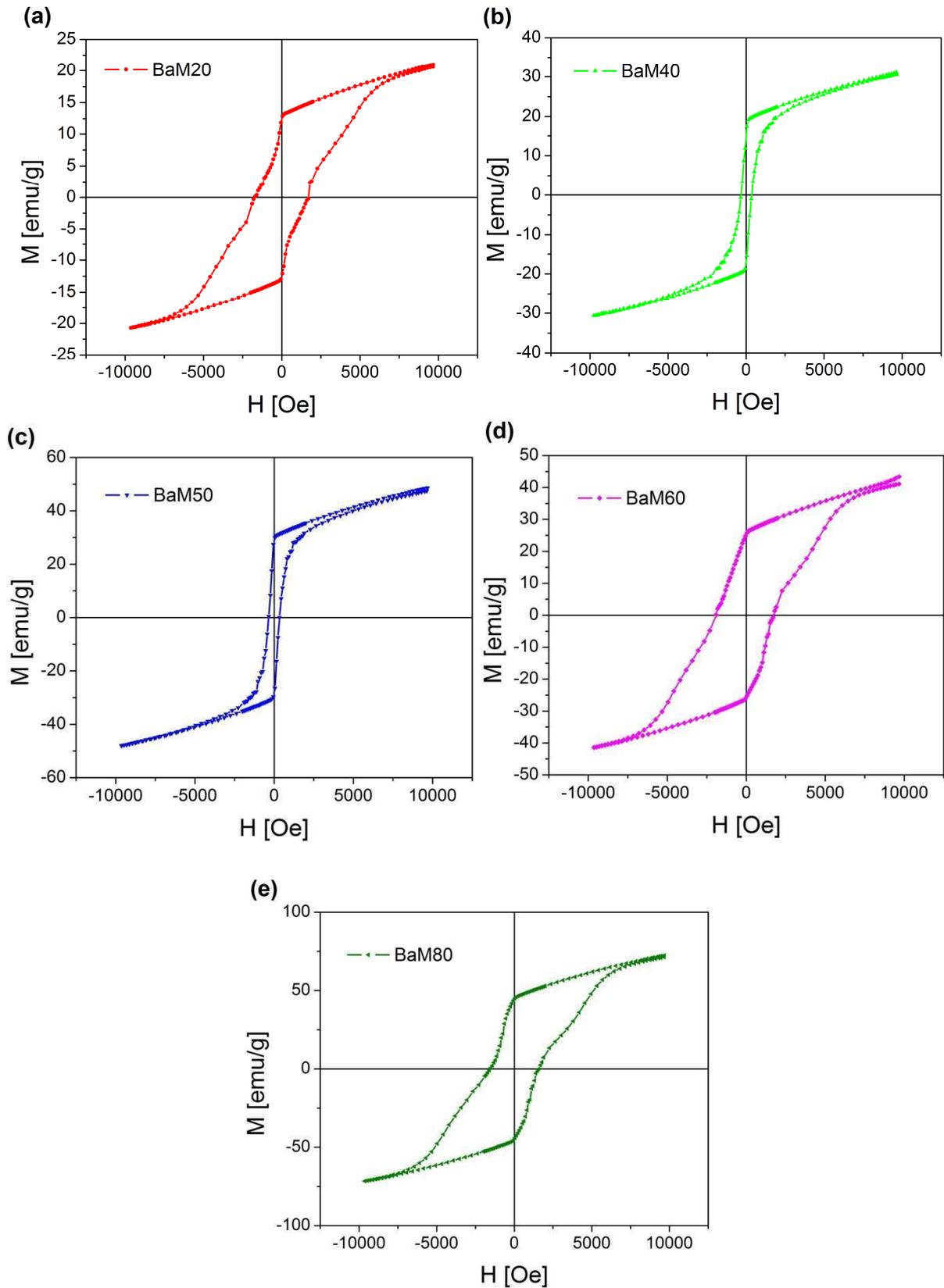
A amostra BFO apresentou um típico ordenamento antiferromagnético, que corrobora com a literatura (BLAAUW; VAN DER WOUDE, 1973). A medida de histerese magnética é inadequada para observar se o ordenamento magnético está sujeito a uma modulação cicloidial de período igual a  $620\text{\AA}$ , conforme sugere a literatura (DE SITTER *et al.*, 1976; SOSNOWSKA; PETERLIN-NEUMAIER; STEICHELE, 1982). O material exibe fraco magnetismo à temperatura ambiente, devido ao seu ordenamento que consiste de um arranjo simples em que o momento magnético de cada átomo  $\text{Fe}^{+3}$  é rodeado pelos momentos antiparalelos de seis átomos  $\text{Fe}^{+3}$  próximos.

Figura 5.14 - Laços de histerese magnética: (a) BFO; (b) BaM.



Fonte: Próprio autor.

Figura 5.15 - Laços de histerese para os compósitos: (a) BaM20; (b) BaM40; (c) BaM50; (d) BaM60; (e) BaM80.



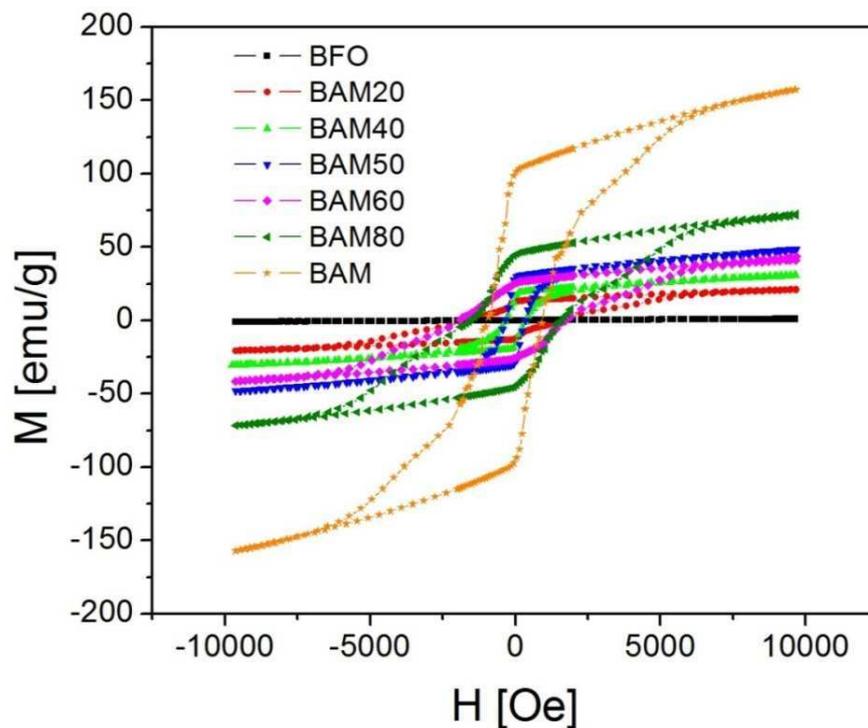
Fonte: Próprio autor.

A hexaferrita de bário (BaM), por sua vez, apresentou um alto campo coercivo e alta magnetização de saturação, caracterizando-se como um magneto “duro”. BaM apresentou um típico ordenamento ferrimagnético.

Os compósitos naturalmente sofreram influência da presença da fase  $\text{BiFeO}_3$ , com os valores de magnetização de saturação e remanência sendo reduzidos gradativamente com o aumento da porcentagem molar do BFO.

Analisando-se a Figura 5.16, em que se observam os laços de histerese de todas as amostras estudadas, e confrontando com a Tabela 10, que apresenta os principais parâmetros relativos ao mecanismo de histerese magnética, tanto a magnetização de saturação ( $M_s$ ) como a magnetização remanescente ( $M_r$ ) aumentam à medida em que aumenta a porcentagem molar de BaM na estrutura do compósito. O campo coercitivo ( $H_c$ ) sofre flutuações, não obedecendo a um comportamento linear. O menor valor de  $|H_c|$  ocorre com a amostra BFO (195 Oe), e o maior valor com o compósito BaM60 (1928 Oe). O campo  $H_{\text{máx}}$  foi mantido em torno de 9600 Oe.

Figura 5.16 - Laços de histerese de todas as amostras estudadas.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 10 – Parâmetros de histerese magnética.

Amostra	$M_s$ (emu/g)	$M_r$ (emu/g)	$-H_c$ (Oe)	$H_{max}$ (Oe)
BFO	1,0	0,03	195	9637
BaM20	21	12	1728	9676
BaM40	31	14	316	9637
BaM50	49	28	350	9671
BaM60	43	25	1928	9672
BaM80	71	44	1550	9662
BaM	157	100	928	9634

Fonte: Próprio autor.

## 5.4 Caracterização dielétrica das amostras

As seções seguintes irão discutir os resultados das medidas em radiofrequência e microondas.

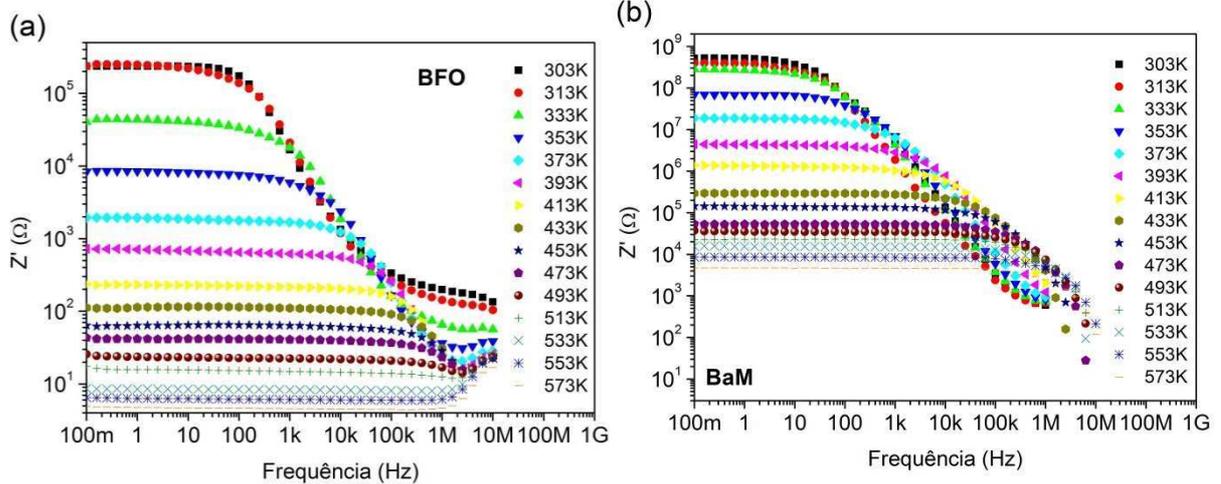
### 5.4.1 Caracterização em Radiofrequência (RF)

A caracterização em radiofrequência busca, através das medidas de impedância complexa, obter informações a respeito da permissividade, das perdas dielétricas, da condutividade das amostras, do coeficiente de variação da capacitância com a temperatura (TCC) e da energia de ativação necessária para realinhar os dipolos elétricos na medida em que varia a temperatura. Esses parâmetros podem fornecer a base para uma interpretação das propriedades do material, relacionando-as com a sua microestrutura.

Na Figura 5.17 (a) e (b), observa-se a variação da parte real da impedância das amostras BFO e BaM, respectivamente, em função da frequência e da temperatura (variando de 303K a 573K). De início, nota-se que em temperatura ambiente (303 K), a amostra BaM apresenta impedância real pelo menos 3 ordens de grandeza maior do que o BFO, ou seja, BaM apresenta alta impedância em baixas frequências. Com o aumento relativo da temperatura, a partir de 313K, a impedância inicial (medida em torno de 100 mHz) é reduzida. Isto é explicado pela maior mobilidade dos portadores de carga no interior do

material, quando sujeitos a temperaturas mais elevadas. Ao mesmo tempo, frequências cada vez maiores do campo elétrico aplicado promovem um aumento da condutividade, portanto com influência inversamente proporcional sobre a impedância real.

Figura 5.17 -  $Z'(f)$  com variação de temperatura para as amostras: (a) BFO; (b) BaM.

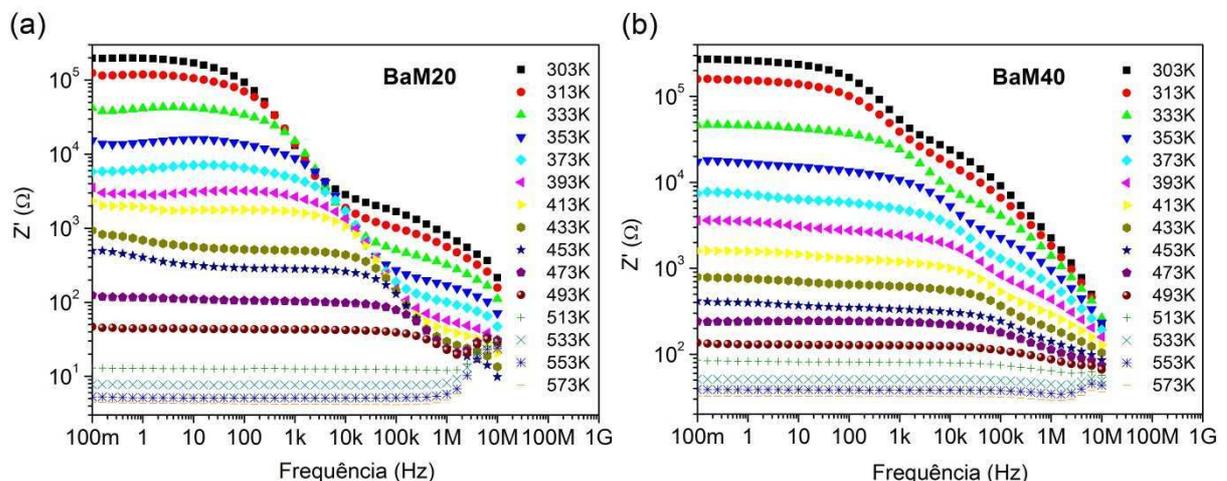


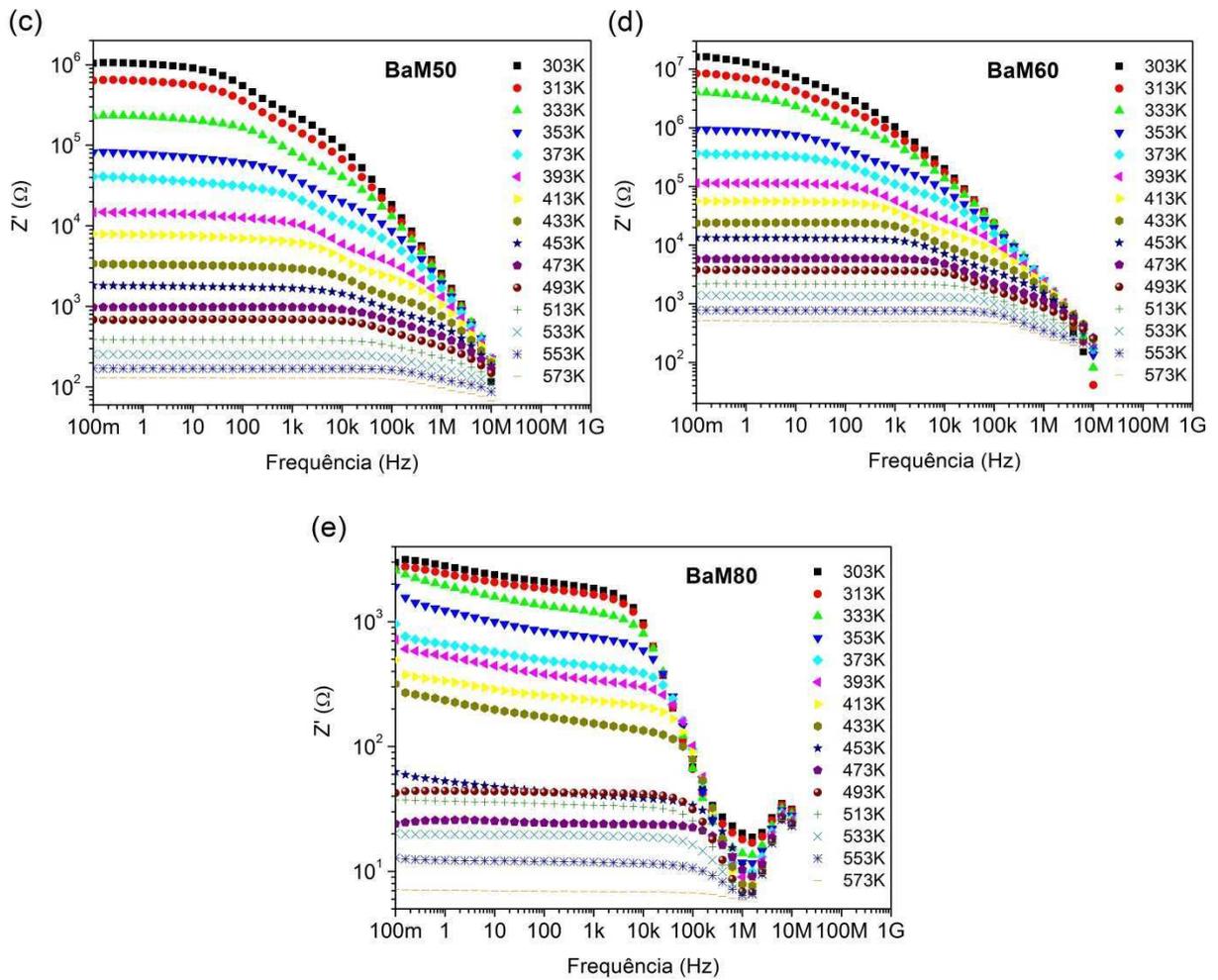
Fonte: Próprio autor.

Na Figura 5.18, observa-se a variação da parte real da impedância dos compostos, em função da frequência e da temperatura (variando de 303K a 573K). À medida que ocorre o aumento da concentração molar de BaM, observa-se aumento da resistência das amostras, exceto na amostra BaM80, cuja resistência, em 100 mHz, é de apenas 2985 Ω.

Figura 5.18 -  $Z'(f)$  com variação de temperatura para as amostras:

(a) BaM20; (b) BaM40; (c) BaM50; (d) BaM60 e (e) BaM80.

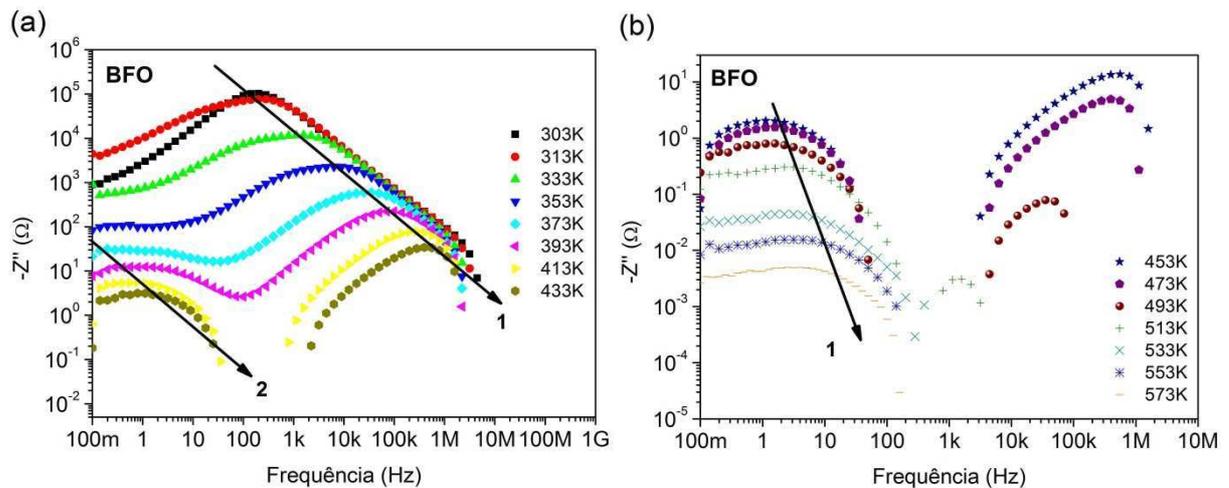




Fonte: Próprio autor.

Na Figura 5.19, observa-se a variação da parte imaginária da impedância da amostra BFO, em função da frequência e da temperatura: (a) variando de 303K a 433K; (b) variando de 453K a 573K. Observa-se, a partir da indicação das setas (1) e (2) nos gráficos, a existência de mais de uma constante de tempo de relaxação. Isto terá forte influência na formação dos semicírculos no gráfico  $-Z''$  versus  $Z'$ . A presença de mais de um pico de relaxação no gráfico  $-Z''(f)$  afasta a possibilidade de uma parametrização pelo modelo de Debye. Na verdade, conforme veremos adiante, os modelos que se enquadraram melhor a este tipo de comportamento, a partir de simulação numérica realizada, foram os modelos de Cole-Cole ou de Cole-Davidson.

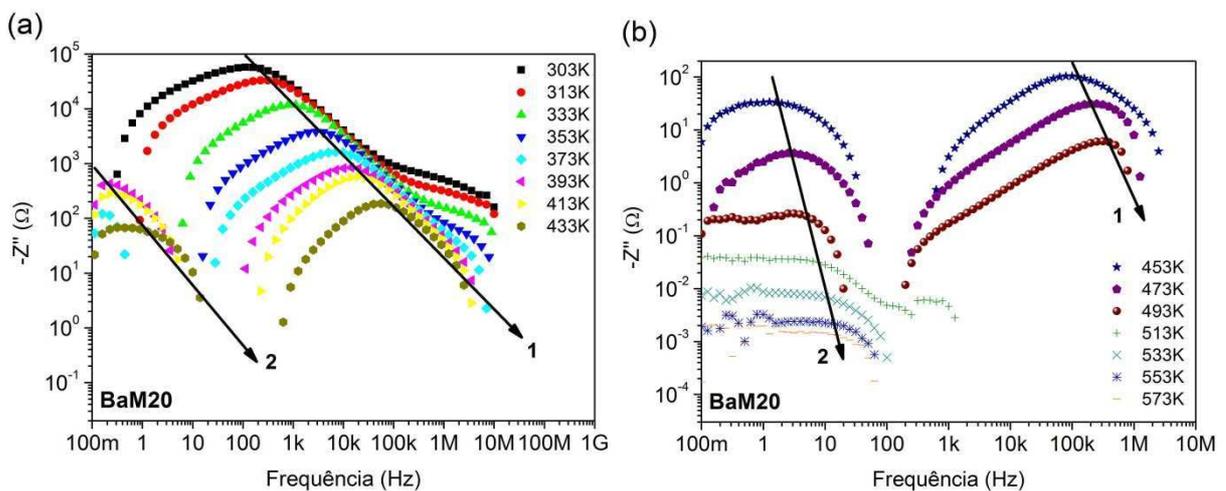
Figura 5.19 -  $-Z''(f)$  para amostra BFO: (a) variando de 303K a 433K; (b) variando de 453K a 573K



Fonte: Próprio autor.

Na Figura 5.20, observa-se a variação da parte imaginária da impedância da amostra BaM20, em função da frequência e da temperatura: (a) variando de 303K a 433K; (b) variando de 453K a 573K. Observa-se também aqui a existência de pelo menos dois tempos de relaxação, sinalizados graficamente pelas setas (1) e (2).

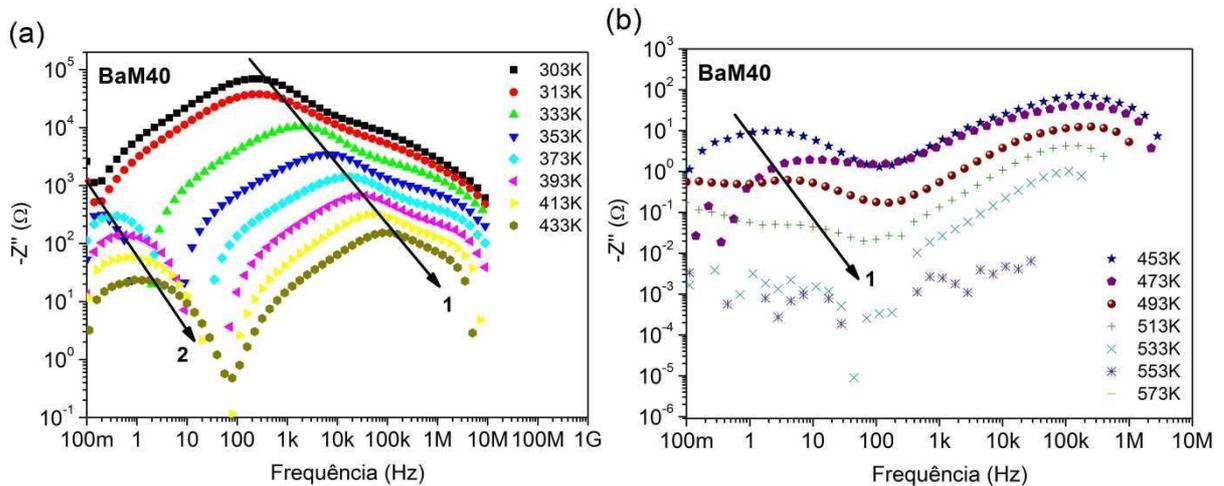
Figura 5.20 -  $-Z''(f)$  para amostra BaM20: (a) variando de 303K a 433K; (b) variando de 453K a 573K



Fonte: Próprio autor.

Na Figura 5.21, observa-se a variação da parte imaginária da impedância da amostra BaM40, em função da frequência e da temperatura: (a) variando de 303K a 433K; (b) variando de 453K a 573K. Observa-se novamente aqui a existência de pelo menos dois tempos de relaxação, sinalizados graficamente pelas setas (1) e (2).

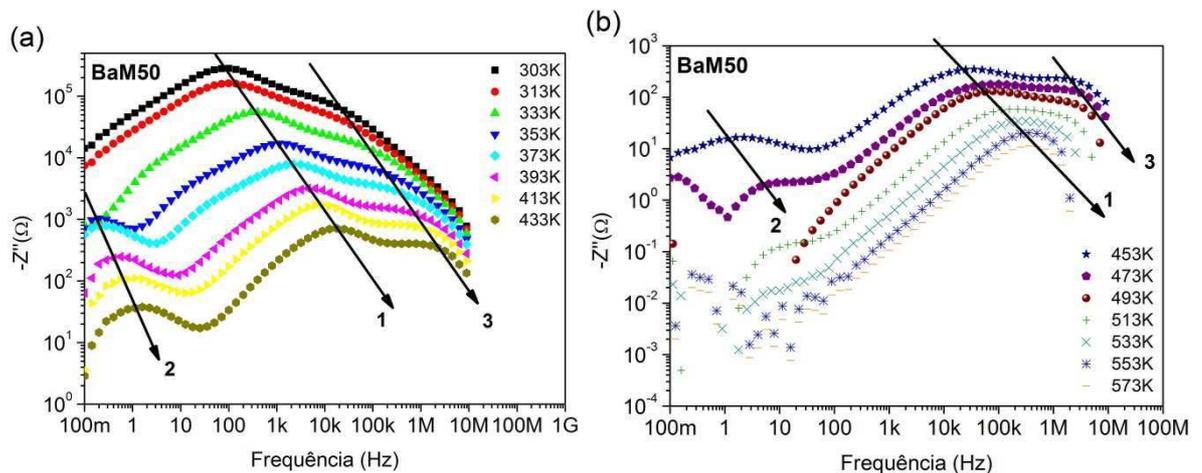
Figura 5.21 -  $-Z''(f)$  para amostra BaM40: (a) variando de 303K a 433K; (b) variando de 453K a 573K



Fonte: Próprio autor.

Na Figura 5.22, observa-se a variação da parte imaginária da impedância da amostra BaM50, em função da frequência e da temperatura: (a) variando de 303K a 433K; (b) variando de 453K a 573K. Observa-se aqui, ao contrário das amostras anteriores, a existência de pelo menos três tempos de relaxação, sinalizados graficamente pelas setas (1), (2) e (3).

Figura 5.22 -  $-Z''(f)$  para amostra BaM50: (a) variando de 303K a 433K; (b) variando de 453K a 573K.

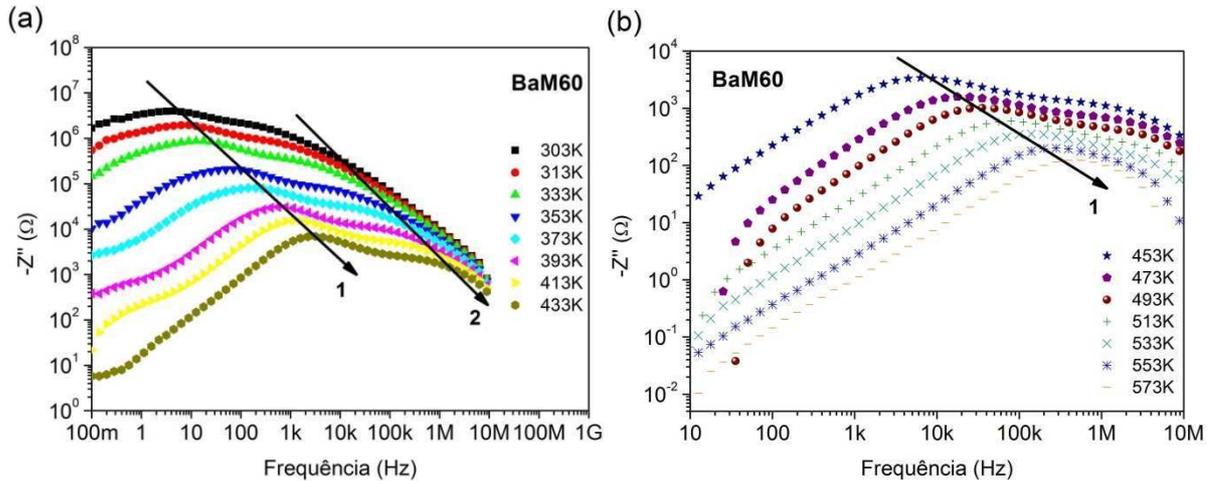


Fonte: Próprio autor.

Na Figura 5.23, observa-se a variação da parte imaginária da impedância da amostra BaM60, em função da frequência e da temperatura: (a) variando de 303K a 433K; (b)

variando de 453K a 573K. Observa-se aqui a existência de pelo menos dois tempos de relaxação, sinalizados graficamente pelas setas (1) e (2).

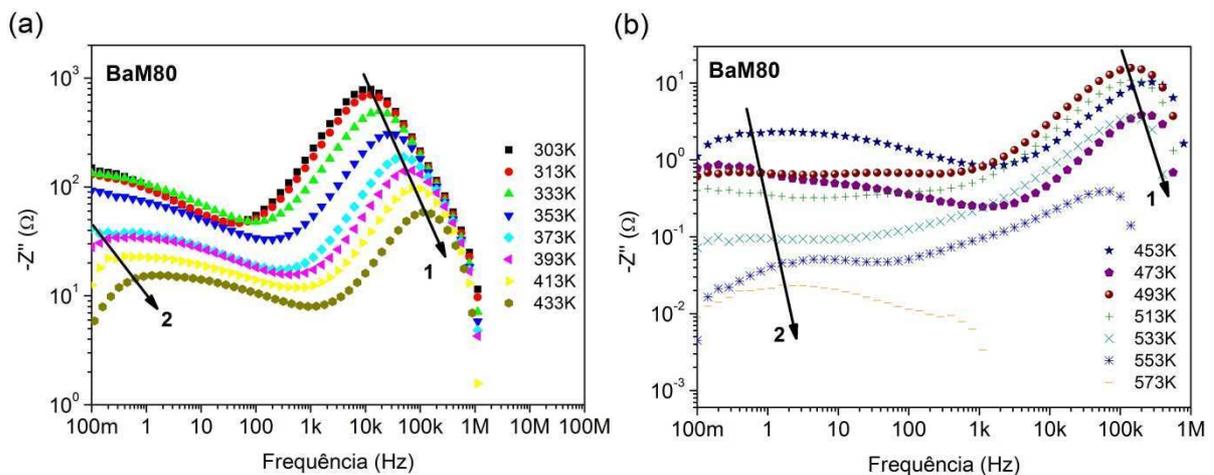
Figura 5.23 -  $-Z''(f)$  para amostra BaM60: (a) variando de 303K a 433K; (b) variando de 453K a 573K.



Fonte: Próprio autor.

Na Figura 5.24, observa-se a variação da parte imaginária da impedância da amostra BaM80, em função da frequência e da temperatura: (a) variando de 303K a 433K; (b) variando de 453K a 573K. Observa-se aqui, claramente, a existência de pelo menos dois tempos de relaxação, sinalizados graficamente pelas setas (1) e (2). Em contraste com todas as amostras anteriores, a ordem de grandeza da reatância torna-se duas vezes menor.

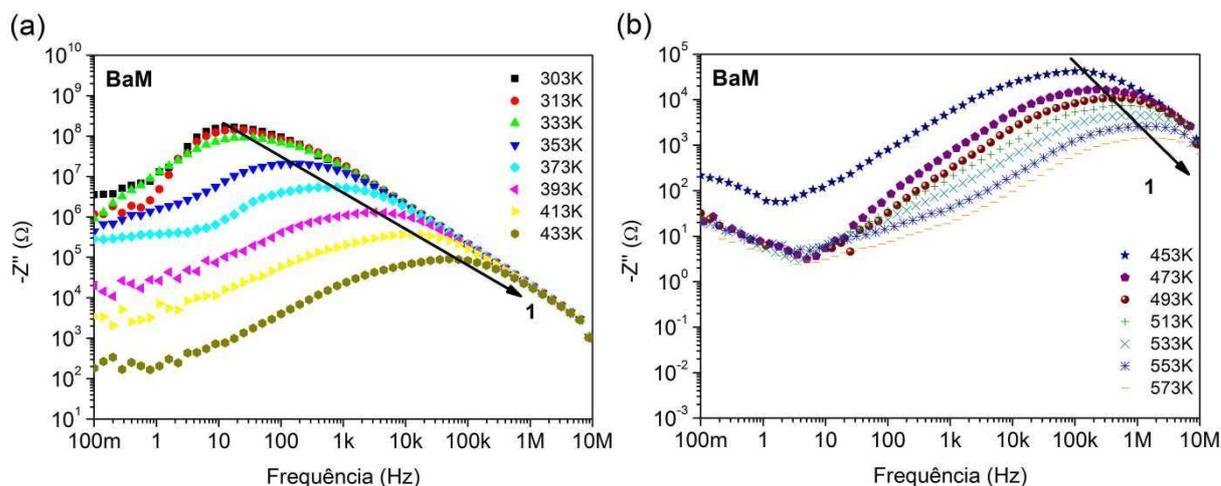
Figura 5.24 -  $-Z''(f)$  para amostra BaM80: (a) variando de 303K a 433K; (b) variando de 453K a 573K.



Fonte: Próprio autor.

Na Figura 5.25, observa-se a variação da parte imaginária da impedância da amostra BaM, em função da frequência e da temperatura: (a) variando de 303K a 433K; (b) variando de 453K a 573K. É possível observar um tempo de relaxação bem definido, dada a presença de um pico bem característico em temperaturas até 433 K, porém dois picos se formam a partir de 453 K até 573 K.

Figura 5.25 -  $-Z''(f)$  para amostra BaM: (a) variando de 303K a 433K; (b) variando de 453K a 573K.

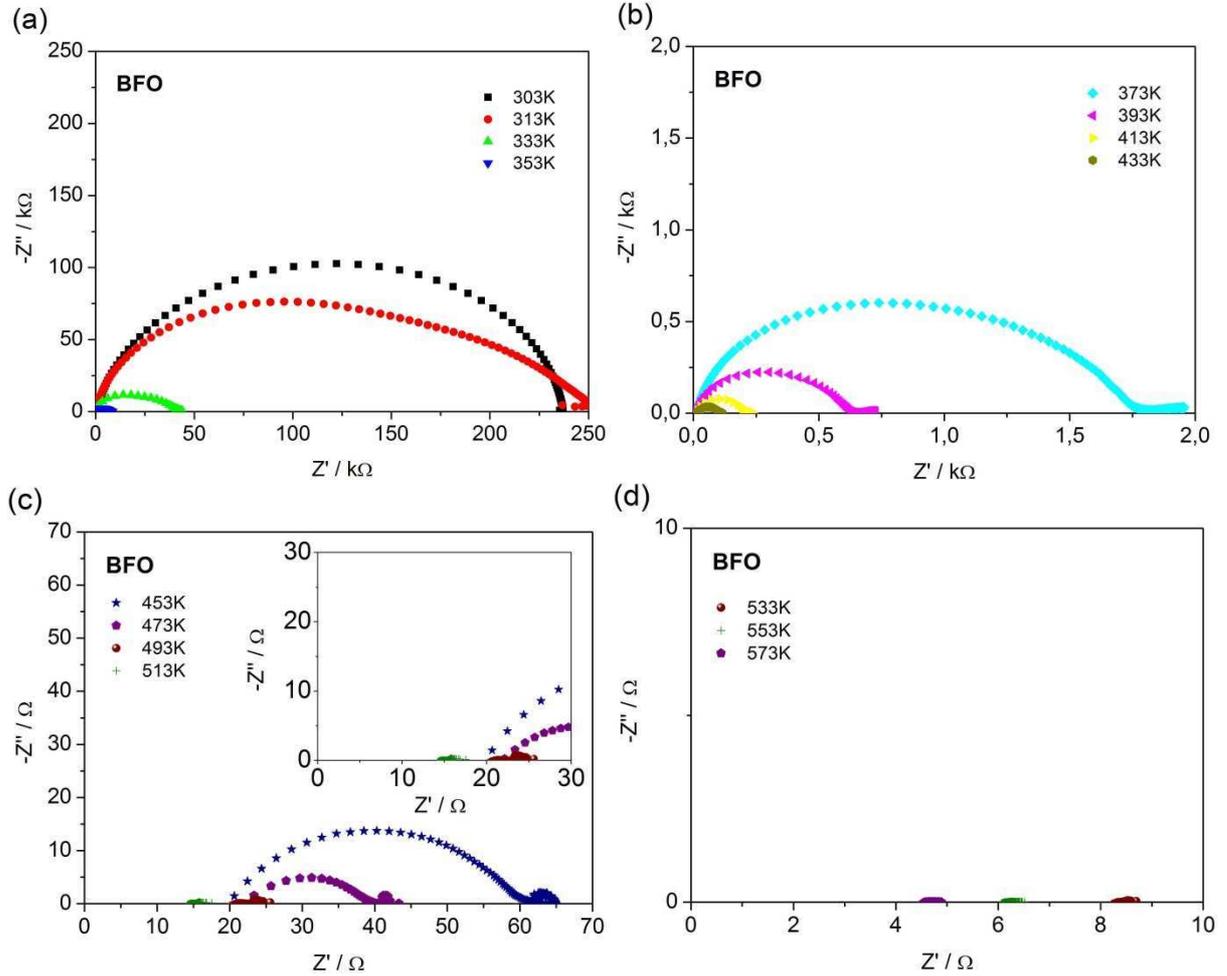


Fonte: Próprio autor.

A Figura 5.26 apresenta os gráficos de Nyquist ( $-Z''$  versus  $Z'$ ) da amostra BFO, com variação de temperatura entre 303 K e 573 K. Observa-se a presença de semicírculos, os quais, neste tipo de gráfico de impedância, comumente descrevem os efeitos de grão (“*bulk*”) e contorno de grão (“*grain boundary*”), conforme discutido na seção 3.5. As formas dos picos aparecem nas regiões de alta, e depois em baixa frequência. Os dois semicírculos podem ser representados por duas combinações em paralelo de resistência (R) e capacitância (C), ambas conectadas em série. Porém, a diversidade de comportamentos empíricos têm levado ao estabelecimento de diversos outros modelos que procuram ajustar a fenomenologia a um circuito equivalente, que pode ser composto também por indutores e pelo chamado elemento de fase constante (*constant phase element*) (BARSOUKOV; MacDONALD, 2005). A partir da temperatura de 433K até a temperatura de 573K não se visualiza o comportamento padrão esperado (semicírculos). A Figura 5.27 apresenta os gráficos de Nyquist da amostra BFO para duas temperaturas (303 K e 313 K), nos quais foram comparados os dados experimentais com a simulação computacional. À temperatura de 303 K, formou-se um semicírculo “deformado”, que tende a obedecer ao modelo de Cole-Cole.

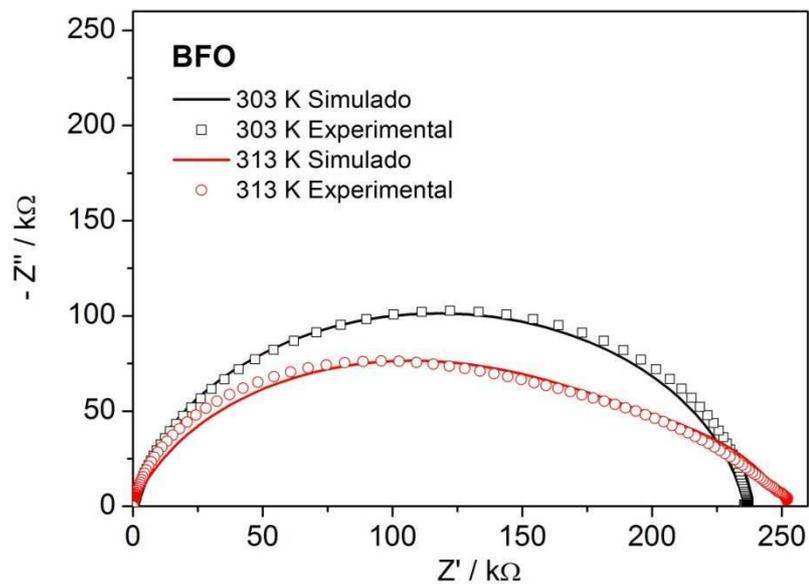
Figura 5.26 - Gráficos de Nyquist  $-Z''$  versus  $Z'$  para amostra BFO, com variação de temperatura:

(a) 303K a 353K; (b) 373K a 433K; (c) 453K a 513K; (d) 533K a 573K.



Fonte: Próprio autor.

Figura 5.27 - Diagrama de Nyquist, experimental versus simulado (amostra BFO).



Fonte: Próprio autor.

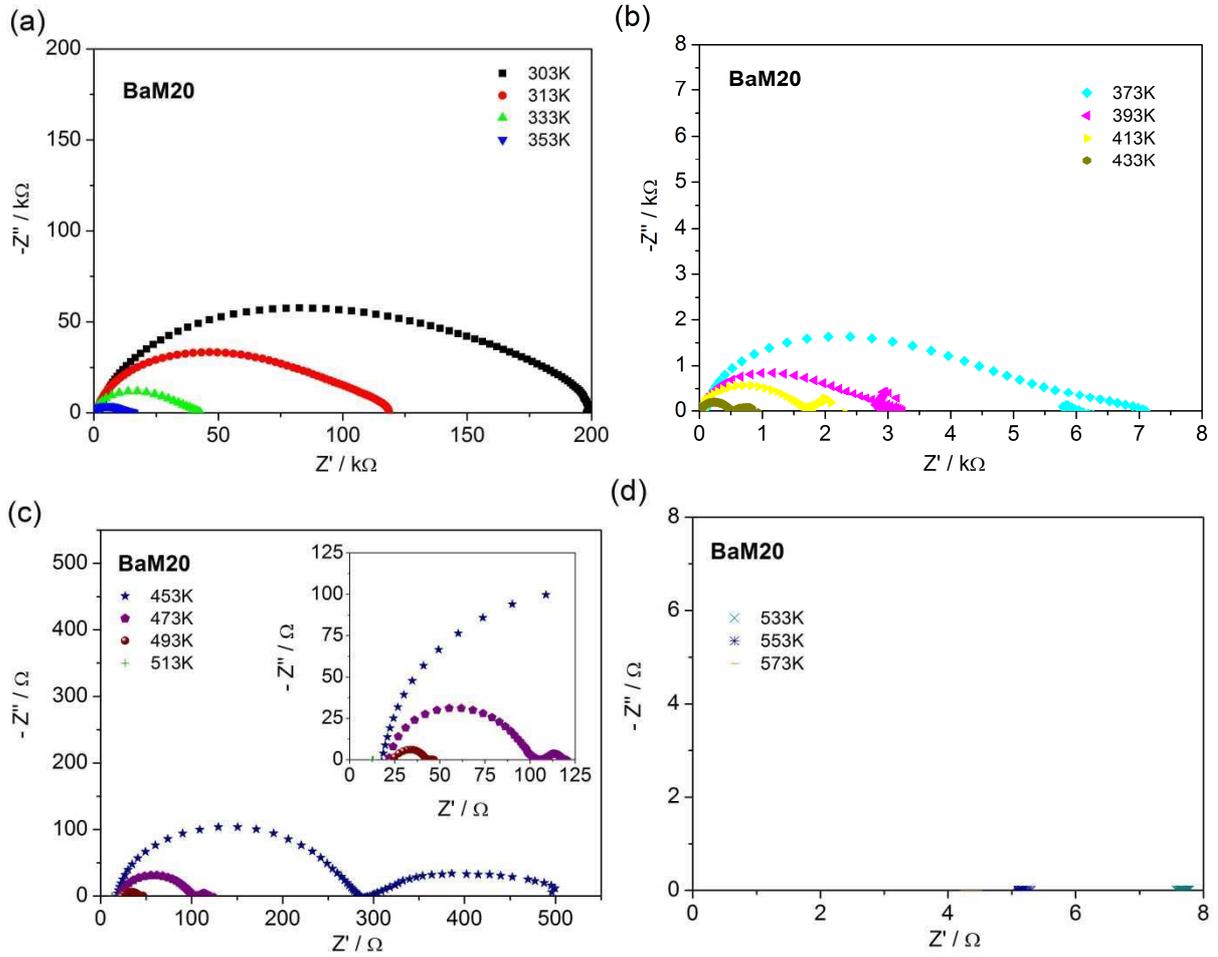
As impedâncias observadas, nas frequências medidas, aliadas à análise da microscopia eletrônica de varredura, indicam a supressão dos efeitos de contorno de grão e de eletrodo, com reduzido tempo de relaxação à temperatura ambiente (303 K), igual a  $9,95 \times 10^{-4}$  s e frequência de relaxação de 177,88 Hz. Porém, com o aumento da temperatura para 313 K, formaram-se dois semicírculos, indicando-se o efeito de grão (frequência de relaxação igual a 271,19 Hz e tempo de relaxação de  $5,87 \times 10^{-4}$  s) e de contorno de grão (frequência de relaxação igual a 19,95 Hz e tempo de relaxação de  $8,00 \times 10^{-3}$  s). Maiores detalhes sobre a simulação encontram-se na Tabela 11.

A Figura 5.28 apresenta os gráficos de Nyquist ( $-Z''$  versus  $Z'$ ) da amostra BaM20, com variação de temperatura entre 303 K e 573 K, enquanto a Figura 5.29 apresenta os gráficos de Nyquist desta amostra para duas temperaturas (303 K e 313 K) nas quais foram comparados os dados experimentais com a simulação computacional. A amostra BaM20 apresentou, à temperatura de 303 K, três semicírculos no diagrama de Nyquist (com frequências de 7,94 Hz, 28,62 Hz e 135,89 Hz), porém, com o aumento da temperatura para 313 K, formaram-se apenas dois semicírculos (com frequências de 11,05 Hz e 275,19 Hz), indicando supressão da polarização da interface eletrodo/cerâmica observada em temperatura ambiente. Maiores detalhes sobre a simulação encontram-se na Tabela 11.

A Figura 5.30 apresenta os gráficos de Nyquist ( $-Z''$  versus  $Z'$ ) da amostra BaM40, com variação de temperatura entre 303 K e 573 K. A Figura 5.31 apresenta os gráficos de Nyquist da amostra BaM40 para duas temperaturas (303 K e 313 K), nas quais foram comparados os dados experimentais com a simulação computacional. A amostra BaM40 apresentou, à temperatura de 303 K, três semicírculos no diagrama de Nyquist (com frequências de 40,15 Hz, 281,19 Hz e 28,8 kHz). Com uma variação de temperatura de +10 K, ocorreu variação das frequências dos semicírculos (com frequências de 28,62 Hz, 281,84 Hz e 99,5 kHz). Maiores detalhes sobre a simulação encontram-se na Tabela 11.

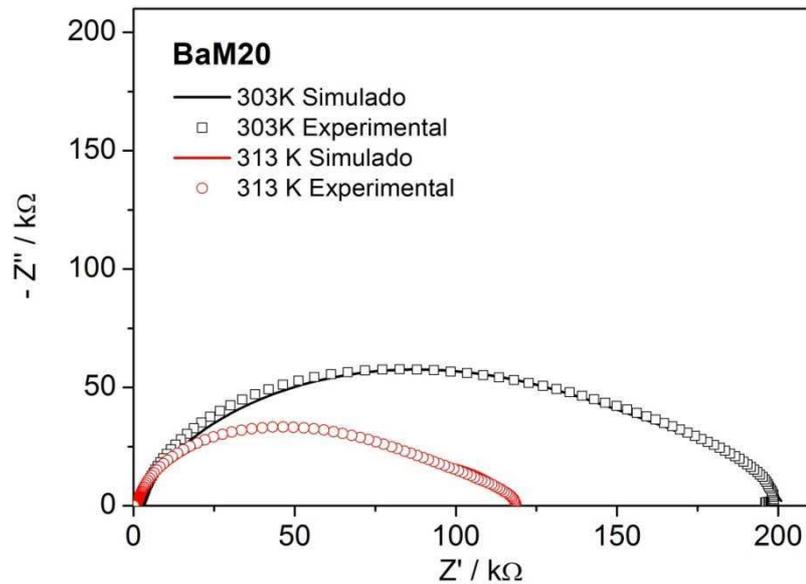
A Figura 5.32 apresenta os gráficos de Nyquist ( $-Z''$  versus  $Z'$ ) da amostra BaM50, com variação de temperatura entre 303 K e 573K. A Figura 5.33 apresenta os gráficos de Nyquist da amostra BaM50 para duas temperaturas (303 K e 313 K), nas quais foram comparados os dados experimentais com a simulação computacional. A amostra BaM50 apresentou, à temperatura de 303 K, três semicírculos no diagrama de Nyquist (com frequências de 6,50 Hz, 89,12 Hz e 4,51 kHz). Em 313 K, ocorreu variação das frequências dos semicírculos (com frequências de 28,62 Hz, 281,84 Hz e 99,5 kHz). Maiores detalhes sobre a simulação encontram-se na Tabela 11.

Figura 5.28 - Gráficos de Nyquist  $-Z''$  versus  $Z'$  para amostra BaM20, com variação de temperatura: (a) 303K a 353K; (b) 373K a 433K; (c) 453K a 513K; (d) 533K a 573K.



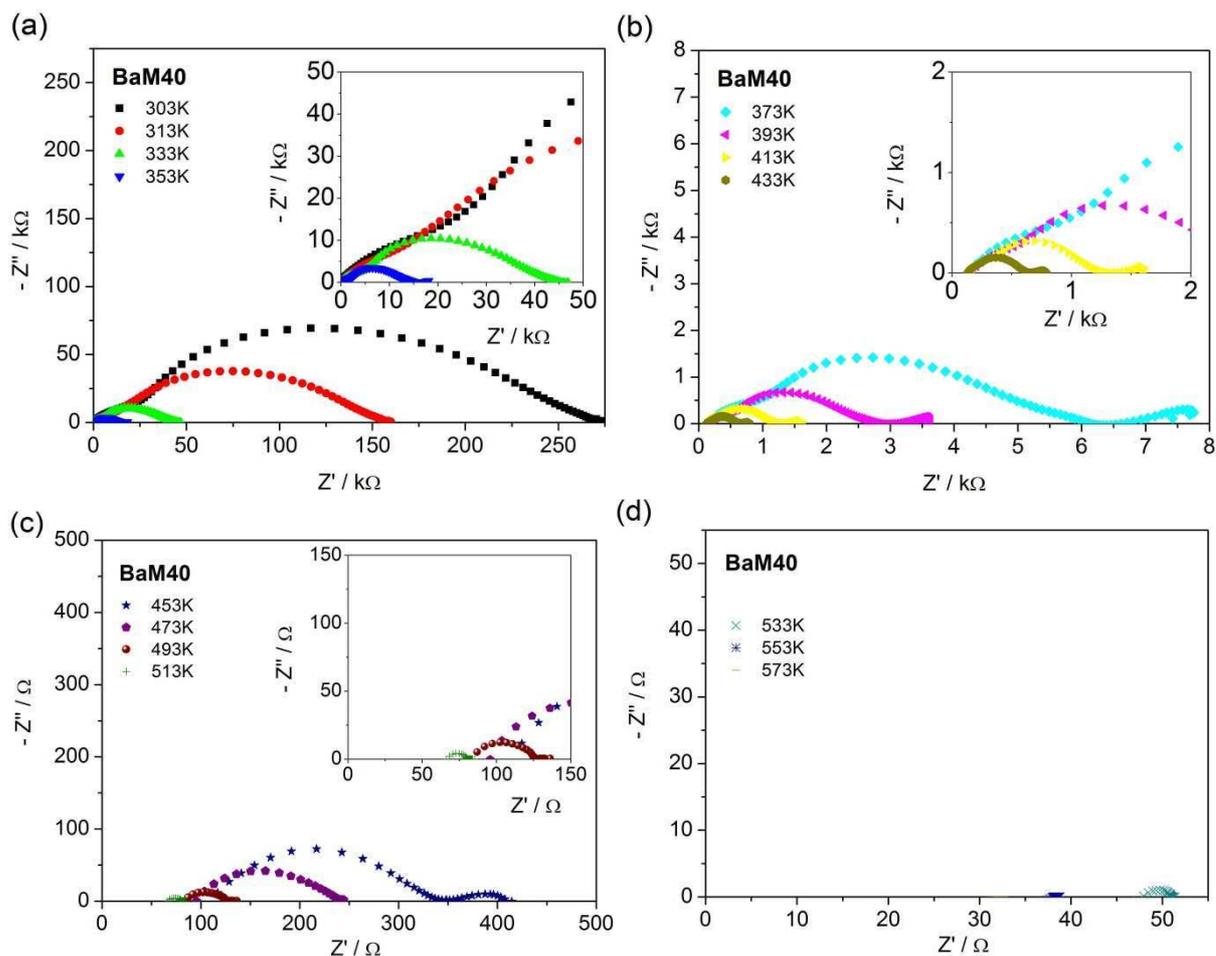
Fonte: Próprio autor.

Figura 5.29 - Diagrama de Nyquist, experimental versus simulado (amostra BaM20).



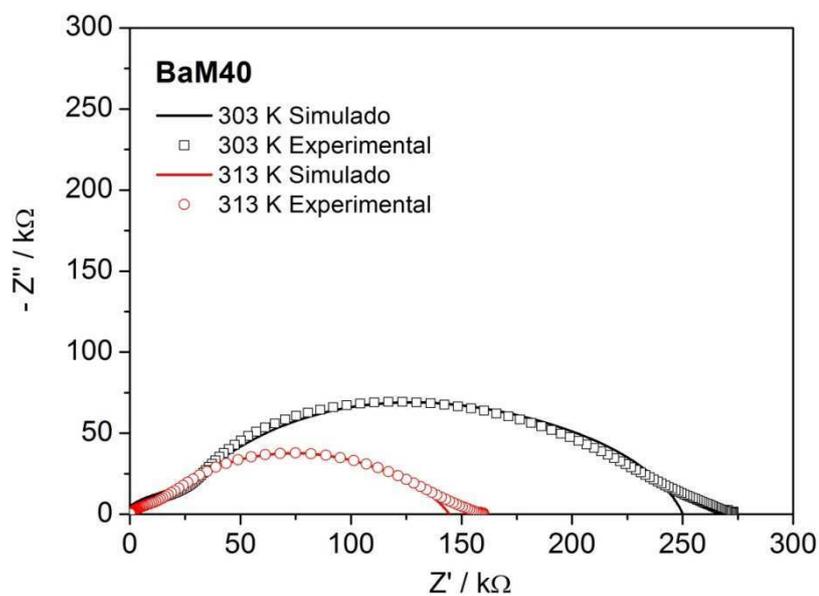
Fonte: Próprio autor.

Figura 5.30 - Gráficos de Nyquist  $-Z''$  versus  $Z'$  para amostra BaM40 com variação de temperatura: (a) 303K a 353K; (b) 373K a 433K; (c) 453K a 513K; (d) 533K a 573K.



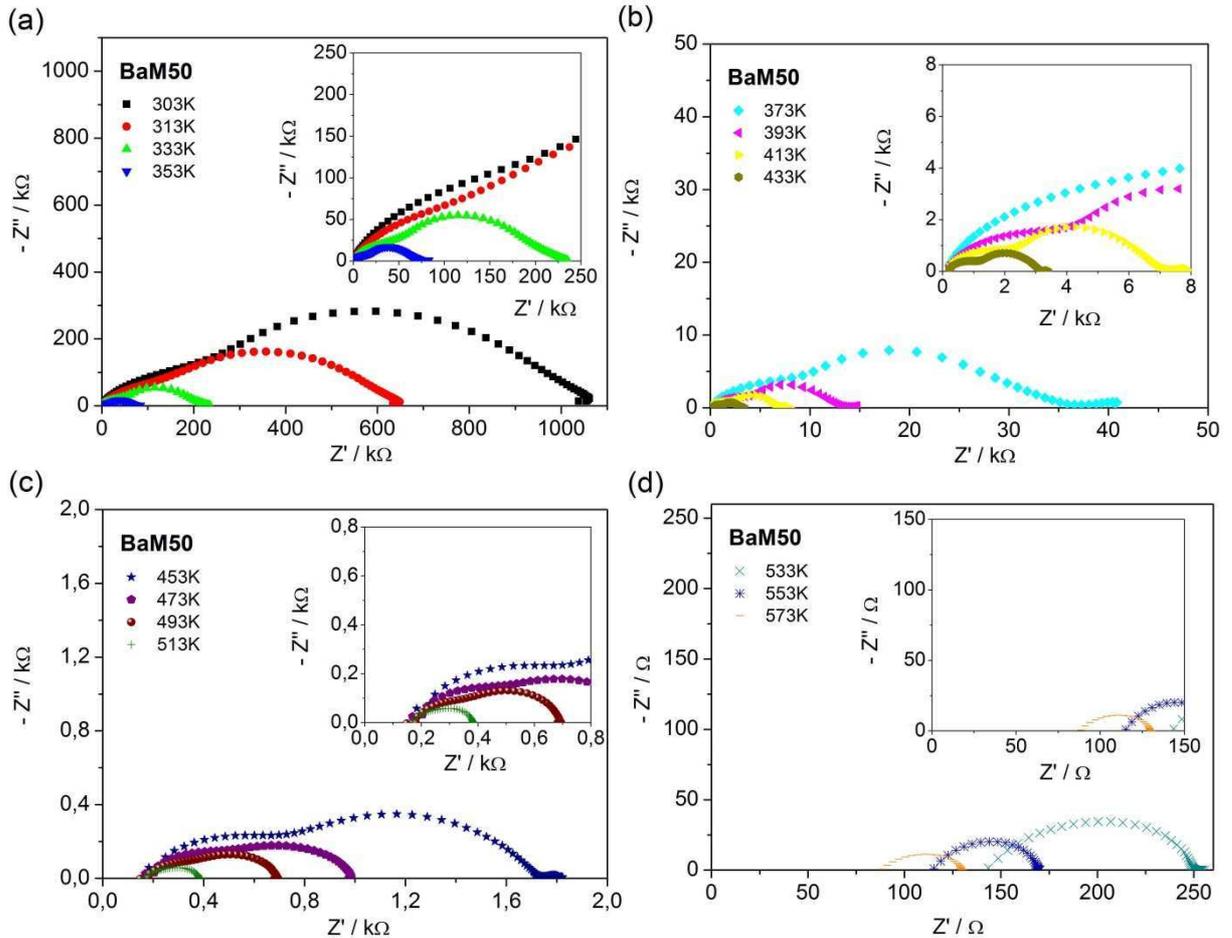
Fonte: Próprio autor.

Figura 5.31 - Diagrama de Nyquist, experimental versus simulado (amostra BaM40).



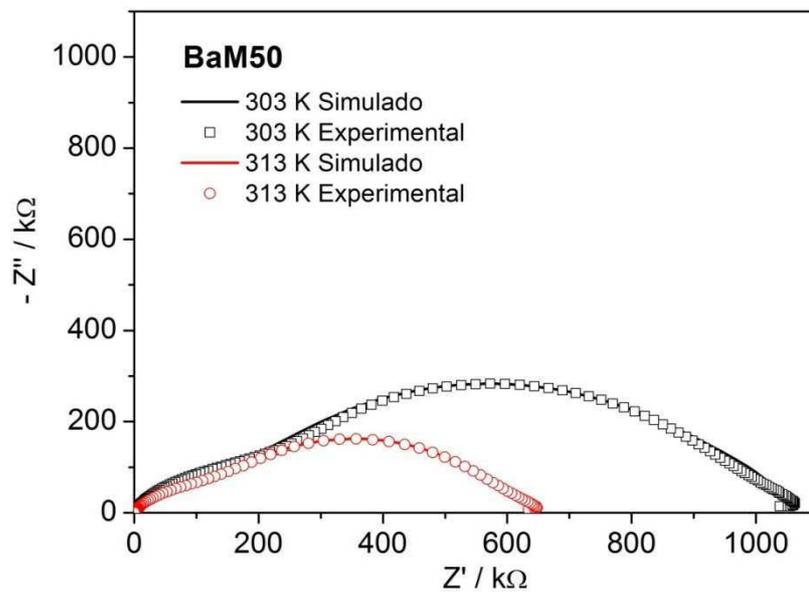
Fonte: Próprio autor.

Figura 5.32 - Gráficos de Nyquist  $-Z''$  versus  $Z'$  para amostra BaM50 com variação de temperatura: (a) 303K a 353K; (b) 373K a 433K; (c) 453K a 513K; (d) 533K a 573K.



Fonte: Próprio autor.

Figura 5.33 - Diagrama de Nyquist, experimental versus simulado (amostra BaM50).



Fonte: Próprio autor.

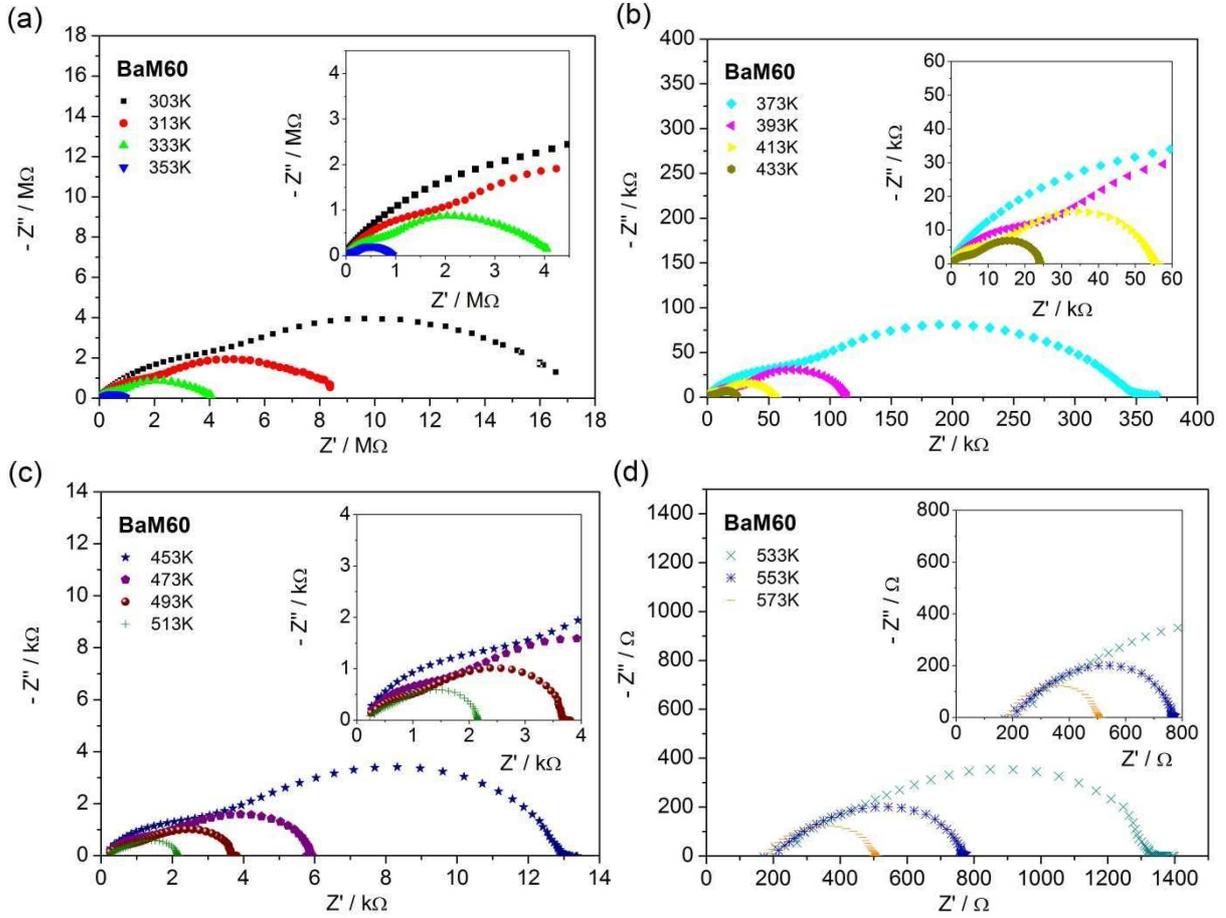
A Figura 5.34 apresenta os gráficos de Nyquist ( $-Z''$  versus  $Z'$ ) da amostra BaM60, com variação de temperatura entre 303K e 573K. A Figura 5.35 apresenta os gráficos de Nyquist desta amostra para duas temperaturas (303 K e 313 K), nos quais foram comparados os dados experimentais com a simulação computacional. A amostra BaM60 apresentou, à temperatura de 303 K, três semicírculos no diagrama de Nyquist (com frequências de 1,00 Hz, 3,48 Hz e 181 Hz). Em 313 K, ocorreu variação das frequências dos semicírculos (com frequências de 0,40 Hz, 7,31 Hz e 458 Hz). Maiores detalhes sobre a simulação encontram-se na Tabela 11.

A Figura 5.36 apresenta o gráfico de Nyquist ( $-Z''$  versus  $Z'$ ) da amostra BaM80, com variação de temperatura entre 303 K e 573 K. A Figura 5.37 apresenta os gráficos de Nyquist da amostra BaM80 para duas temperaturas (303 K e 313 K), nos quais foram comparados os dados experimentais com a simulação computacional. A amostra BaM80 apresentou, à temperatura de 303 K, dois semicírculos, indicando o efeito de grão (frequência de relaxação igual a 11,0 kHz e tempo de relaxação de  $1,44 \times 10^{-5}$  s) e de contorno de grão (frequência de relaxação igual a 1,21 kHz e tempo de relaxação de  $1,31 \times 10^{-4}$  s). Com o aumento da temperatura para 313 K, formou-se apenas um semicírculo no diagrama de Nyquist, com supressão dos efeitos de contorno de grão e interfacial (frequência de relaxação igual a 11,0 kHz e tempo de relaxação de  $1,44 \times 10^{-5}$  s). Maiores detalhes sobre a simulação encontram-se na Tabela 11.

A Figura 5.38 apresenta os gráficos de Nyquist ( $-Z''$  versus  $Z'$ ) da amostra BaM, com variação de temperatura entre 303 K e 573 K. A Figura 5.39 apresenta os gráficos de Nyquist da amostra BaM para duas temperaturas (303 K e 313 K), nos quais foram comparados os dados experimentais com a simulação computacional. A amostra BaM apresentou, à temperatura de 303 K, três semicírculos no diagrama de Nyquist (com frequências de 0,01 Hz, 12,85 Hz e 96,2 Hz). Em 313 K, ocorreu variação das frequências dos semicírculos (aumentaram para 11,95 Hz, 20,00 Hz e 151 Hz, respectivamente). Maiores detalhes sobre a simulação encontram-se na Tabela 11.

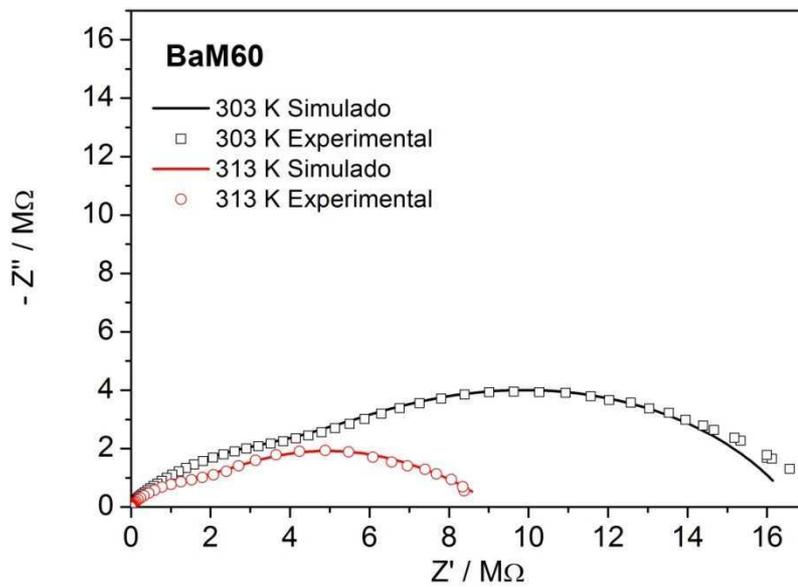
Em quase todas as simulações realizadas, houve boa concordância entre o experimental e o simulado, porém, no tocante à amostra BaM80, um efeito observado em baixas frequências pode estar associado a imperfeições da interface eletrodo/amostra. Por meio da simulação, observa-se que as amostras obedeceram ao modelo de Havriliak-Negami, à exceção da amostra BFO, que se ajustou ao modelo de Cole-Cole (conforme referência cruzada entre as Tabelas 2 e 11). Observar que  $\alpha$  é o parâmetro exponencial e  $\beta$  é o parâmetro de simetria.

Figura 5.34 - Gráficos de Nyquist  $-Z''$  versus  $Z'$  para amostra BaM60 com variação de temperatura: (a) 303K a 353K; (b) 373K a 433K; (c) 453K a 513K; (d) 533K a 573K.



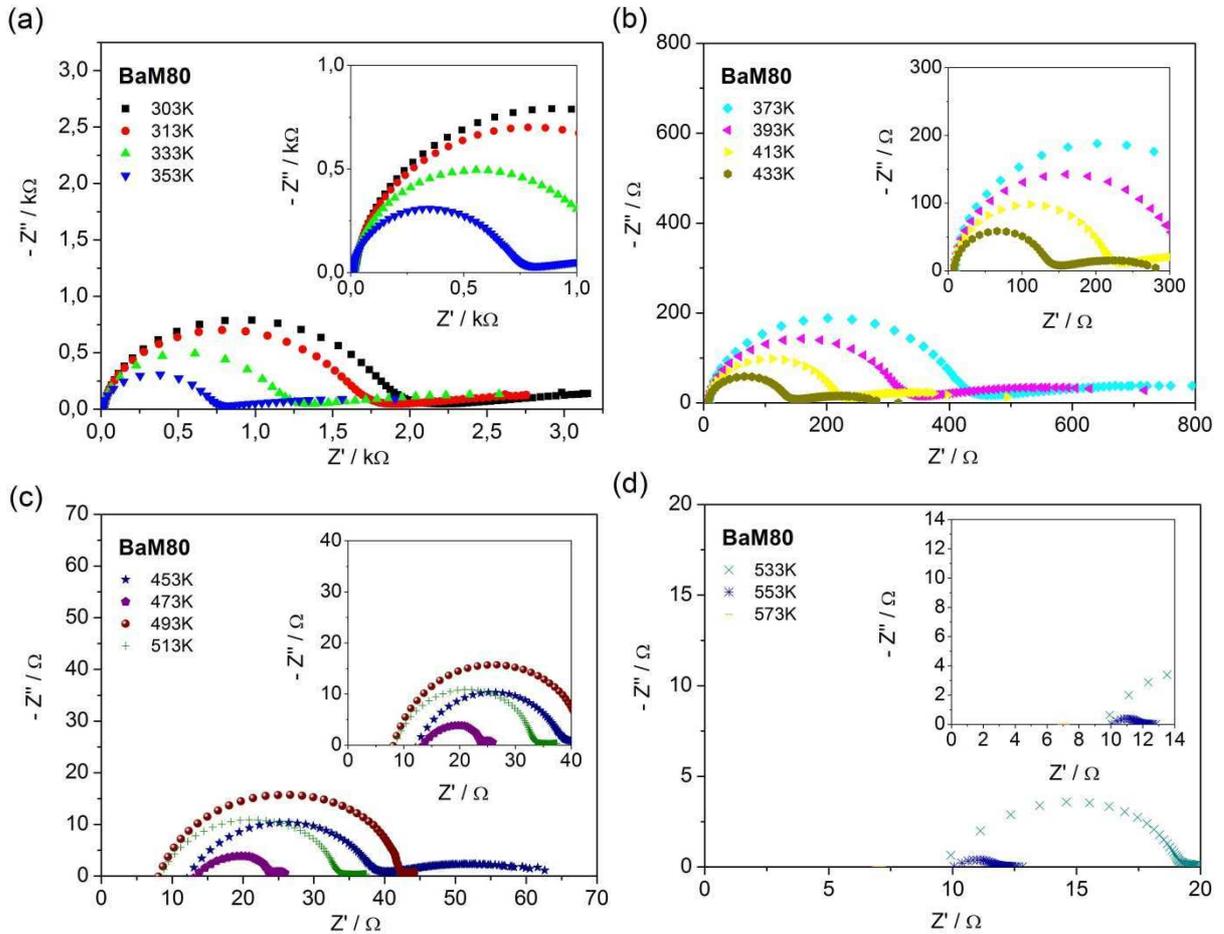
Fonte: Próprio autor.

Figura 5.35 - Diagrama de Nyquist, experimental *versus* simulado (amostra BaM60).



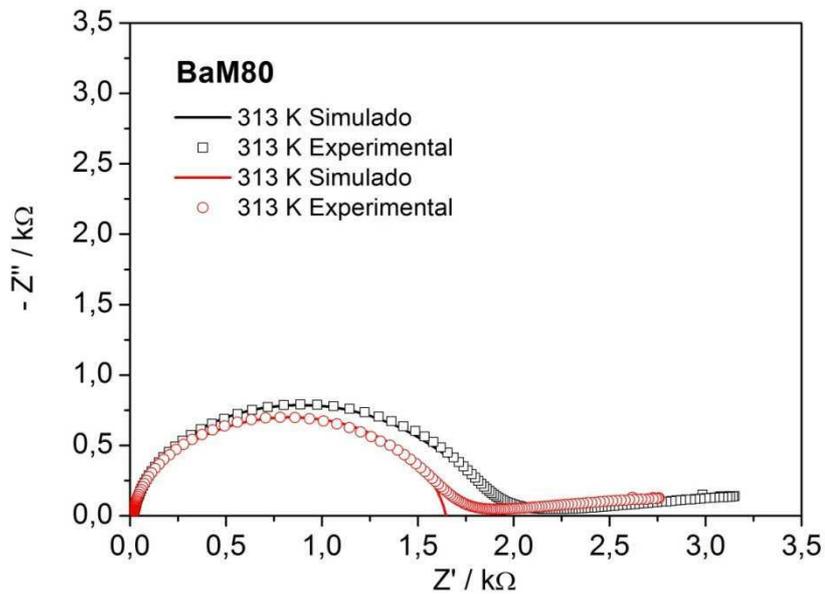
Fonte: Próprio autor.

Figura 5.36 - Gráficos de Nyquist  $-Z''$  versus  $Z'$  para amostra BaM80 com variação de temperatura: (a) 303K a 353K; (b) 373K a 433K; (c) 453K a 513K; (d) 533K a 573K.



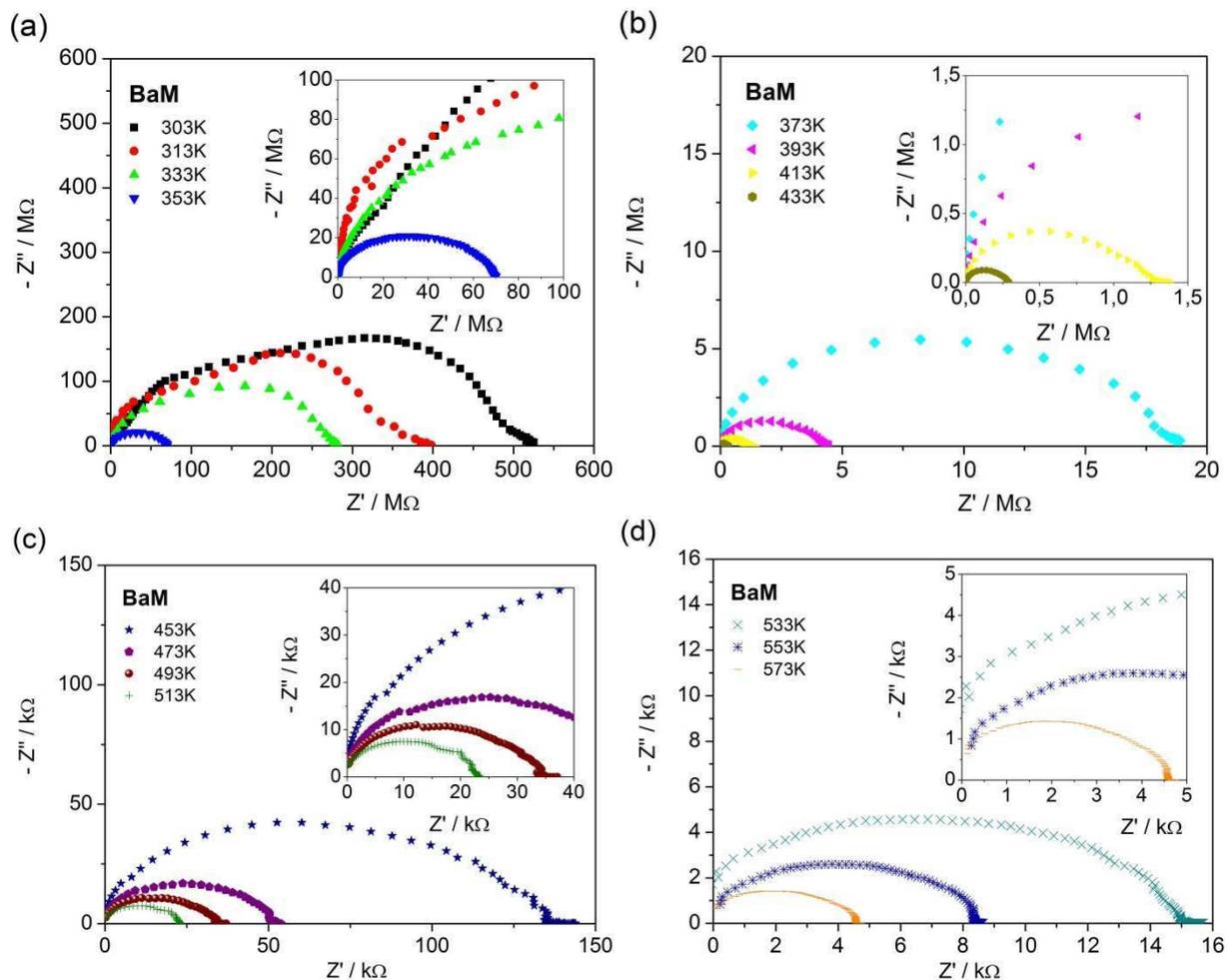
Fonte: Próprio autor.

Figura 5.37 - Diagrama de Nyquist, experimental *versus* simulado (amostra BaM80).



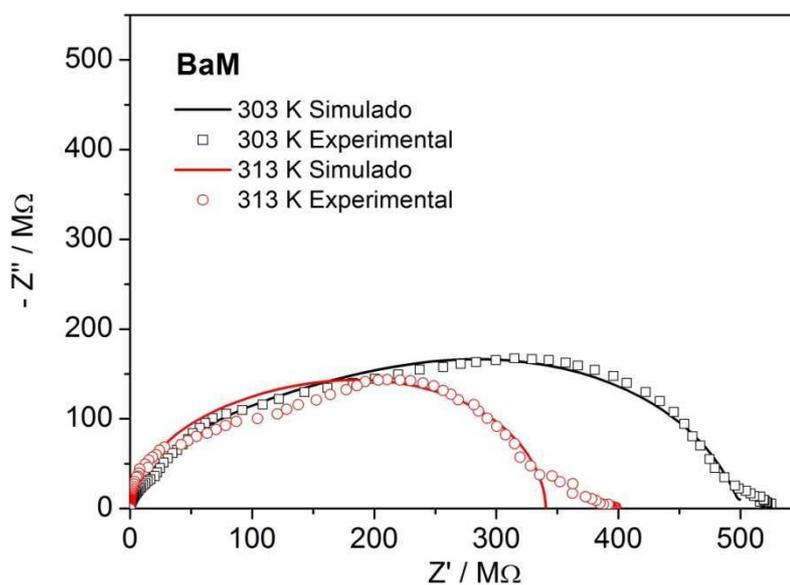
Fonte: Próprio autor.

Figura 5.38 - Gráficos de Nyquist  $-Z''$  versus  $Z'$  para amostra BaM com variação de temperatura: (a) 303K a 353K; (b) 373K a 433K; (c) 453K a 513K; (d) 533K a 573K.



Fonte: Próprio autor.

Figura 5.39 - Diagrama de Nyquist, experimental versus simulado (amostra BaM).



Fonte: Próprio autor.

Tabela 11 – Parâmetros da simulação dos semicírculos.

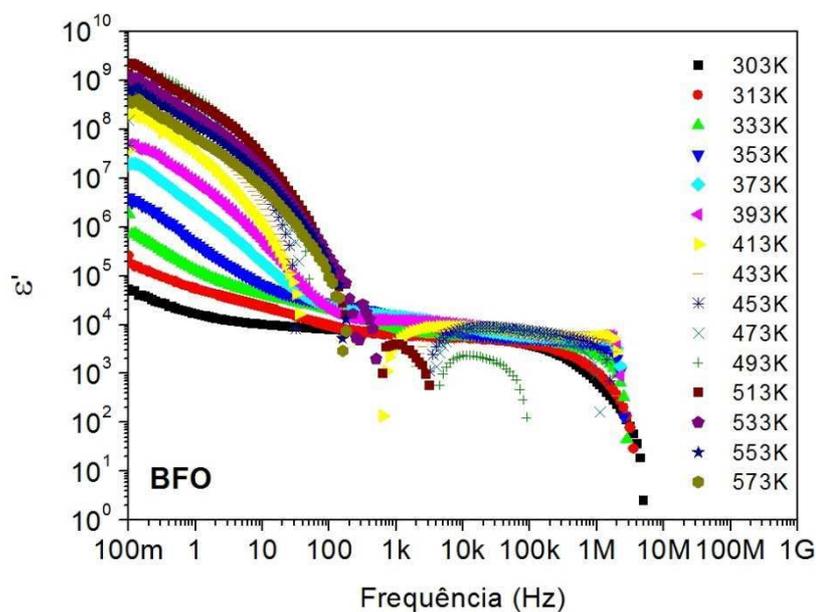
<b>Amostra</b>								
<b>Temperatura</b>	<b><math>\alpha</math></b>	<b><math>\beta</math></b>	<b><math>\tau_0</math> (s)</b>	<b><math>f_0</math> (Hz)</b>	<b><math>\tau_1</math> (s)</b>	<b><math>f_1</math> (Hz)</b>	<b><math>\tau_2</math> (s)</b>	<b><math>f_2</math> (Hz)</b>
<b>BFO</b>								
303 K	0,0903	1,0000	$9,95 \times 10^{-4}$	177,88	-	-	-	-
313 K	0,1980	1,0000	$8,00 \times 10^{-3}$	19,95	$5,87 \times 10^{-4}$	271,19	-	-
<b>BaM20</b>								
303 K	0,2475	0,9748	$2,00 \times 10^{-2}$	7,94	$5,60 \times 10^{-3}$	28,62	$1,20 \times 10^{-3}$	135,89
313 K	0,1914	0,9500	$1,44 \times 10^{-2}$	11,05	$5,78 \times 10^{-4}$	275,19	-	-
<b>BaM40</b>								
303 K	0,2244	0,9500	$4,00 \times 10^{-3}$	40,15	$5,66 \times 10^{-4}$	281,19	$5,52 \times 10^{-6}$	$2,88 \times 10^4$
313 K	0,3069	0,9500	$5,60 \times 10^{-3}$	28,62	$5,65 \times 10^{-4}$	281,84	$1,60 \times 10^{-6}$	$9,95 \times 10^4$
<b>BaM50</b>								
303 K	0,2112	0,9500	$2,45 \times 10^{-2}$	6,50	$1,80 \times 10^{-3}$	89,12	$3,53 \times 10^{-5}$	$4,51 \times 10^3$
313 K	0,2508	0,9500	$7,96 \times 10^{-2}$	2,00	$1,60 \times 10^{-3}$	100,00	$2,60 \times 10^{-5}$	$6,12 \times 10^3$
<b>BaM60</b>								
303 K	0,3036	0,9500	$1,59 \times 10^{-1}$	1,00	$4,57 \times 10^{-2}$	3,48	$8,75 \times 10^{-4}$	$1,81 \times 10^2$
313 K	0,3366	0,9500	$3,97 \times 10^{-1}$	0,40	$2,18 \times 10^{-2}$	7,31	$3,47 \times 10^{-4}$	$4,58 \times 10^2$
<b>BaM80</b>								
303 K	0,0495	0,9500	$1,31 \times 10^{-4}$	$1,21 \times 10^3$	$1,44 \times 10^{-5}$	$1,10 \times 10^4$	-	-
313 K	0,0924	0,9500	$1,44 \times 10^{-5}$	$1,10 \times 10^4$	-	-	-	-
<b>BaM</b>								
303 K	0,1320	0,9500	$1,59 \times 10^{-1}$	0,01	$1,24 \times 10^{-2}$	12,85	$1,17 \times 10^{-3}$	$9,62 \times 10^1$
313 K	0,0594	0,9500	$1,33 \times 10^{-2}$	11,95	$8,00 \times 10^{-3}$	20,00	$1,10 \times 10^{-3}$	$1,51 \times 10^2$

Fonte: Próprio autor.

O modelo de Maxwell-Wagner (BARSOUKOV; MacDONALD, 2005, pág. 215) prevê o comportamento da condutividade complexa em sistemas heterogêneos com duas ou mais fases. Em um sistema heterogêneo, se a região de continuidade do contorno de grão ocupa pequeno volume, o espectro de impedância ( $-Z''$  versus  $Z'$ ) fornece melhor visualização dos semicírculos no plano. Foi o que observamos em todas as amostras. Por outro lado, se a região de contorno de grão ocupa grande volume, então o gráfico da função *modulus* ( $M^* = I/\epsilon^*$ ), ou seja,  $M''$  versus  $M'$ , fornece melhor informação a respeito dos semicírculos, devido à uma possível minimização do efeito observado da capacitância de interface eletrodo-amostra e ênfase de pequenas características em altas frequências (SILVA, 2005). Este segundo comportamento não se aplicou às amostras estudadas neste trabalho.

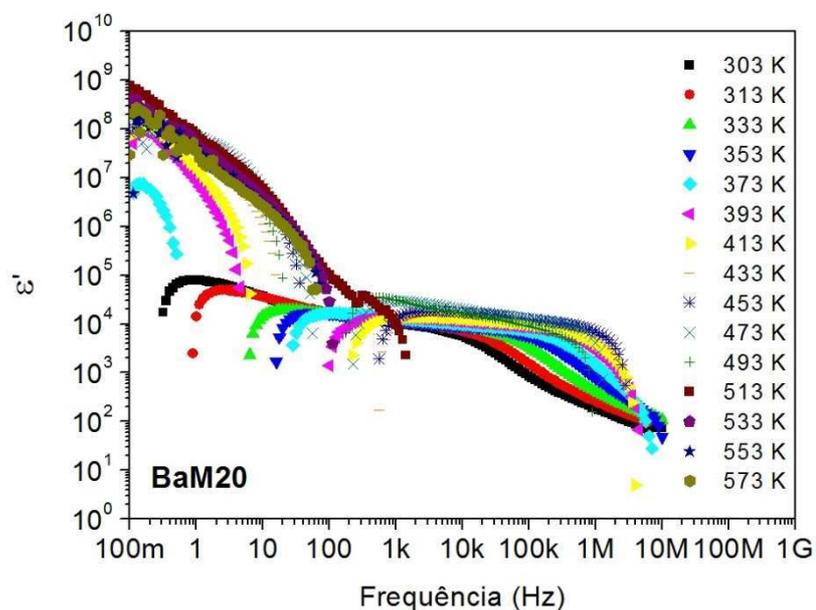
Os valores de permissividade elétrica real ( $\epsilon'$ ) das amostras avaliadas, para algumas frequências (entre 100 mHz e 10 MHz) e temperaturas (entre 303 K e 573 K), podem ser visualizados nas Figuras 5.40 a 5.46. As mudanças com a frequência são devidas ao processo de relaxação. A dispersão da constante dielétrica real com a frequência é característica de fenômenos de relaxação dielétrica (JONSCHER, 1983).

Figura 5.40 - Permissividade elétrica real *versus* frequência (amostra BFO).



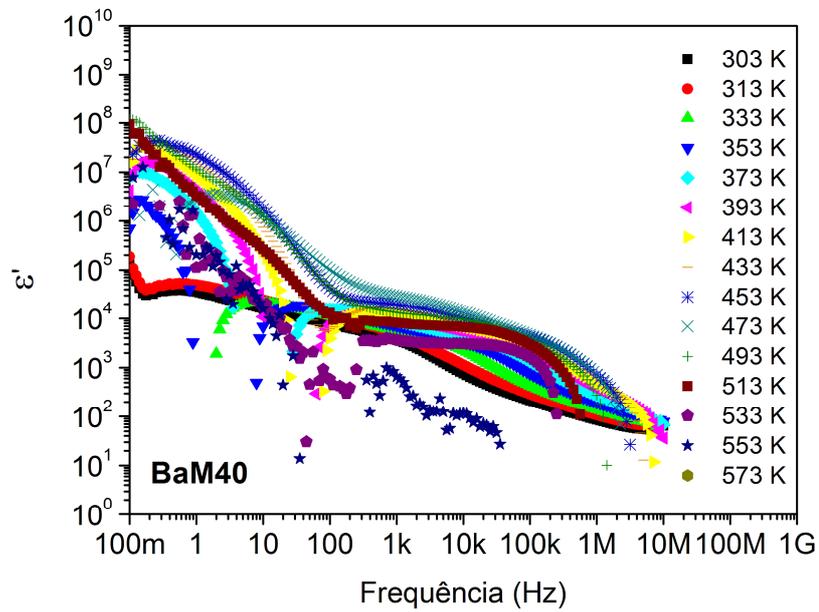
Fonte: Próprio autor.

Figura 5.41 - Permissividade elétrica real *versus* frequência (amostra BaM20).



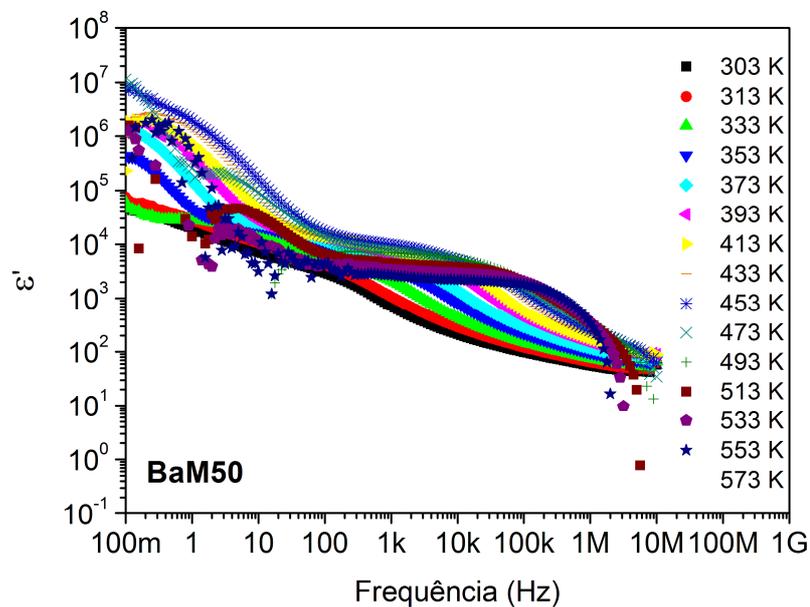
Fonte: Próprio autor.

Figura 5.42 - Permissividade elétrica real *versus* frequência (amostra BaM40).



Fonte: Próprio autor.

Figura 5.43 - Permissividade elétrica real *versus* frequência (amostra BaM50).



Fonte: Próprio autor.

Em todas as amostras, observa-se que, para uma dada frequência (por exemplo, 100 mHz), a permissividade elétrica real aumenta com a temperatura; e, para uma dada temperatura, a permissividade elétrica real diminui com a frequência. Esse comportamento, que influencia a condutividade AC, mostra-se extensível a toda a faixa de frequências considerada neste estudo.

Figura 5.44 - Permissividade elétrica real *versus* frequência (amostra BaM60).

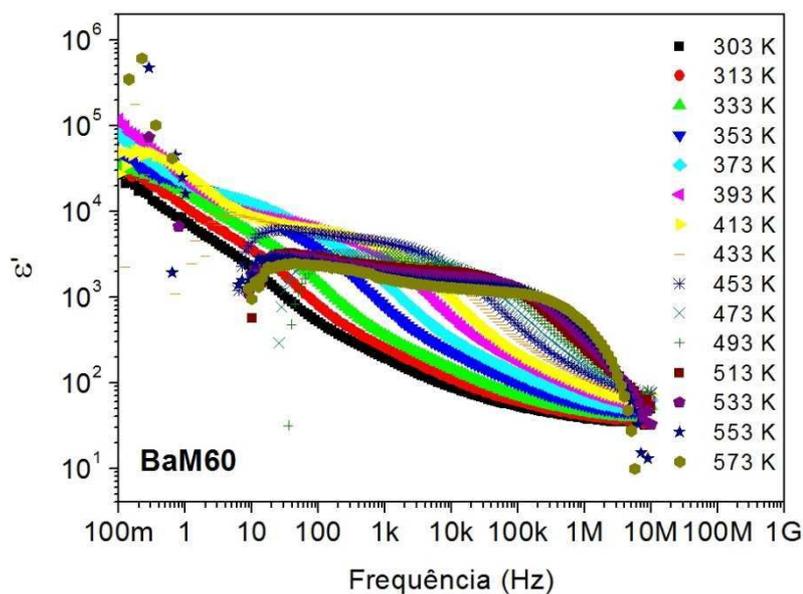
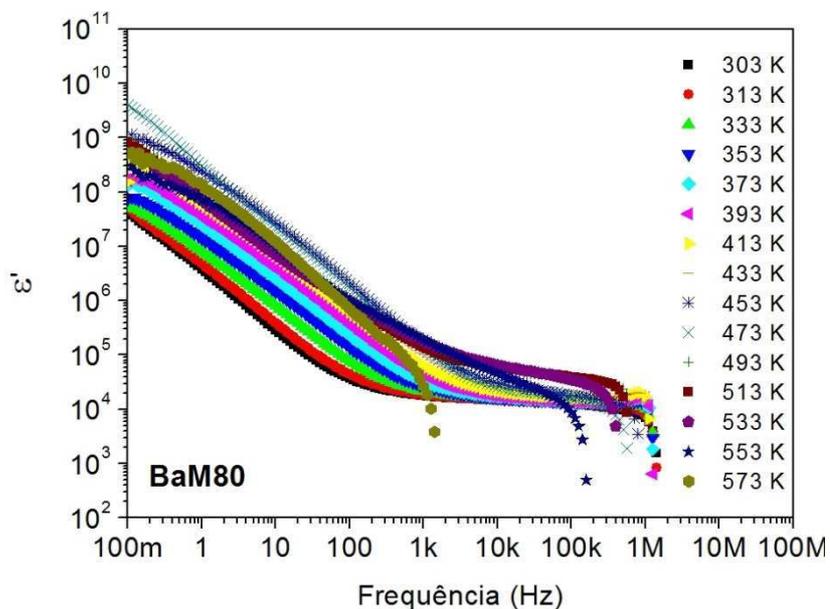
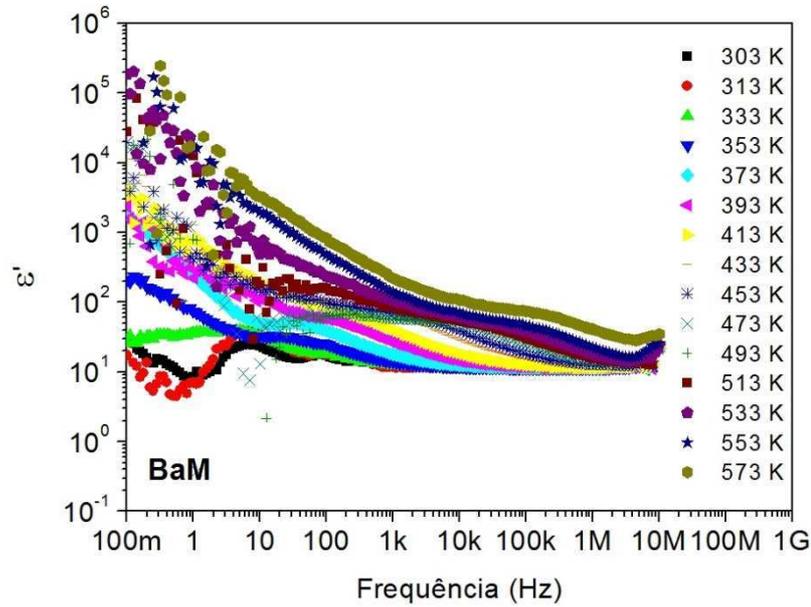


Figura 5.45 - Permissividade elétrica real *versus* frequência (amostra BaM80).



Entre BFO e BaM, observa-se uma redução gradativa da ordem de grandeza da permissividade elétrica real na mais baixa frequência considerada, exceto para a amostra BaM80, em que foi observado elevação deste valor; tal comportamento pode estar associado com imperfeições da interface eletrodo/amostra.

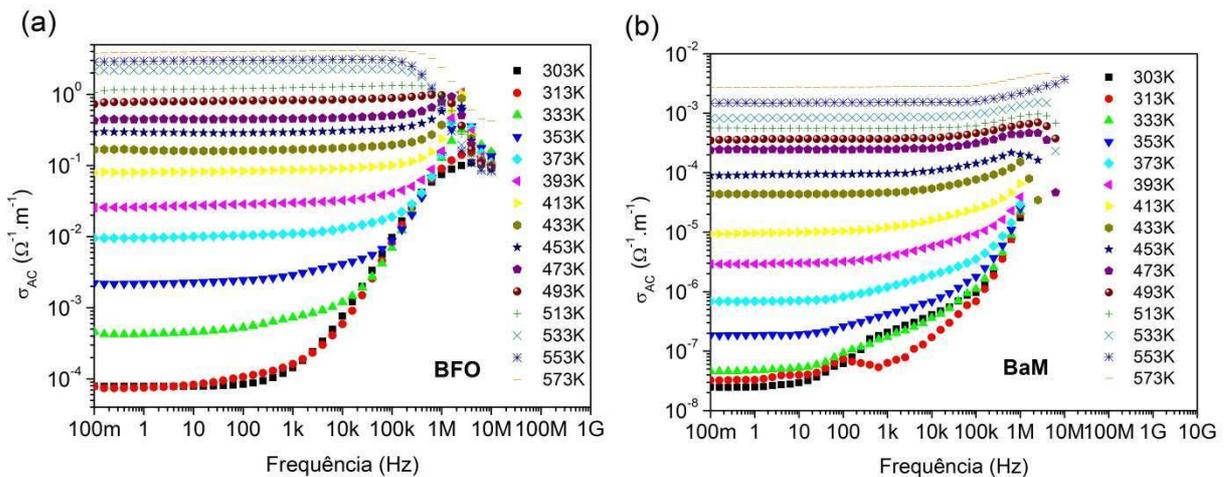
Figura 5.46 - Permissividade elétrica real *versus* frequência (amostra BaM).



Fonte: Próprio autor.

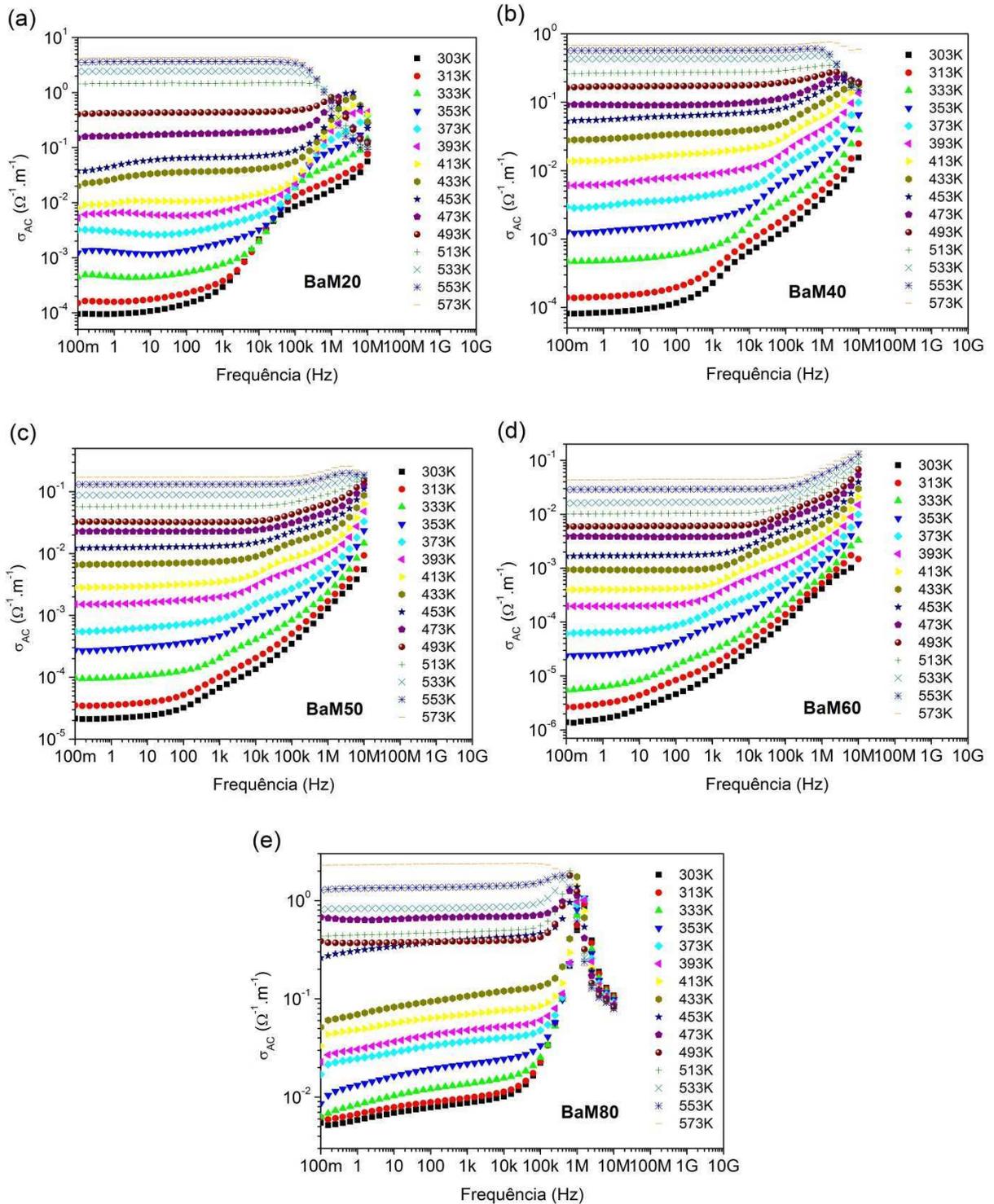
A condutividade AC ( $\sigma_{ac}$ ) foi calculada a partir dos dados dielétricos usando a relação empírica,  $\sigma_{ac} = \omega \epsilon_0 \epsilon_r'' = \omega \epsilon_0 \epsilon_r' \tan \delta_e$ , equação (3.30), em que  $\omega$  é a frequência angular, e  $\epsilon_0$  é a permissividade livre do espaço. O gráfico da condutividade AC ( $\sigma_{ac}$ ) para as amostras BFO e BaM é apresentado na Figura 5.47 (a) e (b), enquanto que na Figura 5.48 são apresentados os gráficos das demais composições.

Figura 5.47 -  $\sigma_{ac}(f)$  para amostras: (a) BFO, (b) BaM.



Fonte: Próprio autor.

Figura 5.48 -  $\sigma_{ac}(f)$  para amostras: (a) BaM20, (b) BaM40, (c) BaM50; (d) BaM60, (e) BaM80.



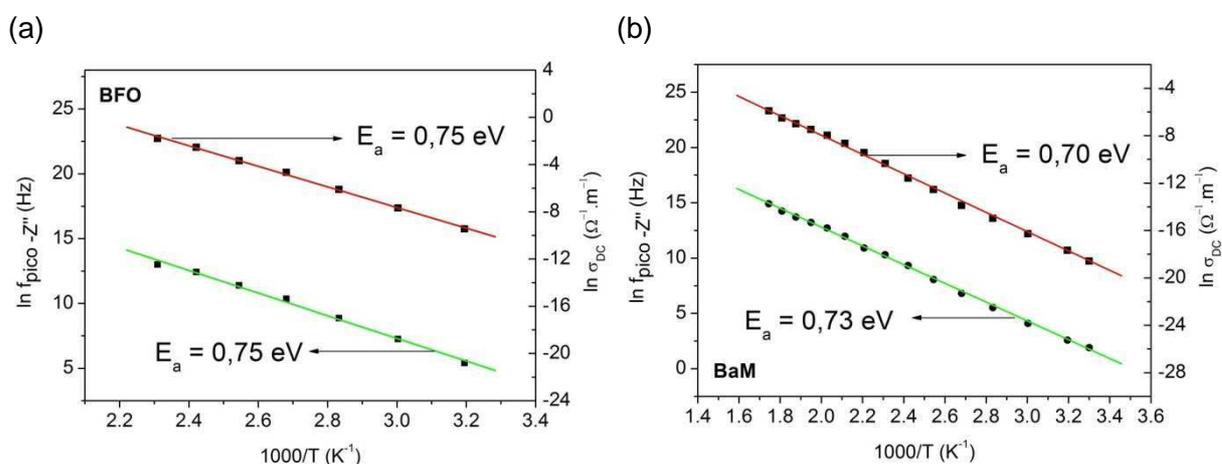
Fonte: Próprio autor.

É notável o efeito da temperatura sobre a condutividade do material, ou seja, quanto maior a temperatura maior será a condutividade da amostra (efeito de dispersão). Na frequência de 100 mHz, os valores encontrados para a condutividade correspondem

aproximadamente ao valor da condutividade DC. Observando o comportamento da condutividade AC ( $\sigma_{ac}$ ), nota-se que a dispersão na condutividade elétrica para as ferritas policristalinas pode ser explicada com base no fenômeno da polarização interfacial que se forma devido à estrutura não homogênea das hexaferritas (efeito de borda na interface grão-contorno de grão).

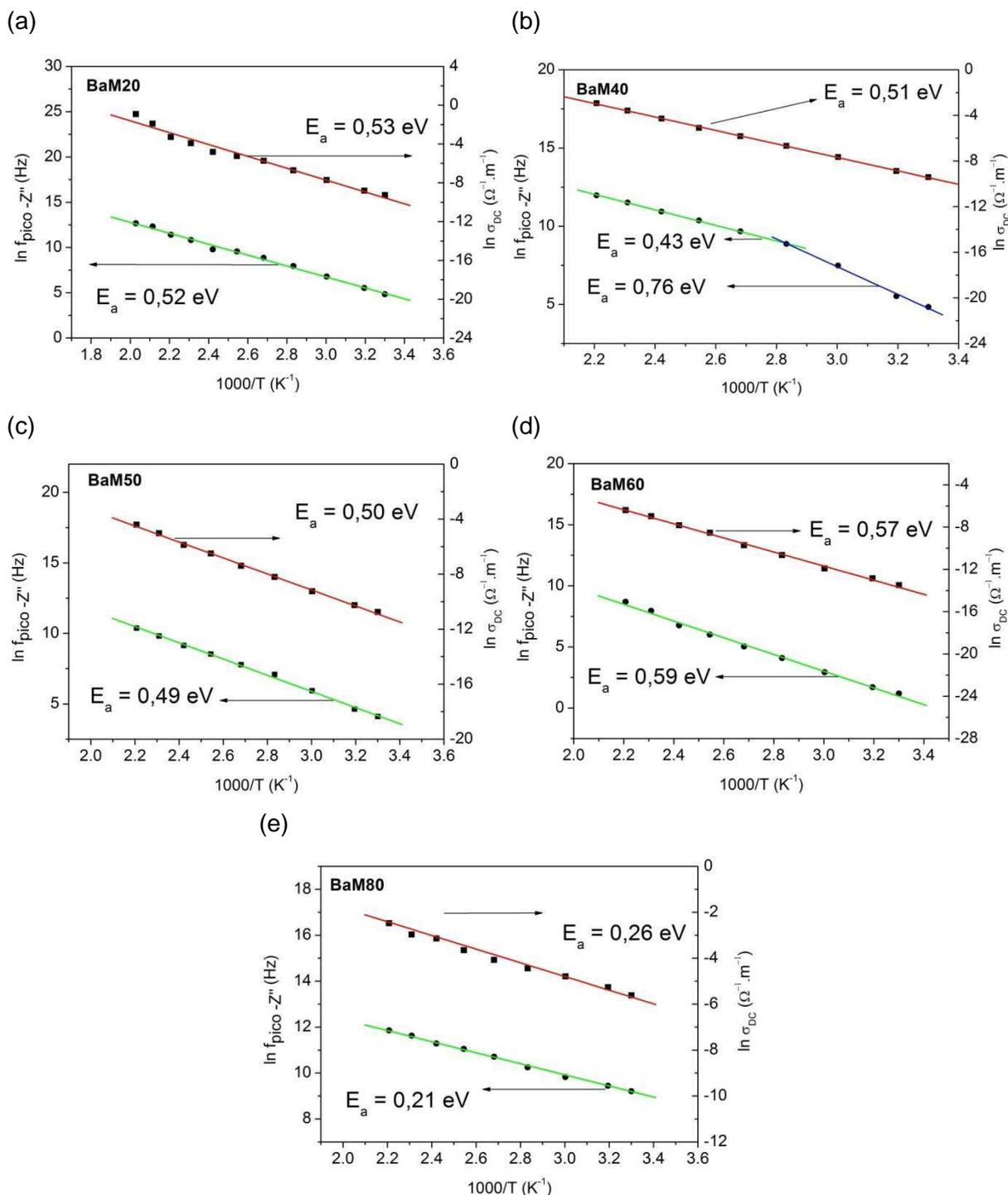
Na Figura 5.49 observa-se o gráfico de Arrhenius do logaritmo natural das frequências de pico de  $-Z''(f)$  como função da temperatura, ( $1000/T$ ), confrontado com o gráfico do logaritmo natural da condutividade DC, o que expressa o processo de ativação térmica do material, para as amostras BFO e BaM, enquanto que na Figura 5.50, observa-se o gráfico de Arrhenius do logaritmo natural das frequências de pico de  $-Z''(f)$  como função da temperatura, ( $1000/T$ ), confrontado com o gráfico do logaritmo natural da condutividade DC, o que expressa o processo de ativação térmica do material, para as amostras BaM20, BaM40, BaM50, BaM60 e BaM80. Os valores comparados da energia de ativação para ambos os espectros indicam que nesse processo de condução e relaxação temos o mesmo tipo de portadores de carga envolvidos (BARIK; MAHAPATRA; GHOUDHARY, 2006). Nestas figuras podem-se comparar os valores da energia de ativação, que estão próximos. Na amostra BaM40, porém, duas energias de ativação diferentes foram calculadas, com relação às frequências de pico de  $-Z''(f)$  como função da temperatura, o que parece indicar que diferentes portadores de carga são mobilizados.

Figura 5.49 - Gráficos de Arrhenius das amostras: (a) BFO; (b) BaM.



Fonte: Próprio autor.

Figura 5.50 - Gráficos de Arrhenius das amostras: (a) BaM20, (b) BaM40, (c) BaM50, (d) BaM60, (e) BaM80.



Fonte: Próprio autor.

A Tabela 12 apresenta os valores calculados do coeficiente de variação da capacitância com a temperatura (TCC), em um intervalo de  $30^\circ \text{C}$  até  $100^\circ \text{C}$ . Em geral, foram encontrados valores de TCC positivos e relativamente altos. Quanto menor a frequência, mais

susceptível às mudanças de temperatura tornam-se as capacitâncias das amostras avaliadas. Com o aumento da frequência, observa-se uma flutuação de TCC para algumas amostras. O menor valor encontrado foi de 334 ppm/°C para a amostra BaM20, na frequência de 100 Hz, o que reflete, neste caso, uma razoável estabilidade da capacitância diante de uma variação de temperatura de 30°C a 100°C. O ideal é que o valor do TCC estivesse o mais próximo possível do valor nulo, minimizando os efeitos das variações de temperatura ambiental (FECHINE, 2008). A redução da porosidade é uma possível saída para se obter TCC  $\approx$  0. Por outro lado, grandes variações na capacitância podem ser interessantes para o projeto de sensores sensíveis a variações de temperatura.

Tabela 12 – Valores de TCC das amostras.

Frequência	TCC (ppm.°C <sup>-1</sup> )						
	BFO	BaM20	BaM40	BaM50	BaM60	BaM80	BaM
0,1 Hz	1530954	176328	671940	321726	26317	21368	731225
1,0 Hz	1555093	-187222	461840	82079	27704	75467	353886
10 Hz	1544558	-42680	-43718	36418	69923	109226	12430
100 Hz	1576071	334	13254	41318	135891	73755	17255
1 kHz	973687	3409	19628	80982	91448	12016	5795
10 kHz	210801	10026	69757	76287	37940	2320	1438
100 kHz	11613	107738	72818	28278	20349	1448	635
1 MHz	13410	93417	30573	15772	9673	15653	376
10 MHz	-2668	-38813	979	6123	3883	592	352

Fonte: Próprio autor.

#### 5.4.2 Caracterização em Microondas

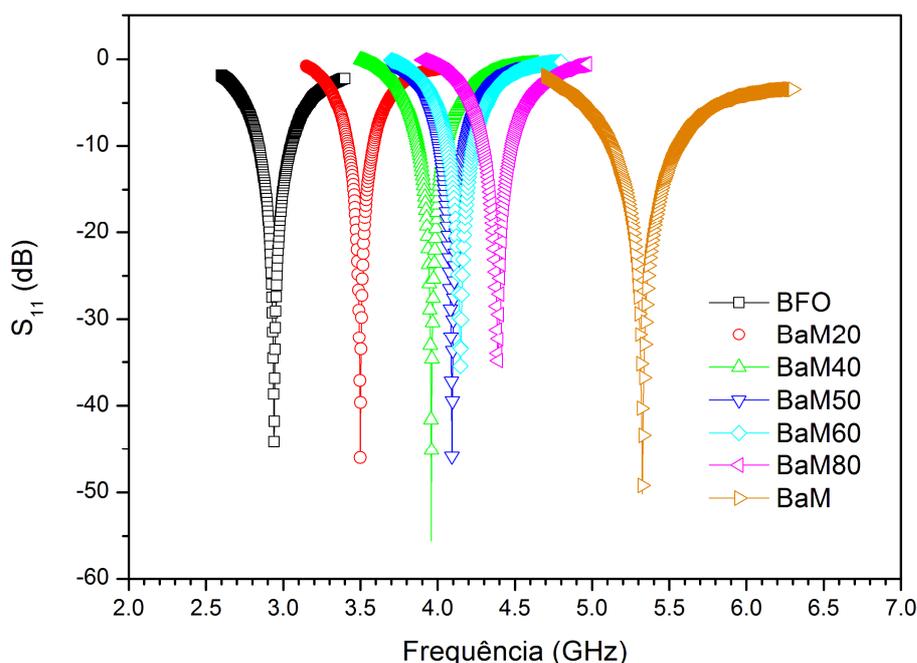
A caracterização do compósito em microondas leva em conta diversos parâmetros característicos das antenas, em geral, e das antenas ressoadoras dielétricas, dentre eles a perda de retorno ( $S_{11}$ ), a impedância de entrada (parcelas real e imaginária), carta de Smith, diagrama de radiação, diagramas de ganho e diretividade, VSWR, coeficiente de reflexão, eficiência de radiação, além do coeficiente de variação da frequência de ressonância com a temperatura ( $\tau_f$ ). Com o objetivo de validar os resultados experimentais foram realizadas

simulações numéricas utilizando-se do software *HFSS*<sup>®</sup> (*Ansoft's High Frequency Structure Simulator*), tendo como parâmetros de entrada as dimensões dos ressoadores, sua permissividade, tangente de perda, e *gaps* de ar medidos na configuração de antena ressoadora dielétrica.

A Figura 5.51 ilustra o comportamento das amostras com relação à perda de retorno ( $S_{11}$ ). Observa-se deslocamento dos picos, à medida que se aumenta a porcentagem em mol de hexaferrita de bário (BaM). Na amostra contendo apenas BFO, a frequência de ressonância do modo  $TE_{001}$  encontra-se em torno de 2,940 GHz, resultado condizente com a literatura (RODRIGUES *et al.*, 2013). Se considerarmos a amostra BaM pura, sua frequência de ressonância do modo  $TE_{001}$  encontra-se em torno de 5,326 GHz, resultado que também condiz com a literatura, conforme Pereira *et al.* (2009). Portanto, a partir da avaliação destas medidas experimentais, observa-se que com o aumento da concentração molar de BaM no compósito, ocorre um deslocamento para a direita da ressonância, ou seja, aumento do valor da frequência de ressonância do modo  $TE_{001}$ . Teríamos aqui mais um indício da formação dos compósitos e de como a proporção molar influenciou na frequência de ressonância.

Todas as antenas irradiaram com perda de retorno inferior a  $-10$  dB, de maneira que, em princípio, as mesmas podem ser utilizadas para fins comerciais e tecnológicos (PETOSA, 2007).

Figura 5.51- Perda de Retorno ( $S_{11}$ ) experimental em função da frequência.



Fonte: Próprio autor.

A amostra BFO apresentou o maior valor de permissividade elétrica ( $\epsilon_r' = 24,0$ ), em contraste com a amostra BaM ( $\epsilon_r' = 5,0$ ). A Tabela 13 apresenta todos os valores de permissividade, permeabilidade, tangente de perdas dielétricas, tangente de perdas magnéticas, além do produto  $Q_u \times f_r$  de todas as amostras. A permeabilidade magnética ( $\mu_r'$ ) da amostra BFO apresentou o valor 1,54, enquanto a amostra BaM apresentou o valor  $\mu_r' = 1,70$ . Os compósitos apresentaram incremento no valor de  $\mu_r'$ , entre 20 % e 100 % em mol de  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ .

Tabela 13 – Parâmetros experimentais do material:  $\epsilon_r'$  (permissividade elétrica),  $\mu_r'$  (permeabilidade magnética),  $\tan \delta_e$  (tangente de perdas elétricas),  $\tan \delta_m$  (tangente de perdas magnéticas),  $f_r$  (frequência de ressonância), Fator de qualidade  $Q_u$  e produto  $Q_u \times f_r$ .

Amostra	$\epsilon_r'$	$\mu_r'$	$\tan \delta_e$	$\tan \delta_m$	$f_r$ (GHz)	$Q_u$	$Q_u \times f_r$ (GHz)
<b>BFO</b>	24,0	1,54	$4,1 \times 10^{-2}$	$6,4 \times 10^{-2}$	2,9407	24,39	71,72
<b>BaM20</b>	22,0	1,57	$1,9 \times 10^{-2}$	$4,3 \times 10^{-2}$	3,4988	52,63	184,14
<b>BaM40</b>	16,2	1,59	$6,0 \times 10^{-3}$	$1,1 \times 10^{-3}$	3,9586	166,67	659,78
<b>BaM50</b>	16,9	1,62	$1,0 \times 10^{-3}$	$4,3 \times 10^{-2}$	4,0923	1000	4092,30
<b>BaM60</b>	13,8	1,65	$1,0 \times 10^{-2}$	$1,2 \times 10^{-3}$	4,1465	100	414,65
<b>BaM80</b>	13,3	1,67	$5,0 \times 10^{-3}$	$1,1 \times 10^{-3}$	4,3905	200	878,10
<b>BaM</b>	5,0	1,70	$6,0 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-3}$	5,3175	16,67	88,64

Fonte: Próprio autor.

A Tabela 14 apresenta os valores experimentais e simulados via *HFSS*<sup>®</sup> dos parâmetros: frequência de ressonância ( $f_r$ ), perda de retorno ( $S_{11}$ ), resistência de pico e resistência na frequência de ressonância, além da largura de banda percentual ( $BW$  %) a -10 dB. A amostra BFO ressoou em 2,9407 GHz (experimentalmente) e 2,9390 GHz (simulado). A amostra BaM ressoou em 5,3175 GHz (experimentalmente) e 5,3260 GHz (simulado). Quanto aos compósitos, o aumento da proporção molar da fase BaM na estrutura promoveu o deslocamento do pico de ressonância para direita (altas frequências), conforme foi observado na Figura 5.51, sendo consequência da redução da permissividade elétrica.

A perda de retorno ( $S_{11}$ ) indica uma perda, em dB, em virtude do descasamento da impedância de entrada de um componente (CHANG, 2000). Portanto, se a perda é baixa, mais

potência está sendo recebida na entrada da antena. O mínimo valor de  $S_{11}$  indica a frequência de um determinado modo ressonante. A partir dos espectros  $S_{11}$  *versus* frequência pode-se determinar a largura de banda a -10 dB e, por extensão, o fator de qualidade Q carregado. As amostras apresentaram perdas de retorno satisfatórias (abaixo de -20 dB), porém as amostras BaM50, BaM80 e BaM apresentaram, relativamente, um elevado erro entre o experimental e o simulado (13,05 %, 7,27 % e -9,11%, respectivamente). As demais amostras apresentaram erro abaixo de 5,00%.

Tabela 14 – Parâmetros de antena, experimentais e simulados.

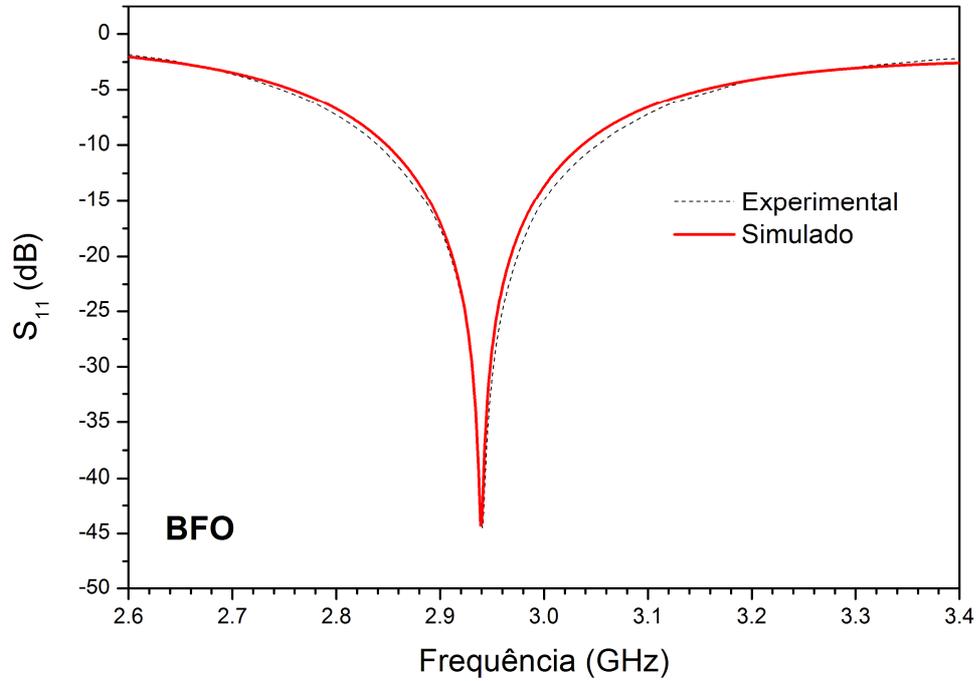
Amostra	$f_r$ (GHz)			$S_{11}$ (dB)			Resistência de Pico ( $\Omega$ )			Resistência ( $\Omega$ ) $f_r$			$BW_{-10dB}$ (%)		
	EXP	SIM	$E_r$ (%)	EXP	SIM	$E_r$ (%)	EXP	SIM	$E_r$ (%)	EXP	SIM	$E_r$ (%)	EXP	SIM	$E_r$ (%)
<b>BFO</b>	2,9407	2,9390	-0,06	-44,5251	-44,2791	-0,56	79,28	79,54	0,33	49,93	51,19	2,48	7,18	6,36	-12,90
<b>BaM20</b>	3,4988	3,4993	0,01	-45,8805	-46,3963	1,11	84,31	84,53	0,26	50,00	51,56	3,03	4,76	4,72	-0,87
<b>BaM40</b>	3,9586	3,9565	-0,05	-55,5435	-53,1062	-4,59	76,55	78,81	2,87	49,95	55,34	9,73	4,43	5,56	20,32
<b>BaM50</b>	4,0923	4,0920	-0,01	-46,5485	-53,5363	13,05	85,01	83,15	-2,24	50,23	50,37	0,27	4,18	5,99	30,25
<b>BaM60</b>	4,1465	4,1455	-0,02	-35,5625	-34,5333	-2,98	92,56	91,12	-1,58	50,20	51,90	3,27	4,10	4,51	9,01
<b>BaM80</b>	4,3905	4,3976	0,16	-35,0454	-37,7944	7,27	92,40	92,33	-0,08	50,10	45,44	-10,25	4,24	5,23	19,00
<b>BaM</b>	5,3175	5,3260	0,16	-54,7771	-50,2021	-9,11	155,63	154,11	-0,99	58,72	74,17	20,83	9,90	8,15	-21,51

$S_{11}$ : Perda de retorno;  $BW$ : largura de banda; EXP: Experimental; SIM: simulado;  $E_r$ : Erro Percentual.

Fonte: Próprio autor.

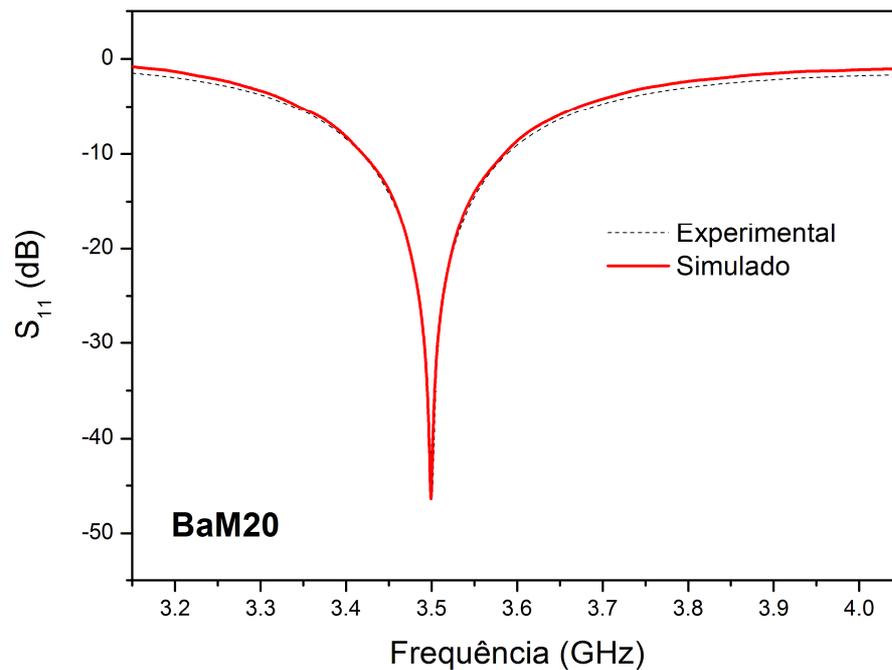
Nas Figuras 5.52 a 5.58, observa-se o comportamento experimental e simulado da perda de retorno ( $S_{11}$ ), para cada amostra.

Figura 5.52 - Perda de retorno ( $S_{11}$ ) experimental *versus* simulado (amostra BFO).

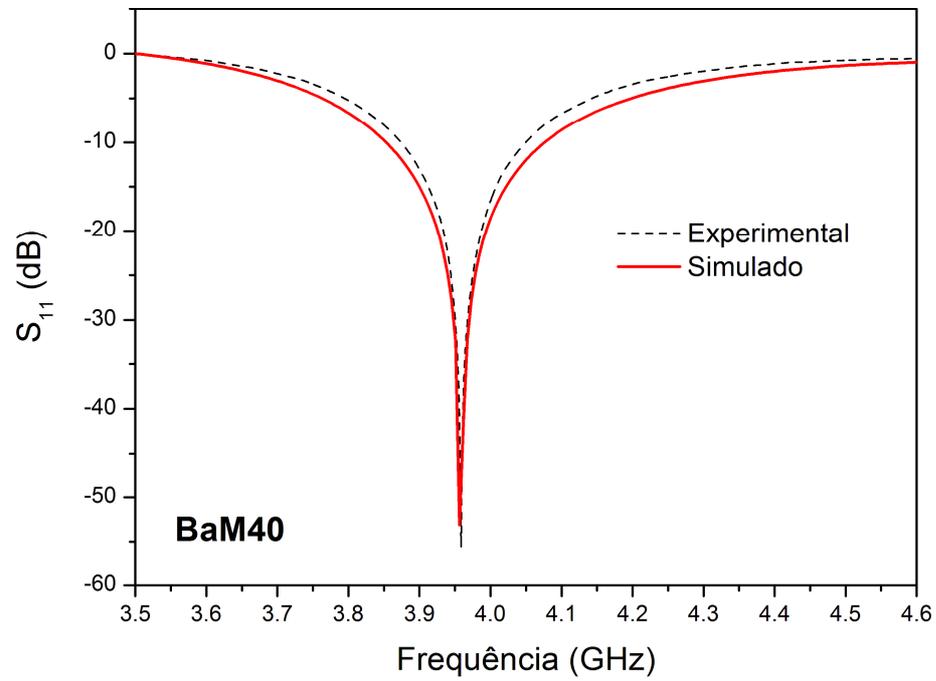


Fonte: Próprio autor.

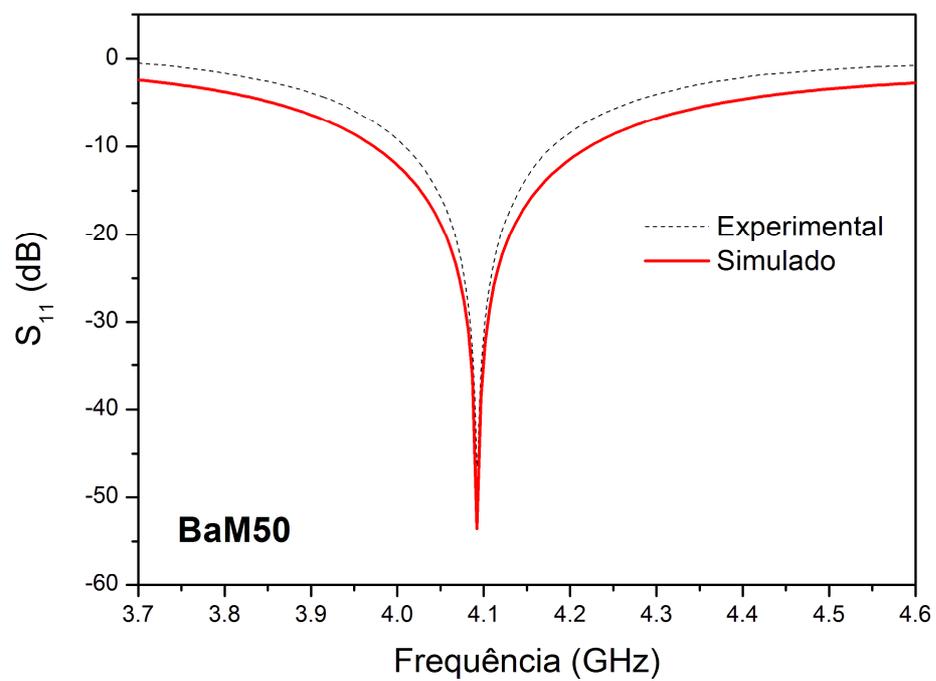
Figura 5.53 - Perda de retorno ( $S_{11}$ ) experimental *versus* simulado (amostra BaM20).



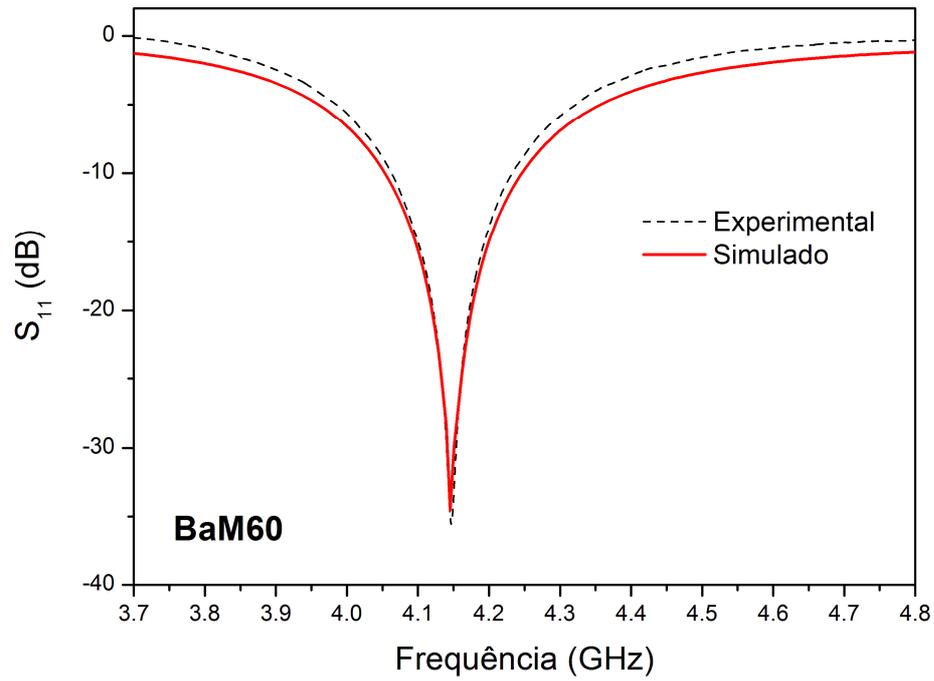
Fonte: Próprio autor.

Figura 5.54 - Perda de retorno ( $S_{11}$ ) experimental *versus* simulado (amostra BaM40).

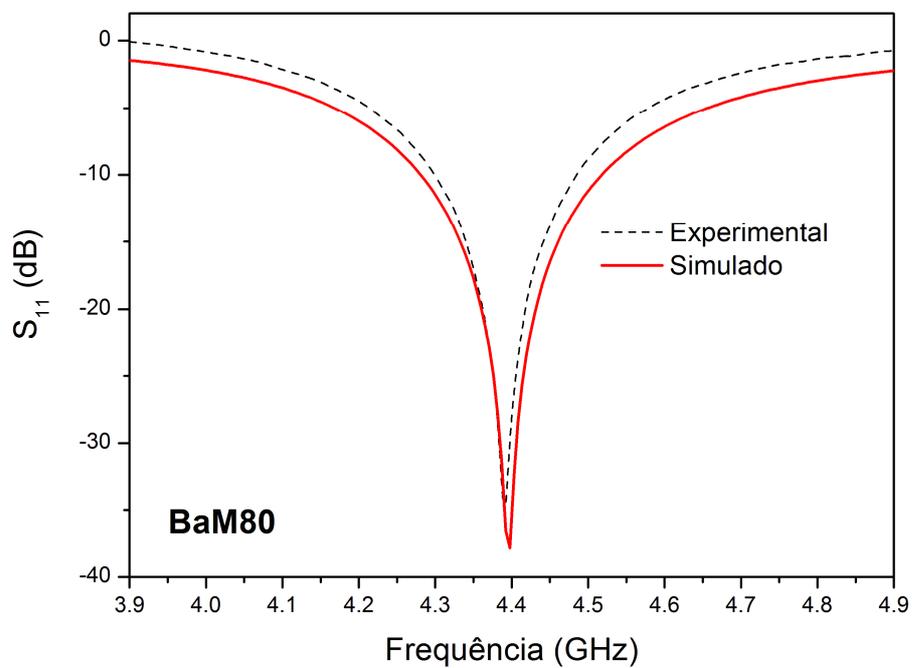
Fonte: Próprio autor.

Figura 5.55 - Perda de retorno ( $S_{11}$ ) experimental *versus* simulado (amostra BaM50).

Fonte: Próprio autor.

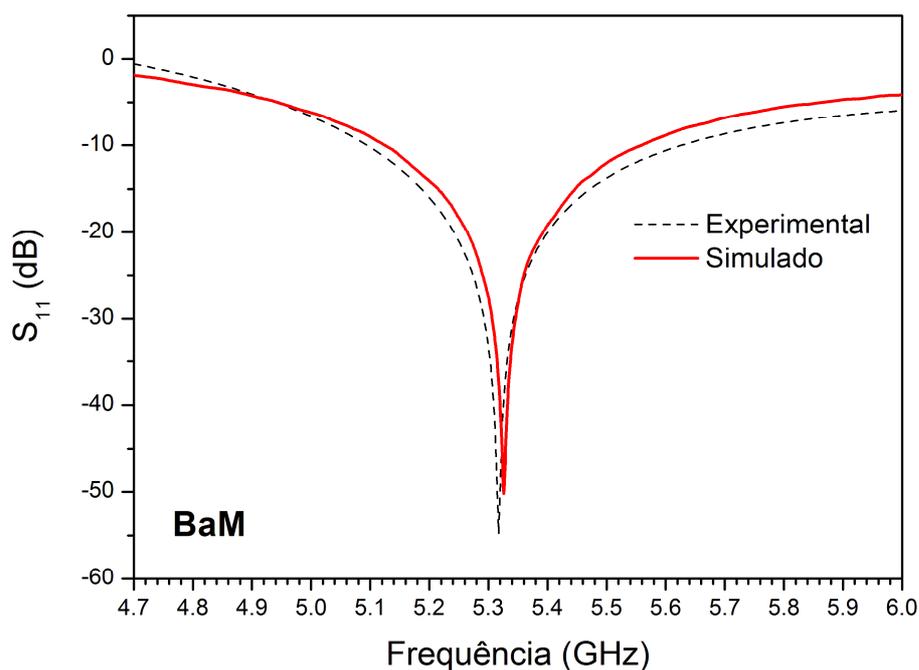
Figura 5.56 - Perda de retorno ( $S_{11}$ ) experimental *versus* simulado (amostra BaM60).

Fonte: Próprio autor.

Figura 5.57 - Perda de retorno ( $S_{11}$ ) experimental *versus* simulado (amostra BaM80).

Fonte: Próprio autor.

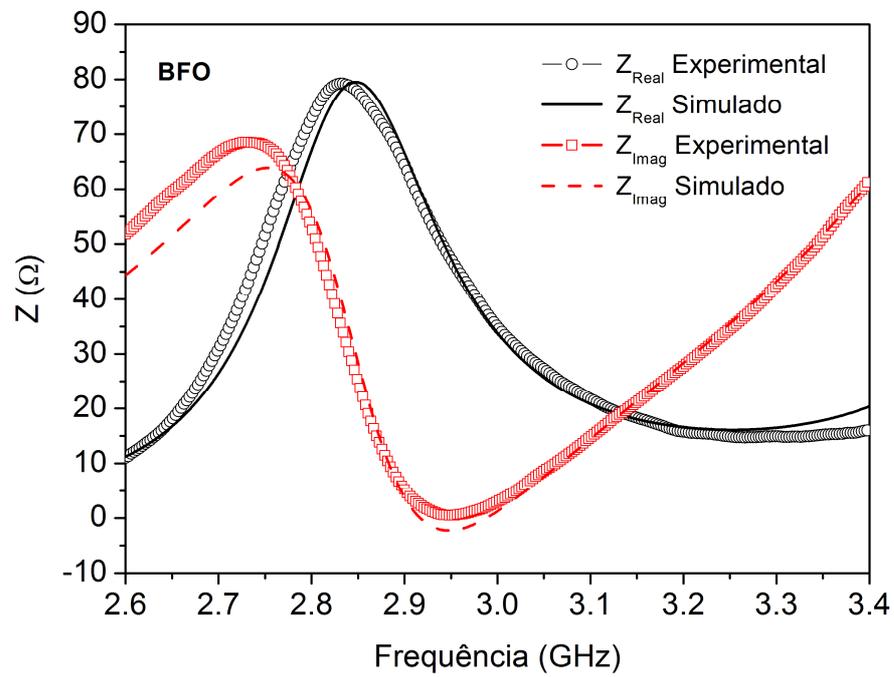
Figura 5.58 - Perda de retorno ( $S_{11}$ ) experimental versus simulado (amostra BaM).



Fonte: Próprio autor.

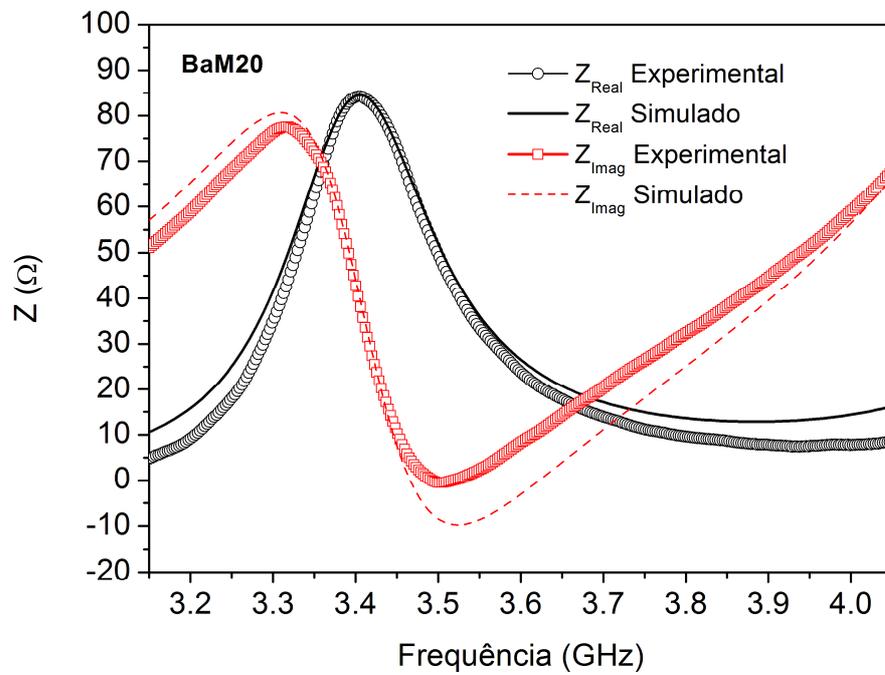
Nas Figuras 5.59 a 5.65, observamos o comportamento das impedâncias: real e imaginária, a partir dos dados experimentais e confrontamos com a simulação computacional realizada com o software *HFSS*<sup>®</sup>. O máximo valor da impedância real pode ser observado na Tabela 14 e nas Figuras 5.59 a 5.65, bem como o valor da impedância real na frequência de ressonância, que apresenta valores  $\sim 50 \Omega$ . Com relação à largura de banda percentual, todos os valores estão abaixo de 10,00 %. Valores abaixo de 10,00 % definem a antena como de banda estreita (STUTZMAN; THIELE, 2013); assim, todas as amostras produzidas com os compósitos enquadram-se nesta categoria, conforme se observa na referida tabela.

Figura 5.59 - Impedâncias real e imaginária, experimental *versus* simulado (amostra BFO).



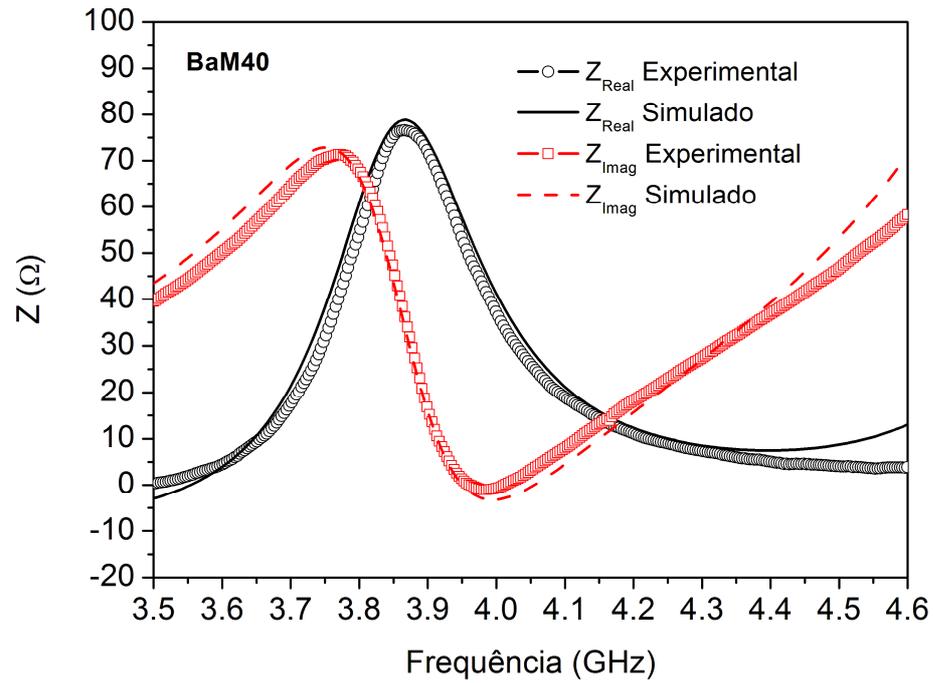
Fonte: Próprio autor.

Figura 5.60 - Impedâncias real e imaginária, experimental *versus* simulado (amostra BaM20).



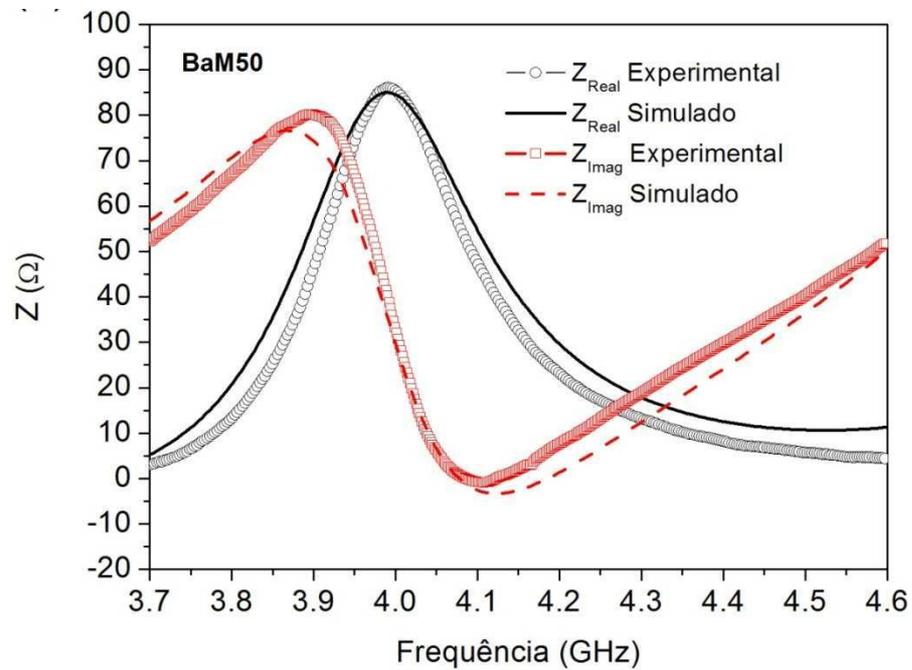
Fonte: Próprio autor.

Figura 5.61 - Impedâncias real e imaginária, experimental versus simulado (amostra BaM40).



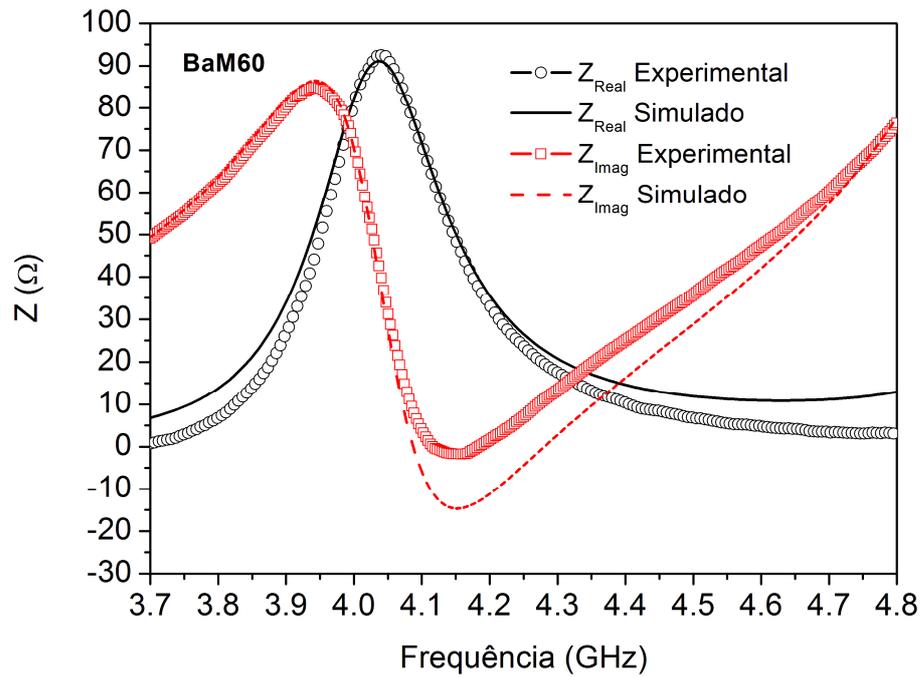
Fonte: Próprio autor.

Figura 5.62 - Impedâncias real e imaginária, experimental versus simulado (amostra BaM50).



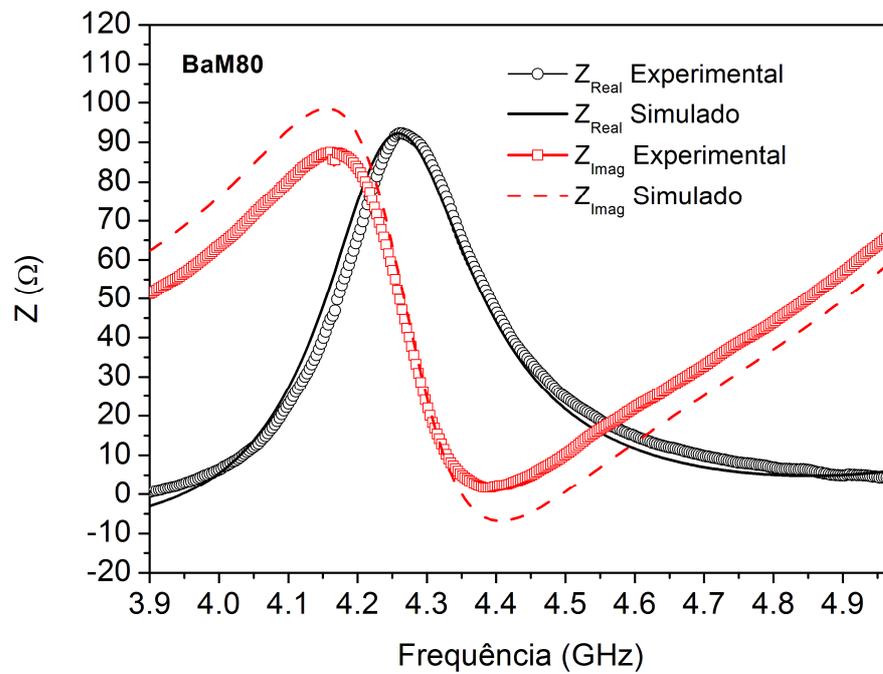
Fonte: Próprio autor.

Figura 5.63 - Impedâncias real e imaginária, experimental versus simulado (amostra BaM60).



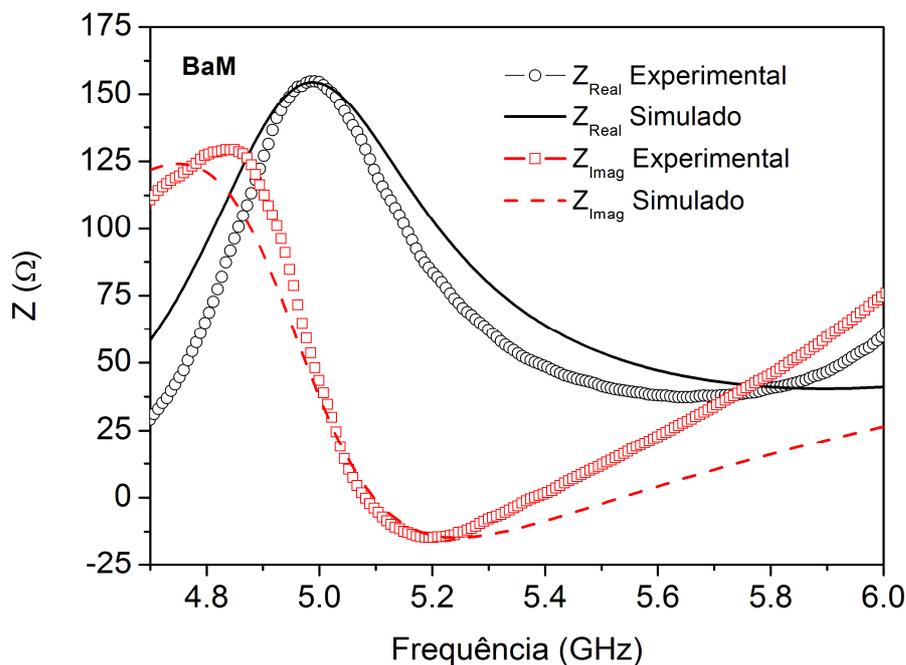
Fonte: Próprio autor.

Figura 5.64 - Impedâncias real e imaginária, experimental versus simulado (amostra BaM80).



Fonte: Próprio autor.

Figura 5.65 - Impedâncias real e imaginária, experimental versus simulado (amostra BaM).



Fonte: Próprio autor.

A Tabela 15 apresenta o resultado experimental e o simulado via *HFSS*® dos parâmetros de cada amostra, referentes ao casamento de impedância com a linha de transmissão, dentre os quais a impedância de entrada - composta da parcela real ( $Z$ ) e imaginária ( $X$ ), além do VSWR, do módulo do coeficiente de reflexão  $|\Gamma|$ , do ângulo de reflexão (em radianos) e da eficiência de reflexão (%).

Para todas as amostras, tanto os resultados experimentais como aqueles simulados apresentaram boa concordância, o que sinaliza para o fato de que a simulação foi efetiva e correspondeu coerentemente com as medidas experimentais. A resistência de entrada experimental de todas as amostras ficou próxima da resistência característica da linha ( $50 \Omega$ ), sendo que a amostra BaM50 apresentou a menor diferença entre o experimental e o simulado (erro  $\sim 0$ ). A reatância de entrada também apresentou bons resultados, com a ocorrência de sutis diferenças entre o experimental e o simulado; idealmente, deseja-se uma reatância nula ou o mais próximo de zero possível, na frequência de ressonância. A proximidade dos resultados de impedância, experimentais e simulados, com a impedância característica da linha indica a boa qualidade do casamento observada.

Com relação ao VSWR, todos os valores experimentais e simulados se aproximam da unidade, o que traduz em termos quantitativos a qualidade do casamento de

impedância. Tipicamente,  $VSWR \leq 2$  é aceitável para a maioria das aplicações, sendo o seu valor uma especificação importante para todos os componentes que operam em microondas (CHANG, 2000). O módulo do coeficiente de reflexão  $|\Gamma|$  e o ângulo de reflexão (em radianos) também apresentaram valores satisfatórios.  $|\Gamma|$  próximo de zero significa que praticamente não houve potência refletida, e que a maior parte da potência incidente foi transmitida, ou seja, a eficiência de reflexão ( $e_r$ ) ficou em patamares próximos a 100%, para todas as amostras estudadas.

Nas Figuras 5.66 a 5.72, observam-se as cartas de Smith, a partir dos dados experimentais, os quais são confrontados com a simulação computacional realizada com o software *HFSS*®. O gráfico de todas as amostras intercepta aproximadamente o centro da carta, o qual corresponde à condição de casamento de impedância, quando  $|\Gamma| = 0$ . As frequências, em cada caso, correspondem à ressonância do modo  $TE_{001}$ , conforme já informadas nas Tabelas 13 e 14. Um ponto importante na análise da carta de Smith é a observação da natureza indutiva ou capacitiva da reatância (ou seja, natureza capacitiva ou indutiva da susceptância, respectivamente) da amostra, em torno da frequência de ressonância do modo  $TE_{001}$ , além da observação consistente de que houve um adequado casamento de impedância da linha de transmissão com a carga [o gráfico intercepta o eixo real em  $(50 + j0) \Omega$ ]. Em todas as amostras estudadas, a curva intercepta o eixo real aproximadamente a  $50 \Omega$ .

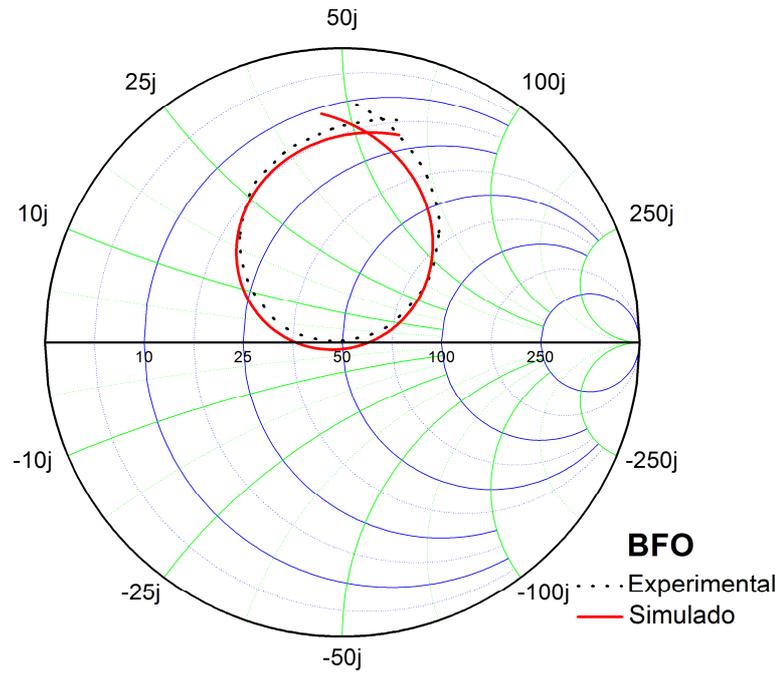
Tabela 15 – Parâmetros relacionados ao casamento de impedância com a linha de transmissão.

Amostra	R ( $\Omega$ )		X ( $\Omega$ )		VSWR		$\Gamma$		Ângulo (rad)		e <sub>r</sub> (%)	
	EXP	SIM	EXP	SIM	EXP	SIM	EXP	SIM	EXP	SIM	EXP	SIM
<b>BFO</b>	49,543	50,114	0,556	-2,222	1,015	1,045	0,007	0,022	2,252	-1,498	99,998	99,951
<b>BaM20</b>	50,221	51,561	-0,448	-8,565	1,010	1,187	0,005	0,085	-1,109	-1,306	99,998	99,270
<b>BaM40</b>	49,954	60,869	0,161	-0,902	1,003	1,218	0,002	0,098	1,844	-0,074	99,991	99,032
<b>BaM50</b>	50,105	50,105	-0,459	-0,459	1,009	1,009	0,005	0,005	-1,342	-1,342	99,985	99,988
<b>BaM60</b>	59,005	50,204	-5,498	-1,658	1,214	1,034	0,097	0,017	-0,498	-1,431	99,057	99,972
<b>BaM80</b>	48,086	50,098	-6,147	1,768	1,140	1,036	0,065	0,018	-1,810	1,498	99,568	99,971
<b>BaM</b>	59,980	57,124	-6,039	-5,752	1,237	1,187	0,106	0,085	-0,489	-0,626	98,881	99,272

R: Resistência; X: Reatância; VSWR: Relação de onda estacionária; | $\Gamma$ |: Módulo do coeficiente de reflexão; e<sub>r</sub> (%): eficiência de reflexão.

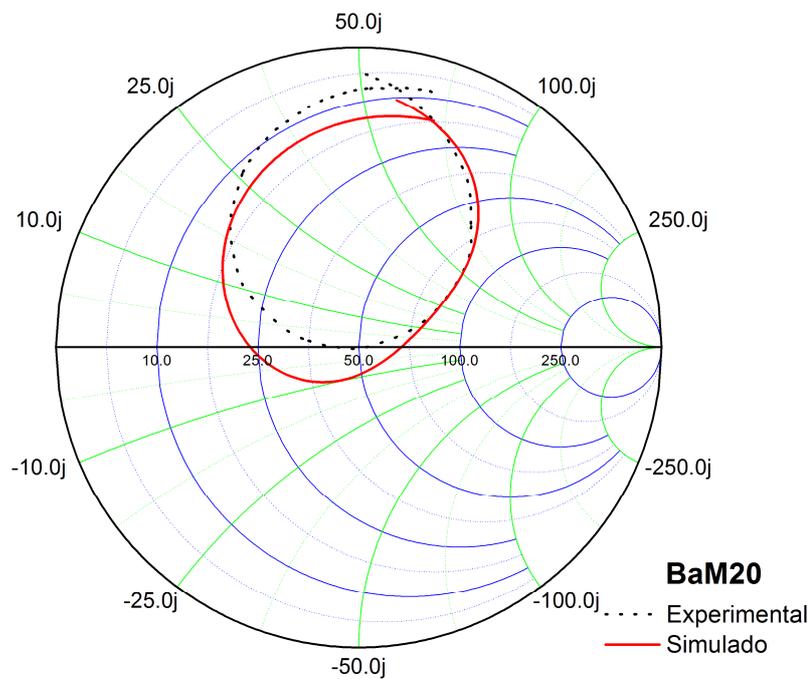
Fonte: Próprio autor.

Figura 5.66 - Carta de Smith, experimental *versus* simulado (amostra BFO).



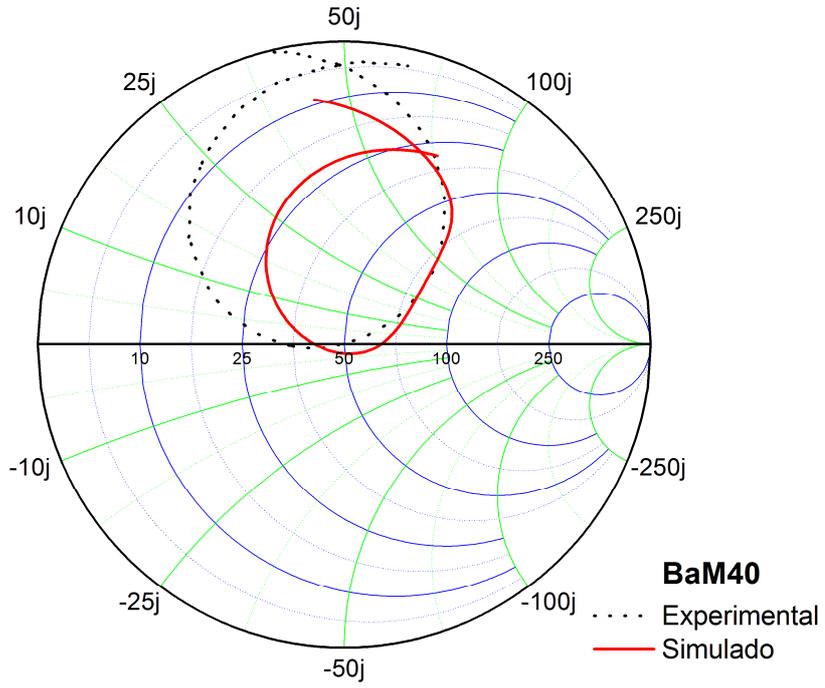
Fonte: Próprio autor.

Figura 5.67 - Carta de Smith, experimental *versus* simulado (amostra BaM20).



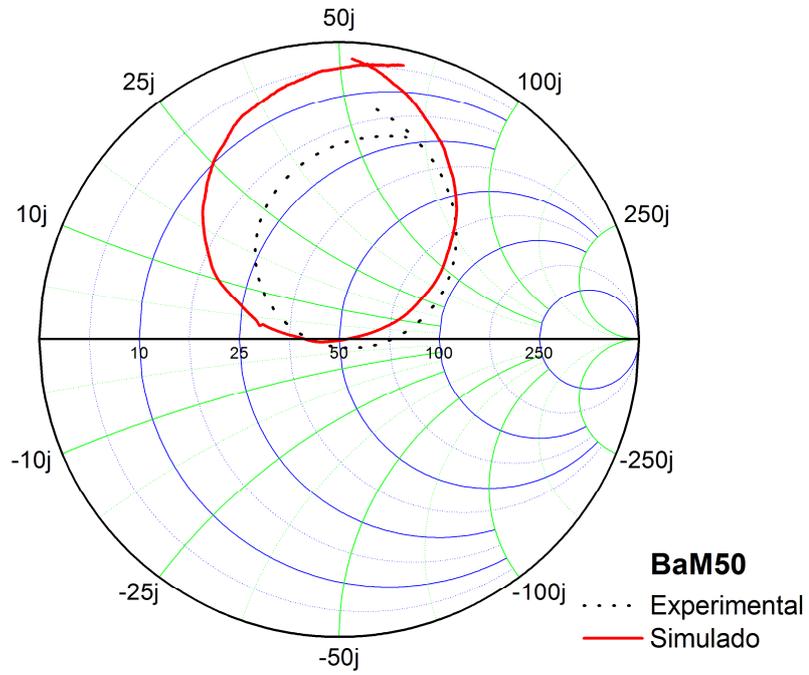
Fonte: Próprio autor.

Figura 5.68 - Carta de Smith, experimental *versus* simulado (amostra BaM40).



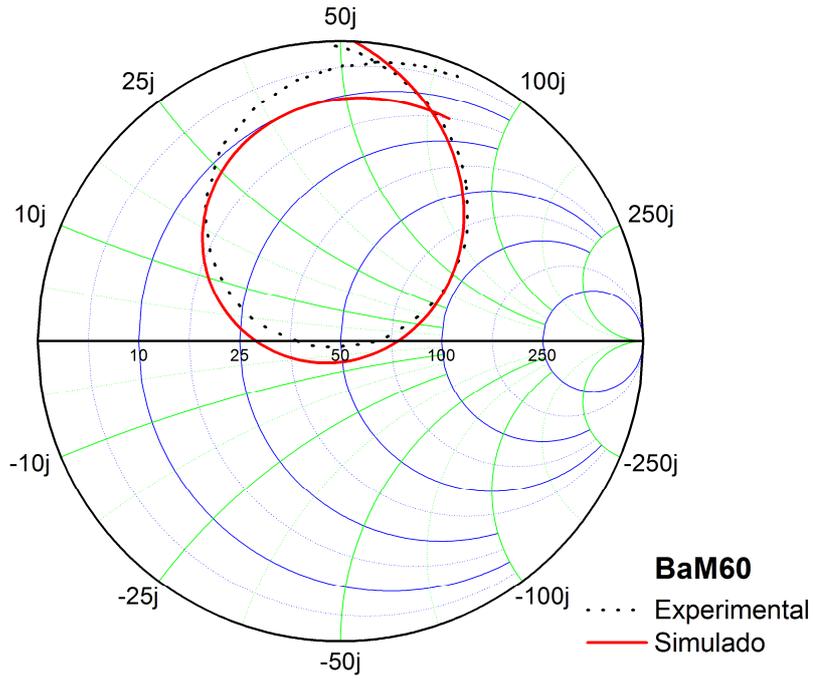
Fonte: Próprio autor.

Figura 5.69 - Carta de Smith, experimental *versus* simulado (amostra BaM50).



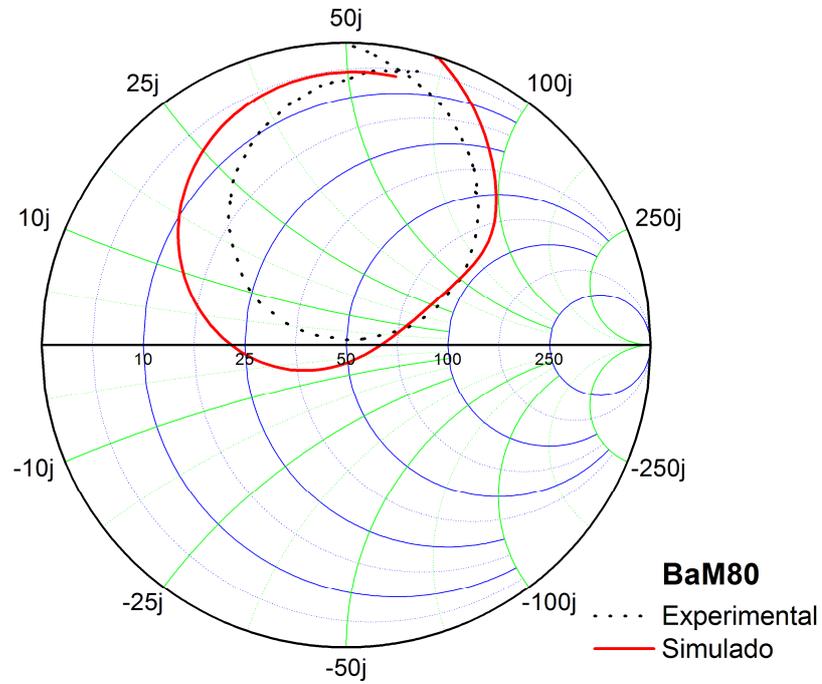
Fonte: Próprio autor.

Figura 5.70 - Carta de Smith, experimental *versus* simulado (amostra BaM60).

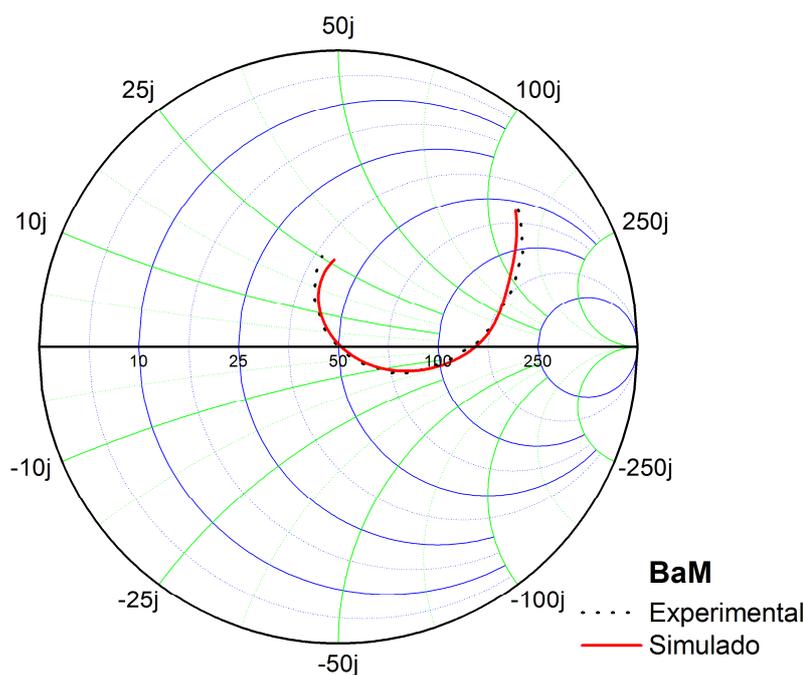


Fonte: Próprio autor.

Figura 5.71 - Carta de Smith, experimental *versus* simulado (amostra BaM80).



Fonte: Próprio autor.

Figura 5.72 - Carta de Smith, experimental *versus* simulado (amostra BaM).

Fonte: Próprio autor.

A Tabela 16 apresenta os resultados simulados via *HFSS*<sup>®</sup> do ganho e diretividade das antenas, da eficiência de radiação e das potências radiadas e incidentes. Dentre todas as amostras, o BFO apresentou o pior ganho (1,9107 dB) e a pior eficiência de radiação (41,59%), tendo ainda irradiado precariamente a potência que incidiu na entrada da antena. Portanto, este material, na geometria considerada, não se torna adequado a operar como antena ressoadora cerâmica, apesar de sua diretividade poder ser considerada satisfatória (5,7205 dB). A fase BaM apresentou, comparativamente ao BFO, uma melhora nas suas características de antena, com elevação do ganho (3,8585 dB) e principalmente na eficiência de radiação, que chegou a 76,19%. Sua diretividade também é satisfatória (5,0394 dB). Assim, esta amostra BaM tem potencial para operar como antena ressoadora cerâmica.

Com relação aos compósitos, pode-se observar melhora significativa destes parâmetros, o que nos indica um aspecto favorável e justificável para a sua produção. A amostra BaM60 apresentou o melhor ganho - dentre todos os avaliados (6,4179 dB), excelente eficiência de radiação (98,33 %) e boa diretividade (6,4910 dB). Portanto, esta amostra tem parâmetros ótimos para operar como antena ressoadora cerâmica. As características do processo de sintetização, desde a definição da estequiometria do compósito, moagem e calcinação dos pós até a sinterização do *bulk* em temperatura controlada levaram a uma

combinação de parâmetros microestruturais e geométricos que terminam por influenciar nas características da antena, no presente caso de forma positiva.

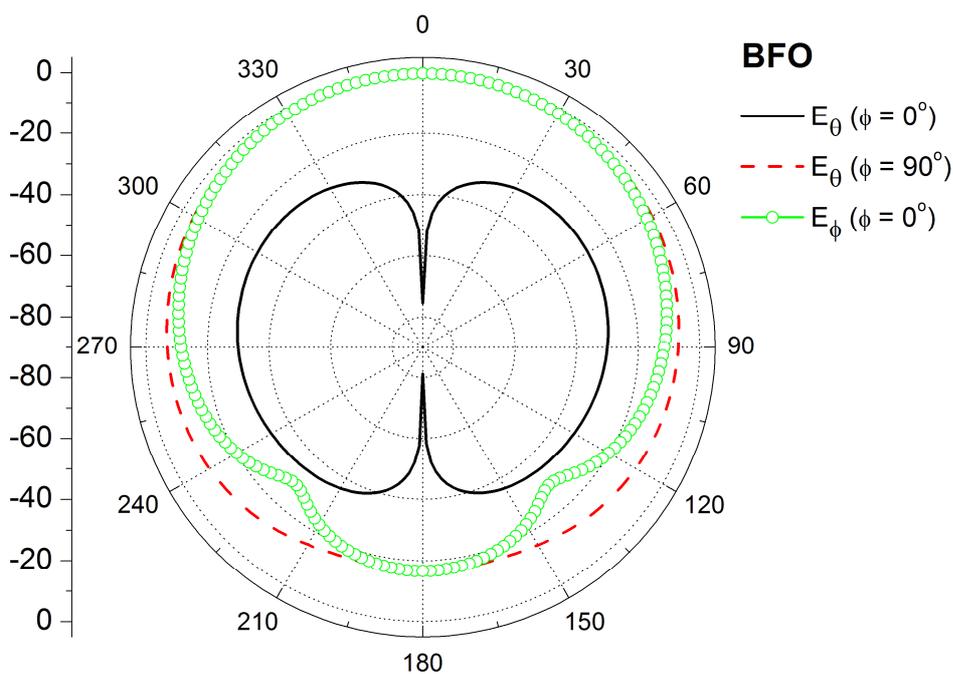
Tabela 16 – Ganho, diretividade, eficiência de radiação, potência radiada e incidente.

Amostra	G (dB)	D (dB)	$e_{CD}$ (%)	$P_{rad}$		$P_{in}$	
				(dB)	(mW)	(dB)	(mW)
<b>BFO</b>	1,9107	5,7205	41,59	-23,8386	4,1318	-20,0286	9,9343
<b>BaM20</b>	3,6647	6,2833	54,72	-22,6715	5,4057	-20,0528	9,8792
<b>BaM40</b>	6,0495	6,4993	90,16	-19,4037	11,4715	-18,8531	13,0221
<b>BaM50</b>	3,9422	6,0867	61,03	-22,1519	6,0926	-20,0074	9,9829
<b>BaM60</b>	6,4179	6,4910	98,33	-20,0974	9,7783	-19,9952	10,0110
<b>BaM80</b>	5,6159	5,8939	93,80	-20,3397	9,2477	-20,0610	9,8606
<b>BaM</b>	3,8585	5,0394	76,19	-20,7399	8,4336	-19,5441	11,1068

Fonte: Próprio autor.

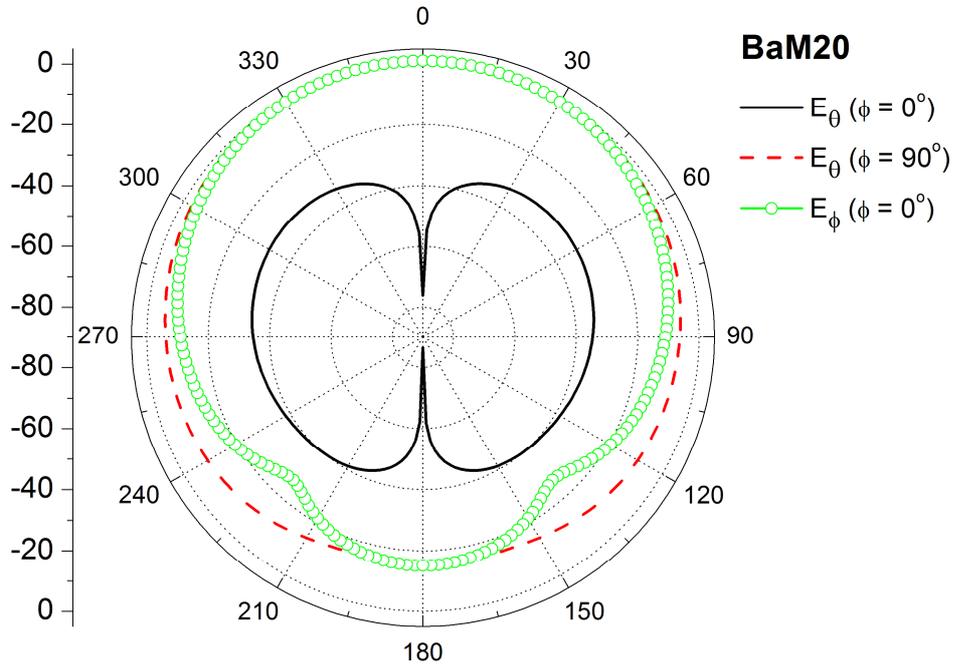
Nas Figuras 5.73 a 5.79, observam-se os padrões de radiação simulados com o software *HFSS*<sup>®</sup>, para os planos: azimutal (corte horizontal, plano *H*) e de elevação (corte vertical, plano *E*).

Figura 5.73 - Padrão de Radiação (amostra BFO).



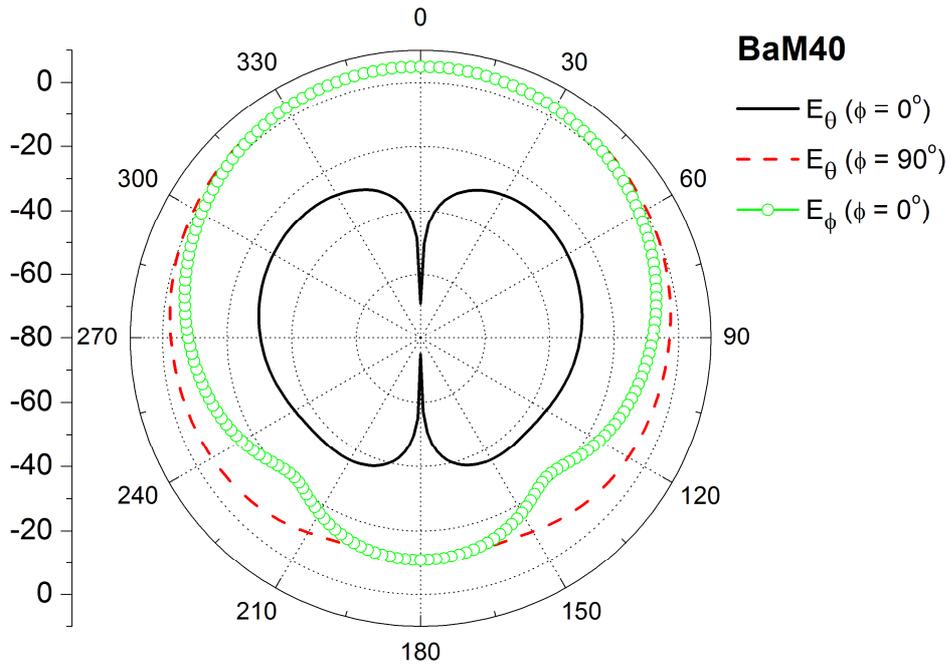
Fonte: Próprio autor.

Figura 5.74 - Padrão de Radiação (amostra BaM20).



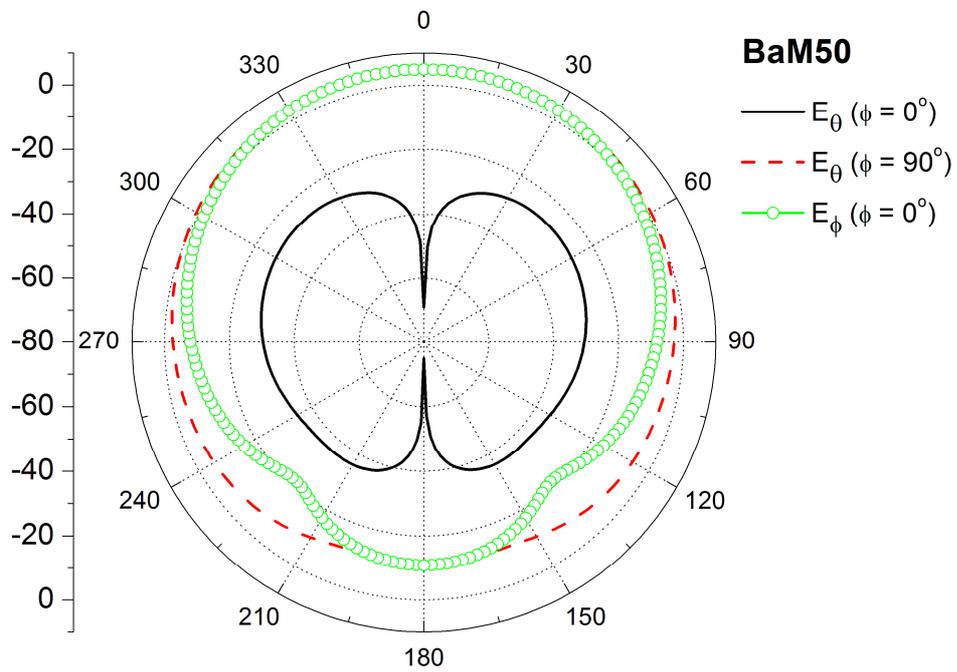
Fonte: Próprio autor.

Figura 5.75 - Padrão de Radiação (amostra BaM40).



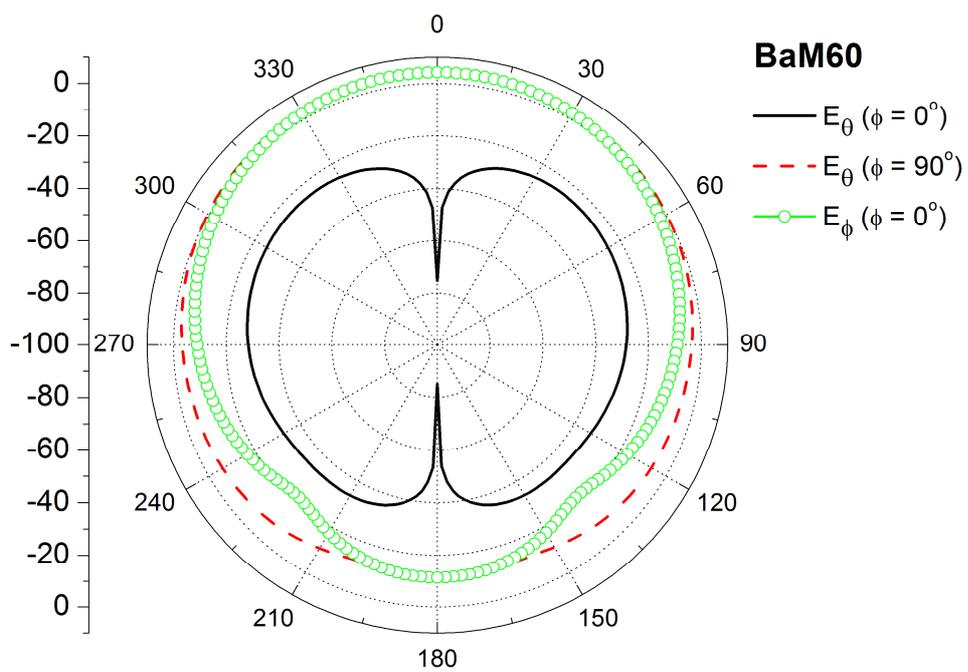
Fonte: Próprio autor.

Figura 5.76 - Padrão de Radiação (amostra BaM50).



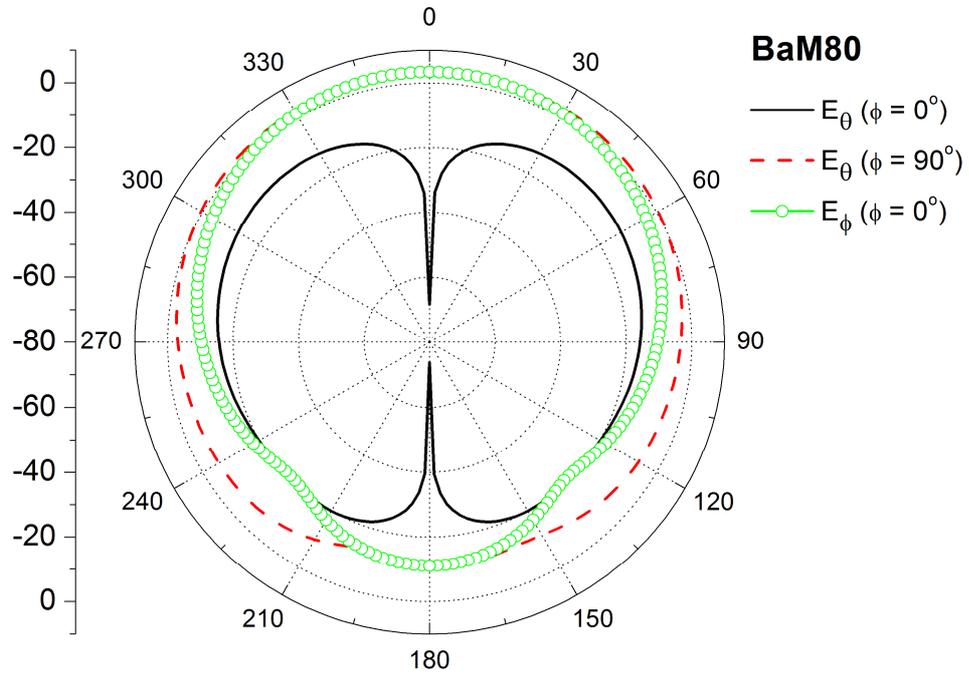
Fonte: Próprio autor.

Figura 5.77 - Padrão de Radiação (amostra BaM60).



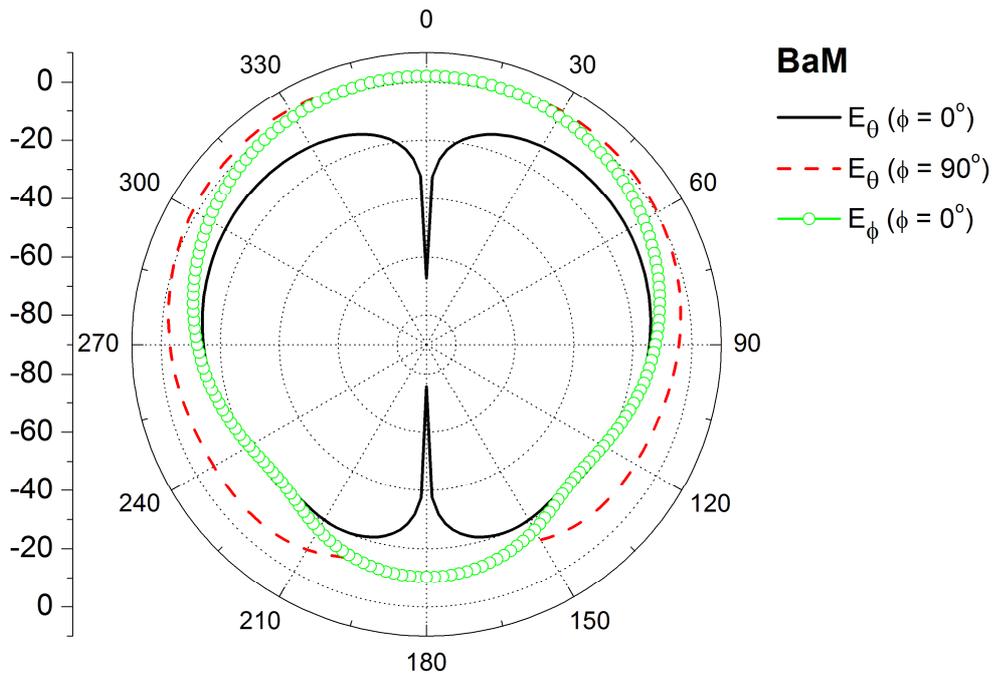
Fonte: Próprio autor.

Figura 5.78 - Padrão de Radiação (amostra BaM80).



Fonte: Próprio autor.

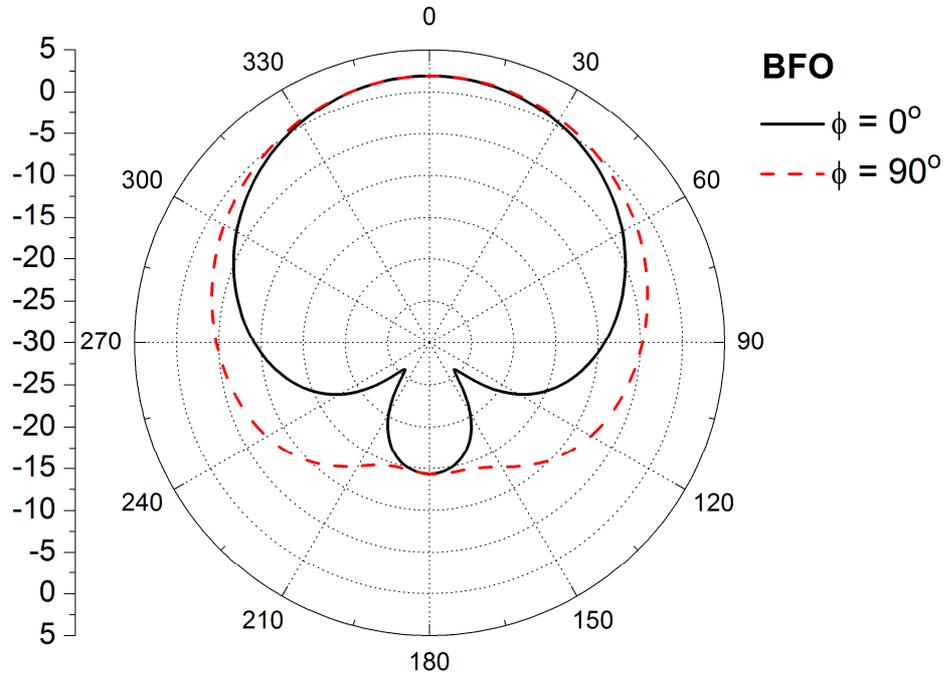
Figura 5.79 - Padrão de Radiação (amostra BaM).



Fonte: Próprio autor.

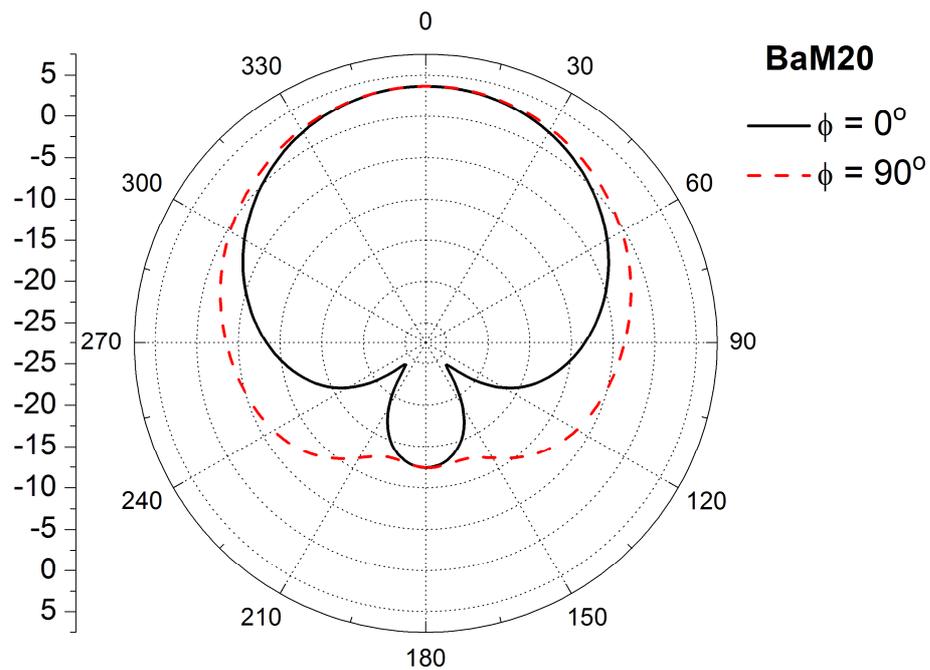
Nas Figuras 5.80 a 5.86, observam-se os padrões de ganho das antenas, simulados com o software *HFSS*<sup>®</sup>.

Figura 5.80 - Padrão de ganho (amostra BFO).



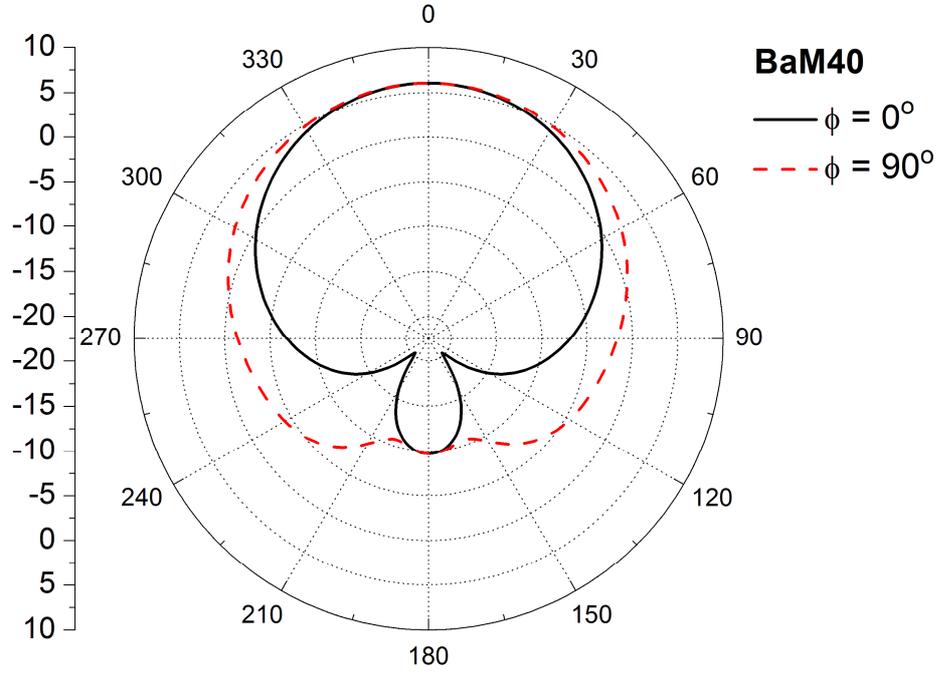
Fonte: Próprio autor.

Figura 5.81 - Padrão de ganho (amostra BaM20)



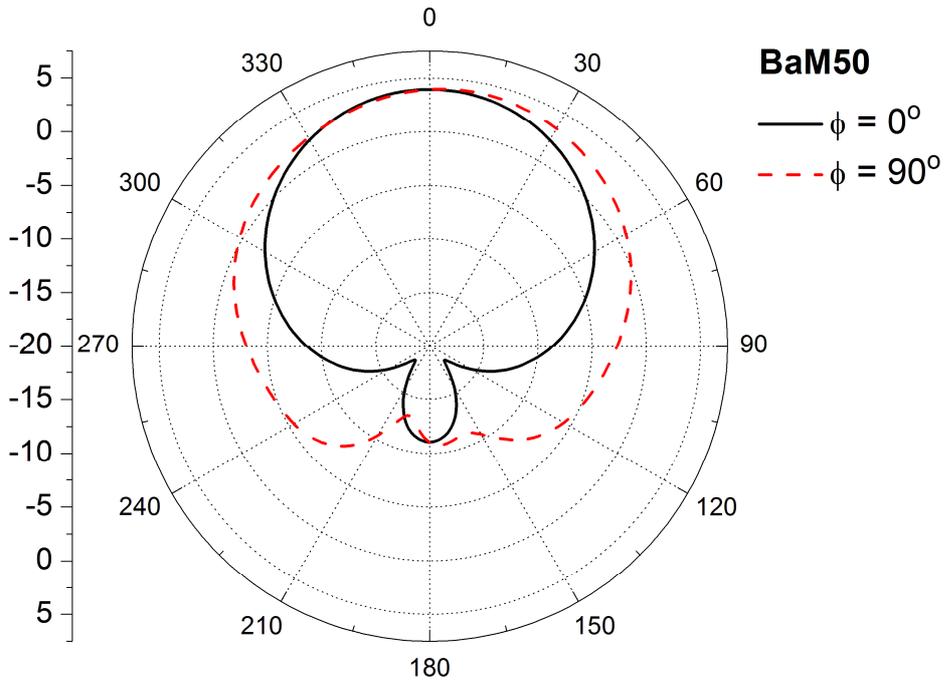
Fonte: Próprio autor.

Figura 5.82 - Padrão de ganho (amostra BaM40)



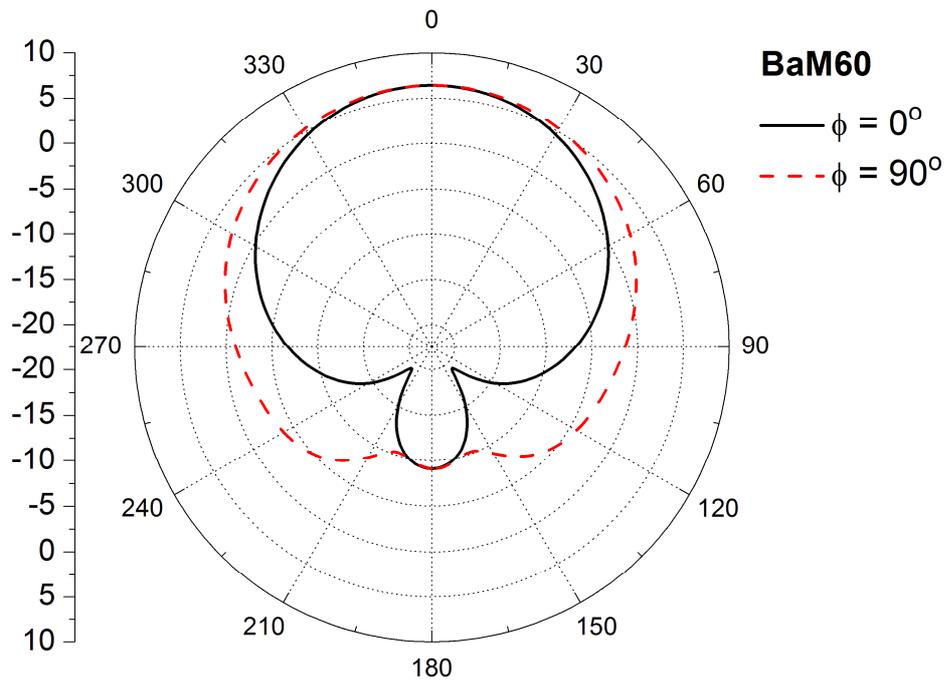
Fonte: Próprio autor.

Figura 5.83 - Padrão de ganho (amostra BaM50)



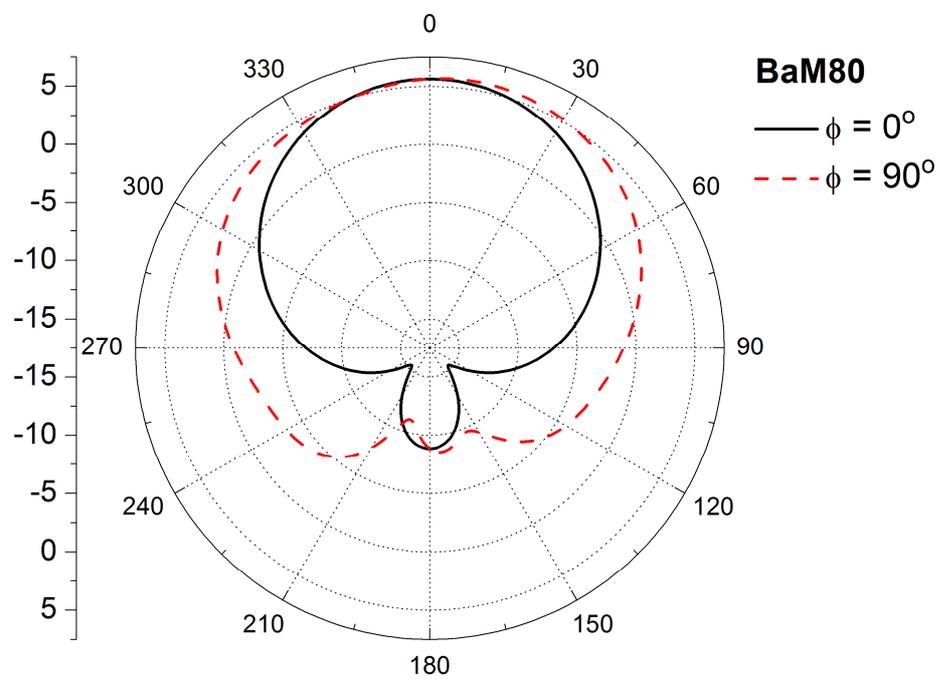
Fonte: Próprio autor.

Figura 5.84 - Padrão de ganho (amostra BaM60)



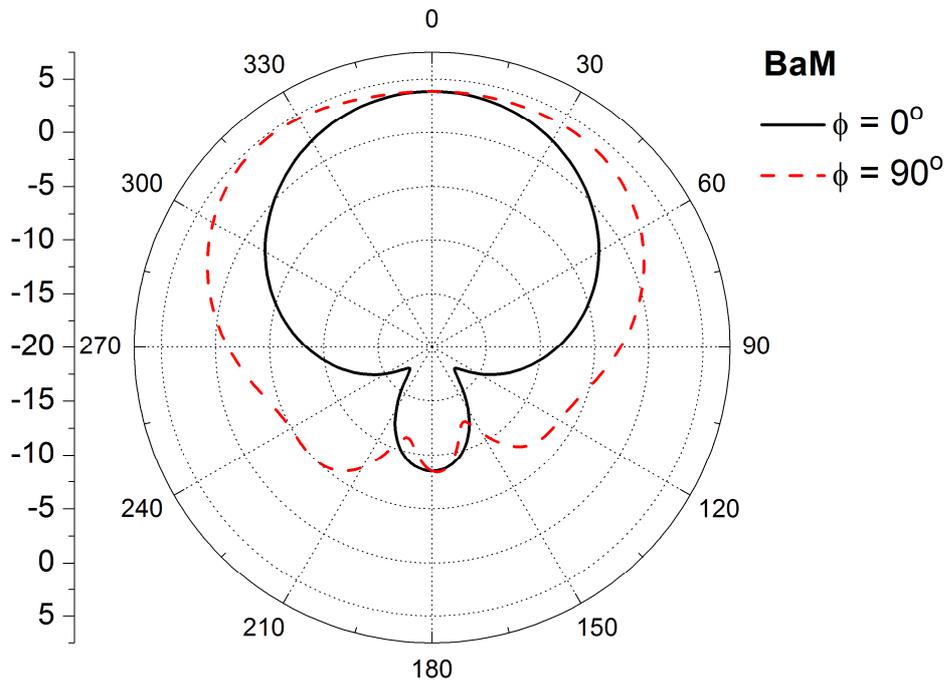
Fonte: Próprio autor.

Figura 5.85 - Padrão de ganho (amostra BaM80)



Fonte: Próprio autor.

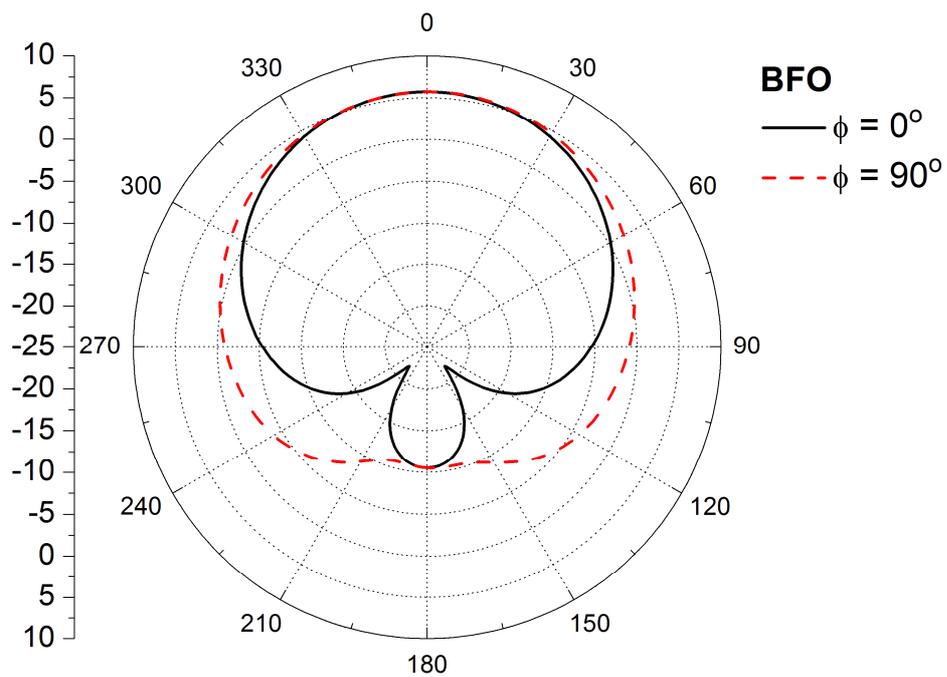
Figura 5.86 - Padrão de ganho (amostra BaM)



Fonte: Próprio autor.

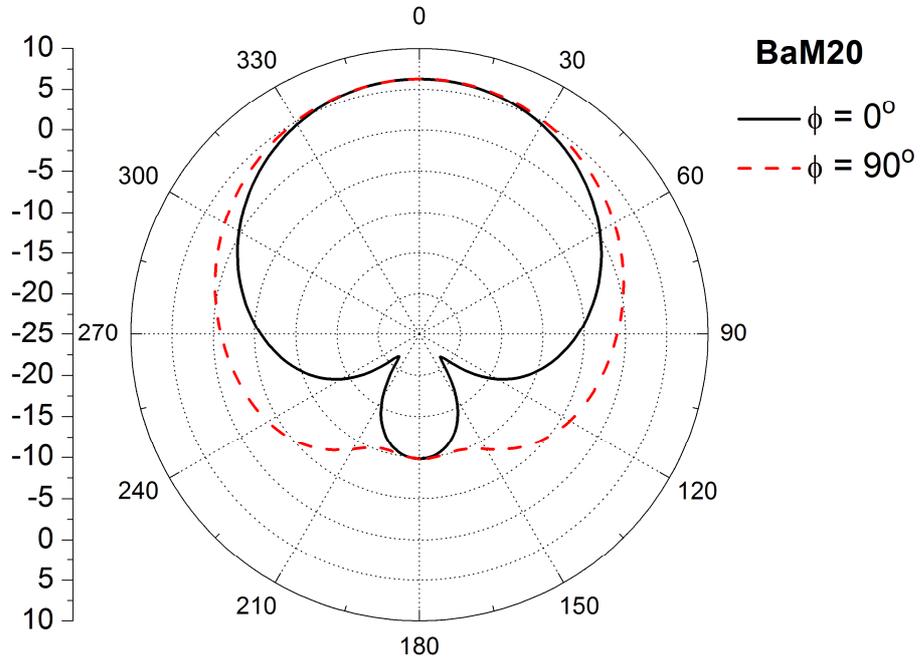
Nas Figuras 5.87 a 5.93, observam-se os padrões de diretividade das antenas, simulados com o software *HFSS*<sup>®</sup>.

Figura 5.87 - Padrão de diretividade (amostra BFO).



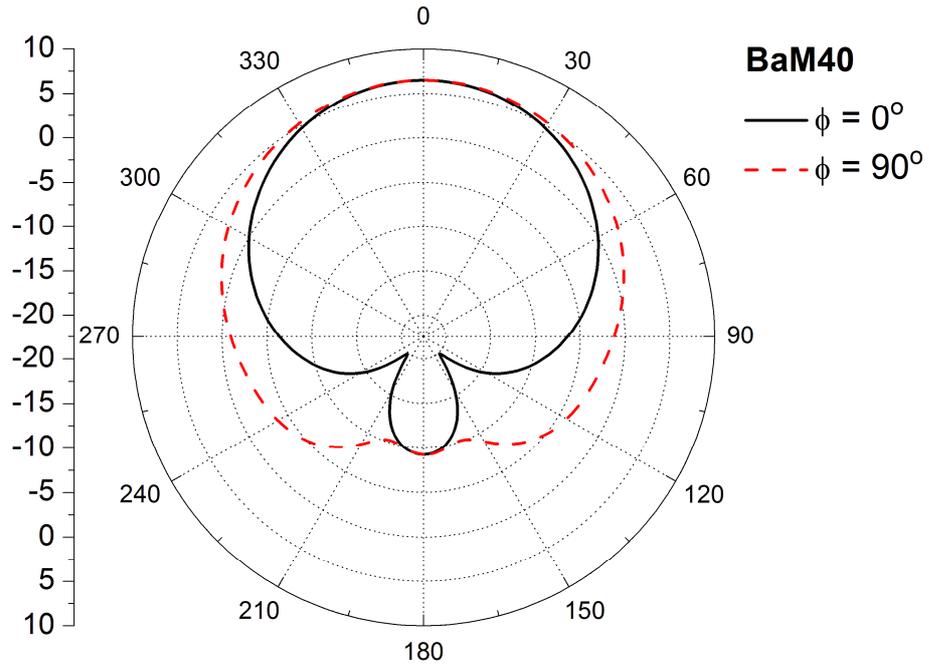
Fonte: Próprio autor.

Figura 5.88 - Padrão de diretividade (amostra BaM20).



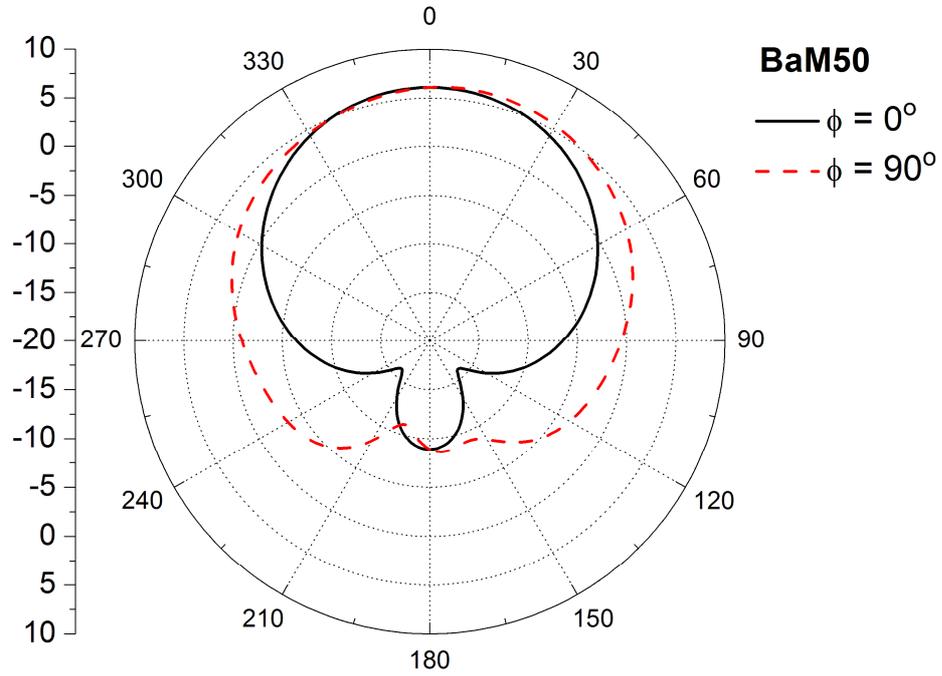
Fonte: Próprio autor.

Figura 5.89 - Padrão de diretividade (amostra BaM40).



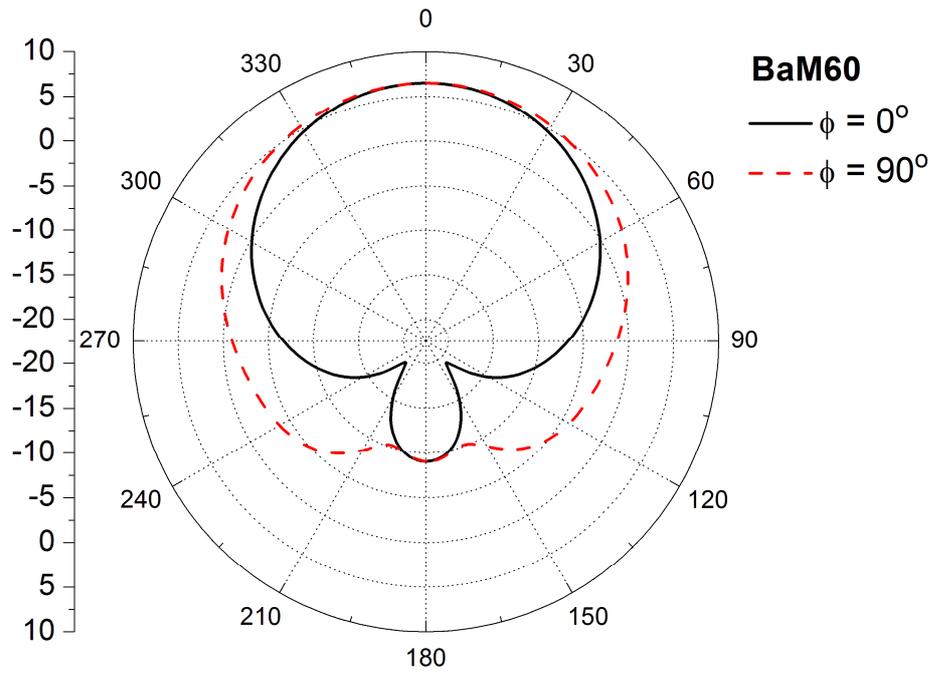
Fonte: Próprio autor.

Figura 5.90 - Padrão de diretividade (amostra BaM50).



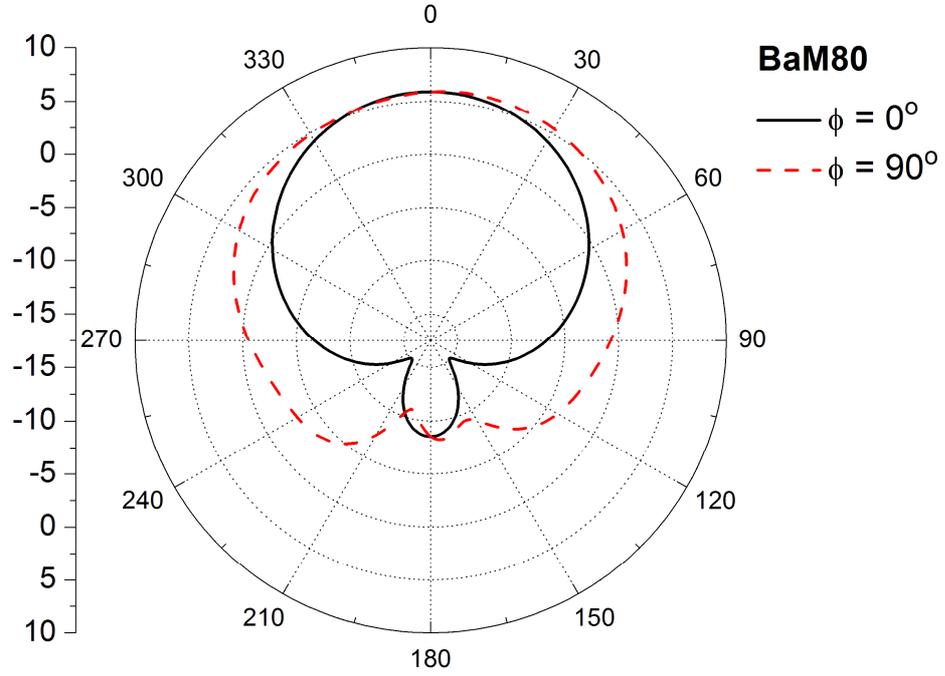
Fonte: Próprio autor.

Figura 5.91 - Padrão de diretividade (amostra BaM60).



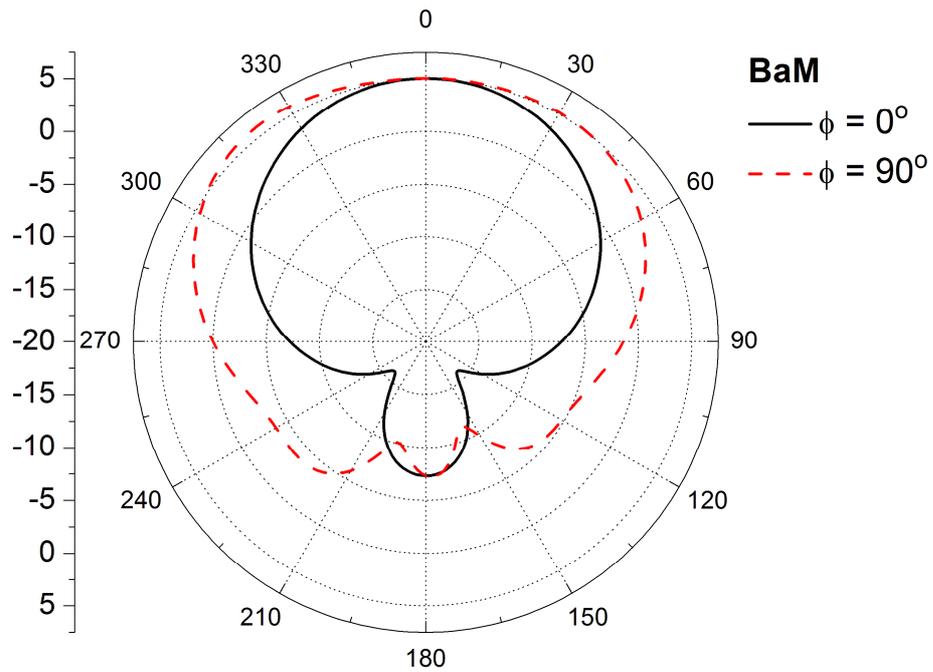
Fonte: Próprio autor.

Figura 5.92 - Padrão de diretividade (amostra BaM80).



Fonte: Próprio autor.

Figura 5.93 - Padrão de diretividade (amostra BaM).



Fonte: Próprio autor.

#### 5.4.2.1 Estudo da Estabilidade Térmica em Microondas

Nesta subseção são apresentados e discutidos os resultados das medidas do coeficiente de variação da frequência de ressonância em microondas com a temperatura ( $\tau_f$ ). O objetivo principal é obter um compósito cujo  $\tau_f$  seja próximo de zero (girando em torno de  $\pm 10$  ppm/°C).

Na Tabela 17, podem-se observar os valores obtidos experimentalmente segundo a técnica proposta por Silva, Fernandes e Sombra (2012). O método tradicional (baseado no método de Courtney) apresenta algumas limitações na medição dos valores de  $\tau_f$ , para amostras com alta perda dielétrica devido à dificuldade de observar nitidamente o modo TE<sub>011</sub> (SILVA; FERNANDES; SOMBRA, 2012). A configuração experimental utilizada no presente trabalho permite o cálculo de  $\tau_f$ , baseando-se na variação da frequência do modo dominante da antena ressoadora dielétrica, em função da temperatura.

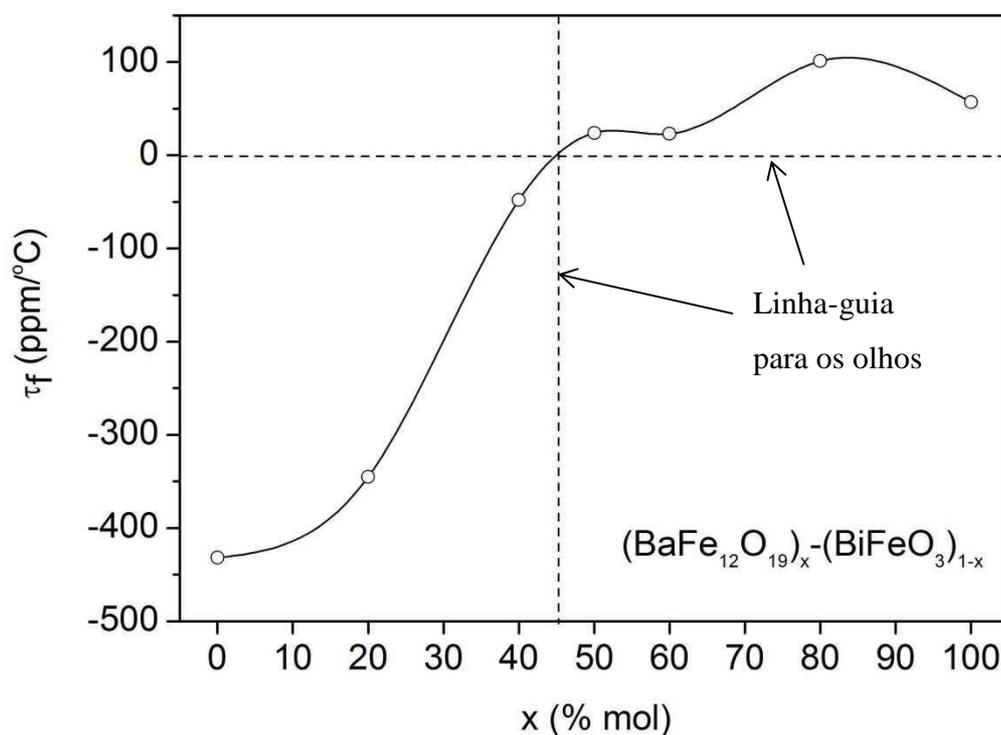
De acordo com a Tabela 17, observa-se que BFO tem  $\tau_f < 0$ , enquanto BaM apresenta  $\tau_f > 0$ . Com relação às medidas observadas para BaM, os resultados estão de acordo com a literatura (PEREIRA *et al.*, 2009). Para BFO, houve pequena divergência com o trabalho de Rodrigues *et al.* (2013), o qual empregou a técnica tradicional (método de Courtney).

Tabela 17 – Medidas experimentais do coeficiente de variação da frequência de ressonância com a temperatura.

Amostra	BFO	BaM20	BaM40	BaM50	BaM60	BaM80	BaM
$\tau_f$ (ppm/°C)	-432	-345	-48	24	23	101	57

Fonte: Próprio Autor.

Pode-se observar que, com o aumento de BaM nas composições,  $\tau_f$  tende a tornar-se positivo. Ao se observar esta tendência de comportamento na Figura 5.94, abre-se a possibilidade de obtenção do  $\tau_f = 0$ . Considerando que  $x$  é a porcentagem molar no compósito  $(\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19})_x(\text{BiFeO}_3)_{1-x}$ , isto deverá ocorrer para  $x \sim 45\%$ . Este compósito teria então a máxima estabilidade térmica – parâmetro decisivo no projeto de circuitos em microondas.

Figura 5.94 - Variação de  $\tau_f$  em função da composição.

Fonte: Próprio autor.

Um valor de  $\tau_f$  próximo a zero é muito importante para aplicações em telecomunicações, principalmente para a comunicação sem fio (LIU *et al.*, 2003). Outro fator relevante é que para esta região os valores das constantes dielétricas são inferiores a 20, o que torna este material atrativo para aplicações em antenas.

## 6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Este capítulo apresenta as conclusões e as perspectivas futuras do trabalho.

### 6.1 Conclusões

A difração de raios-X confirmou a formação da fase BFO, com uma estrutura do tipo romboédrica (grupo espacial cristalográfico:  $R3c$ ), além da formação da fase BaM, com uma estrutura magnetoplumbita tipo M (grupo espacial cristalográfico:  $P6_3/mmc$ ). Os compósitos foram sintetizados segundo a proporção molar (estequiometria) pré-definida e o resultado da difratometria confirmou a sua formação.

No processo de síntese, além da fase principal BFO, com 98,82 % em mol, formou-se uma fase espúria  $Bi_{25}FeO_{40}$ , com 1,18 % em mol. Na síntese da fase BaM houve reação completa dos reagentes (100% mol), sem formação de fases espúrias, como confirmado pelo refinamento de Rietveld.

O parâmetro  $R_{WP}$  do refinamento desta amostra foi de 14,11%, a densidade calculada para a fase BFO foi de  $8,363 \text{ g/cm}^3$  e o volume de célula unitária igual a  $374,03 \text{ \AA}^3$ . Os parâmetros de rede obtidos pelo método de Rietveld (método dos mínimos quadrados) para a fase  $BiFeO_3$  (BFO) são  $a = 5,5696 \text{ \AA}$  e  $c = 13,8636 \text{ \AA}$ .

A densidade e o volume calculados para a amostra BaM são, respectivamente,  $5,356 \text{ g/cm}^3$  e  $696,862 \text{ \AA}^3$ . O parâmetro  $R_{WP}$  do refinamento desta amostra foi de 15,75% e a densidade calculada para a fase BaM foi de  $5,356 \text{ g/cm}^3$ .

A microscopia eletrônica de varredura das fases puras revela homogeneidade dos compostos principais.

O espectro Mössbauer do BFO foi ajustado com um sexteto e dois dubletos. A amostra indica a presença de uma única fase ordenada magneticamente com um campo magnético hiperfino de cerca de 50 T.

A amostra BFO apresentou um típico ordenamento antiferromagnético. A hexaferrita de bário (BaM), por sua vez, apresentou um alto campo coercivo e alta magnetização de saturação, caracterizando-se como um magneto “duro”. BaM apresentou um típico ordenamento ferrimagnético. O menor valor de  $|H_c|$  ocorre com a amostra BFO (195 Oe), e o maior valor com o compósito BaM60 (1928 Oe). O campo  $H_{m\acute{a}x}$  foi mantido em torno de 9600 Oe.

Foi realizada a comparação entre os resultados experimentais e os simulados, para as medidas de impedância (gráfico de Nyquist). Em geral, a simulação mostrou-se efetiva e permitiu obter os tempos de relaxação e as frequências de pico de  $-Z''(f)$ . As amostras seguiram o modelo de Havriliak-Negami, exceto a amostra BFO, que seguiu o modelo de Cole-Cole ( $\beta = 0$ ).

Em todas as amostras, observa-se que, para uma dada frequência (por exemplo, 100 mHz), a permissividade elétrica real aumenta com a temperatura; e, para uma dada temperatura, a permissividade elétrica real diminui com a frequência. Esse comportamento influencia a condutividade AC.

O gráfico de Arrhenius do logaritmo natural das frequências de pico de  $-Z''(f)$  como função da temperatura, ( $1000/T$ ), foi confrontado com o gráfico do logaritmo natural da condutividade DC, e os valores da energia de ativação estão próximos, exceto para a amostra BaM40, que apresentou duas energias de ativação diferentes, o que parece indicar que diferentes portadores de carga são mobilizados.

Foram encontrados valores de TCC positivos e relativamente altos, os quais inviabilizam as composições como substrato de capacitores. O menor valor encontrado foi de 334 ppm/°C para a amostra BaM20, na frequência de 100 Hz.

Todas as antenas irradiaram com perda de retorno inferior a  $-10$  dB. BFO irradiou na frequência de ressonância do modo  $TE_{001}$  em 2,940 GHz. BaM irradiou na frequência de ressonância do modo  $TE_{001}$  em 5,326 GHz. Com o incremento de BaM na composição, a frequência ressonante deslocou para a direita, como esperado.

A amostra BFO apresentou o maior valor de permissividade elétrica ( $\epsilon_r' = 24,0$ ), em contraste com a amostra BaM ( $\epsilon_r' = 5,0$ ). A permeabilidade magnética da amostra BFO apresentou o valor  $\mu_r' = 1,54$ , enquanto a amostra BaM apresentou o valor  $\mu_r' = 1,70$ .

Com relação à largura de banda percentual, todos os valores estão abaixo de 10,00%, portanto, as amostras são consideradas antenas de banda estreita.

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

BFO apresentou o pior ganho (1,9107 dB) e a pior eficiência de radiação (41,59%), portanto, este material, na geometria considerada, não se torna adequado a operar como antena ressoadora cerâmica. A fase BaM apresentou, comparativamente ao BFO, uma

melhora nas suas características de antena, com elevação do ganho (3,8585 dB) e principalmente na eficiência de radiação, que chegou a 76,19%. Sua diretividade também é satisfatória (5,0394 dB). Assim, esta amostra tem potencial para operar como antena ressoadora cerâmica.

A presença de BaM influenciou positivamente os compósitos, sendo que todos têm potencial para operar como antena ressoadora cerâmica. A amostra BaM60 apresentou o melhor ganho - dentre todos os avaliados (6,4179 dB), excelente eficiência de radiação (98,33 %) e boa diretividade (6,4910 dB).

BFO apresentou  $\tau_f = -432$  ppm/°C e BaM apresentou  $\tau_f = +57$  ppm/°C. Prevê-se que, na composição  $(\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19})_x-(\text{BiFeO}_3)_{1-x}$ ,  $\tau_f = 0$  para  $x \sim 45\%$ .

## 6.2 Perspectivas Futuras

A continuidade do trabalho de pesquisa deverá promover o aprimoramento da técnica de preparação do compósito, visando sua adequação a aplicações específicas, bem como expansão das inúmeras possibilidades de aplicações conforme as propriedades físicas desejadas.

O escopo do estudo pode ser ampliado a partir das seguintes sugestões:

- a) Produzir novos compósitos, a partir das matrizes principais, aproveitando as boas características magnéticas e/ou dielétricas de outros materiais;
- b) Empregar novas rotas de sintetização do compósito, avaliando diferentes tempos de moagem, diferentes tempos e temperaturas de calcinação, diferentes tempos e temperaturas de sinterização, variadas taxas (rampas) de aquecimento e resfriamento, diferentes prensagens, variadas taxas de compressão durante a prensagem, etc;
- c) Aprofundar o estudo da caracterização estrutural, empregando outras técnicas tais como Infravermelho, Raman, Raman com temperatura, DSC e TG;
- d) Estudar a microdeformação e dureza do material (propriedades mecânicas), relacionando-as com as variáveis elétricas e magnéticas;
- e) Testar outras geometrias de DRA, como retangular, meio-cilindro, etc;
- f) Medir a porosidade do material;
- g) Comparar o desempenho das DRA com antenas de microlinha, utilizando a mesma matriz cerâmica como substrato.

## REFERÊNCIAS

- ABO EL ATA, A. M., ATTIA, S. M. Dielectric Dispersion of Y-type Hexaferrites at Low Frequencies. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials** 257, 2003, 165–174.
- ACHENBACH, G. D., JAMES, W. J., GERSON, R. Preparation of Single-Phase Polycrystalline BiFeO<sub>3</sub>. **J. Am. Ceram. Soc.** 50, 1967, p. 437, doi: 10.1111/j.1151-2916.1967.tb15153.x.
- AKMAN, O., KAVAS, H., BAYKAL, A., DURMUS, Z., AKTAŞ, B., SÖZERI, H. Microwave Absorption Properties of BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>-TiO<sub>2</sub> Composite Coated with Conducting Polymer. **J Supercond Nov Magn** (2013) 26:1369–1373.
- ALI, I., ISLAM, M.U., AWAN, M.S., AHMAD, M., IQBAL, M.A. Structural, Electrical, and Microstructure Properties of Nanostructured Calcium Doped Ba-Hexaferrites Synthesized by Sol-Gel Method. **J. Supercond. Nov. Magn.** (2013) 26:3277–3286.
- ALMEIDA, R.M., PARAGUASSU, W., PIRES, D.S., CORRÊA, R.R., PASCHOAL, C.W.A. Impedance Spectroscopy Analysis of BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> M-type Hexaferrite Obtained by Ceramic Method. **Ceramics International** 35 (2009) 2443–2447.
- ASHIMA, S. S., AGARWAL, R. A., AHLAWAT, M.N. Structure refinement and dielectric relaxation of M-type Ba, Sr, Ba-Sr and Ba-Pb hexaferrites. **J Appl. Phys.** 112, 014110 (2012).
- BALANIS, C. A. **Advanced Engineering Electromagnetics**. Wiley, 1989.
- BARIK, S. K., MAHAPATRA, P. K., GHOUDHARY, R. N. P. Structural and electrical properties of Na<sub>1/2</sub>La<sub>1/2</sub>TiO<sub>3</sub> ceramics, **Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.** 85, 199-203 (2006).
- BARSOUKOV, E., ROSS MacDONALD, J. (Eds.). **Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment and Applications**. 2<sup>nd</sup> Ed., Wiley, 2005.
- BARSOUM, M. W. **Fundamentals of Ceramics**. IOP Publishing Ltd., 2003.
- BASU, B., BALANI, K. **Advanced Structural Ceramics**. 1<sup>st</sup> Ed., Wiley, 2011.
- BEA, H., BIBES, M., SIRENA, M., HERRANZ, G., BOUZEHOUE, K., JACQUET, E., FUSIL, S., PARUCH, P., DAWBER, M., CONTOUR, J.-P., BARTHELEMY, A. Combining half-metals and multiferroics into epitaxial heterostructures for spintronics, **Appl. Phys. Lett.** 88, 062502 (2006).
- BERCOFF, P.G., BERTORELLO, H.R. Magnetic properties of Ba hexaferrite and Fe compounds produced by milling and annealing in air. **J. Magn. Magn. Mater.** 205, 261 (1999).
- BICHURIN, M., VIEHLAND, D. (Eds.). **Magnetoelectricity in composites**. CRC, 2011.

BLAAUW, C., VAN DER WOUDE, F. Magnetic and structural properties of BiFeO<sub>3</sub>, **J. Phys. C: Solid State Phys.**, Vol. 6, 1973.

BLEICHER, L., SASAKI, J. M., PAIVA-SANTOS, C. O. Development of a graphical interface for the Rietveld refinement program DBWS, **J. Appl. Cryst.** 33, 2000, p. 1189.

CAGLIOTI, G., PAOLETTI, A., RICCI, F. P. Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction, **Nucl. Instrum. Methods** 3, 1958, p. 223.

CALLISTER, W. D., RETHWISCH, D. G. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. 8<sup>th</sup> Ed., Wiley, 2010.

CAO, M.-S., HOU, Z.-L., YUAN, J., XIONG, L.-T., SHI, X.-L. Low dielectric loss and non-Debye relaxation of gamma-Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ceramic at elevated temperature in X-band **J. Appl. Phys.** 105 (2009) 106102–106103.

CHAIR, R., KISHK, A., LEE, K. F. Wideband simple cylindrical dielectric resonator antennas, **IEEE Microw. Wireless Compon. Lett.**, vol. 15, no. 4, 2005, pp. 241–243.

CHANG, F., ZHANG, N., YANG, F., WANG, S., SONG, G. Effect of Cr substitution on the structure and electrical properties of BiFeO<sub>3</sub> ceramics, **J. Phys. D: Appl. Phys.** 40, 2007, pp. 7799–7803.

CHANG, S., KANGNING, S., PENGFEI, C. Microwave absorption properties of Ce-substituted M-type barium ferrite. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 324 (2012) 802–805.

CHAWLA, K. K. **Composite Materials: Science and Engineering**. 3<sup>rd</sup> Ed. Springer, 2012.

CHEONG, S.-W., MOSTOVOY, M. Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity, **Nature Mater.** 6, 13-20 (2007).

CHIANG, Y.-W., WU, J.-M. Characterization of metal-ferroelectric (BiFeO<sub>3</sub>)-insulator (ZrO<sub>2</sub>)-silicon capacitors for nonvolatile memory applications, **Appl. Phys. Lett.** 91, 142103 (2007).

CHU, Y.-H., MARTIN, L. W., HOLCOMB, M. B., GAJEK, M., HAN, S.-J., HE, Q., BALKE, N., YANG, C.-H., LEE, D., HU, W., ZHAN, Q., YANG, P.-L., FRAILE-RODRÍGUEZ, A., SCHOLL, A., WANG, S. X., RAMESH, R. Electric-field control of local ferromagnetism using a magnetoelectric multiferroic, **Nature Materials**, 7, 478 - 482 (2008).

COLE, R. H., COLE, K. S. Dispersion and Absorption in Dielectrics – I. Alternating Current Characteristics, **J. Chem. Phys.**, 9, 1941, p. 341.

\_\_\_\_\_. Dispersion and Absorption in Dielectrics – II. Direct Current Characteristics, **J. Chem. Phys.**, 10, 1942, p. 98.

COSTA, A. D. S. B., SOUSA, D. G., COSTA, R. C. S., AMARANTE, F. W. O., FERNANDES, T. S. M., SARAIVA, G. D., SILVA, M. A. S., SOMBRA, A. S. B. High thermal stability of the microwave dielectric properties of CaTi<sub>1-x</sub>(Nb<sub>2/3</sub>Li<sub>1/3</sub>)<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub>

alloys. **Phys. Scr.** 84(2011) 055701 (7pp).

COSTA, R. C. S. **Estudo experimental e numérico de uma antena ressoadora dielétrica baseada em  $\text{CaTi}_{1-x}(\text{Nb}_{2/3}\text{Li}_{1/3})_x\text{O}_{3-\delta}$  (CNLTO) e  $\text{CaTi}_{1-x}(\text{Nb}_{1/2}\text{Ln}_{1/2})_x\text{O}_3$  (Ln = Bi (CNBTO) e Fe (CNFTO)) para aplicações em Bluetooth.** Dissertação (Mestrado em Engenharia de Teleinformática). Universidade Federal do Ceará, 2007.

DEDAVID, B.A., GOMES, C.I., MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e preparação de amostras.** Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

DE SITTER, J., DAUWE, C., DE GRAVE, E., GOVAERT, A. On the Mössbauer parameters in  $\text{BiFeO}_3$ . **Solid State Commun.** Volume 18, Issue 5, 1976, 645-646.

DE YOUNG, C. S., LONG, S. A. Wideband Cylindrical and Rectangular Dielectric Resonator Antennas, **IEEE Antennas and Wireless Propagation Letters**, Vol. 5, 2006, 426-429.

DHO, J., LEE, E.K., PARK, J.Y., HUR, N.H. Effects of the grain boundary on the coercivity of barium ferrite  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ . **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. V. 285, 1-2, 2005, pp. 164-168.

DONAHUE, E. J., SCLEICH, D. M. The deposition of barium hexaferrite by metalorganic vapor deposition. **J. Appl. Phys.** 71, 6013–6017 (1992).

DURBIN, J., WATSON, G. S. Testing for serial correlation in least squares regression. I, **Biometrika** 37, 1950, pp. 409–428.

\_\_\_\_\_. Testing for serial correlation in least squares regression. II, **Biometrika** 38, 1951, pp. 159–178.

\_\_\_\_\_. Testing for serial correlation in least squares regression. III, **Biometrika** 58, 1971, pp. 1–19.

EERENSTEIN, W., MATHUR, N. D., SCOTT, J.F. Multiferroic and magnetoelectric materials, **Nature**, 442, 2006, pp. 759–765.

FECHINE, P. B. A. **Estudo das propriedades estruturais e elétricas das granadas ferrimagnéticas  $\text{GdIG}_x\text{YIG}_{1-x}$  e suas aplicações em componentes de microondas.** Tese (Doutorado em Química Inorgânica). Universidade Federal do Ceará, 2008.

FECHINE, P. B. A. **Estudo das propriedades estruturais e elétricas dos filmes espessos dos compósitos  $(\text{BaTiO}_3)_x-(\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12})_{1-x}$  e  $(\text{BaTiO}_3)_x-(\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2)_{1-x}$  obtidos pela técnica de “Screen Printing”.** Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica). Universidade Federal do Ceará, 2004.

FUOSS, R. M., KIRKWOOD, J. G. Electrical Properties of Solids. VIII. Dipole Moments in Polyvinyl Chloride-Diphenyl Systems, **J. Am. Chem. Soc.**, 1941, 63 (2), pp. 385–394.

GOLDMAN, A. **Modern Ferrite Technology.** 2<sup>nd</sup> Ed., Springer, 2006.

HAKKI, B. W., COLEMAN, P. D. A Dielectric Resonator Method of Measuring Inductive Capacities in the Millimeter Range, **IRE Transactions on Microwave Theory and Techniques**, MTT-8, 1960, p. 402.

HAN, M., OU, Y., CHEN, W., DENG, L. Magnetic properties of Ba-M-type hexagonal ferrites prepared by the sol-gel method with and without polyethylene glycol added. **J. Alloys Compd.** 474, 185 (2009).

HAZDRA, P., POLÍVKA, M., SOKOL, V. Microwave Antennas and Circuits Modeling Using Electromagnetic Field Simulator. **Radioengineering**, Vol. 14, No. 4, December 2005.

HIGUCHI, Y., TAMURA, H. Recent progress on the dielectric properties of dielectric resonator materials with their applications from microwave to optical frequencies. **Journal of the European Ceramic Society**, 23, 2003, p. 2683–2688.

HILL, R. J., FLACK, H. D. The use of the Durbin-Watson  $d$  statistic in Rietveld analysis. **J. Appl. Crystallogr.** 20, 1987, pp. 356–361.

IVANOV, S. A., NORDBLAD, P., TELLGREN, R., ERICSSON, T., KORCHAGINA, S. K., RYBAKOVA, L. F., HEWAT, A. Influence of  $\text{PbZrO}_3$  doping on the structural and magnetic properties of  $\text{BiFeO}_3$ . **Solid State Sciences**, 10, 2008, pp. 1875-1885.

JAMNIK, J.; MAIER, J. Generalised equivalent circuits for mass and charge transport: chemical capacitance and its implications. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, 2001, 3, 1668-1678.

JACOBSON, A. J., FENDER, B. E. F. A neutron diffraction study of the nuclear and magnetic structure of  $\text{BiFeO}_3$ . **J. Phys. C: Solid State Phys.** 8, 1975, p. 844.

JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARDS. International Center for Diffraction Data (JCPDS 46-0416).

\_\_\_\_\_. International Center for Diffraction Data (JCPDS 72-1832).

\_\_\_\_\_. International Center for Diffraction Data (JCPDS 86-1518).

JONSCHER, A. K. The ‘universal’ dielectric response. **Nature** 267, 673-679 (1977).

JONSCHER, A. K., MECA, F., MILLANY, H. M. Charge-carrier contributions to dielectric loss. **J. Phys. C: Solid State Phys.** 12, 1979, p. L293.

JONSCHER, A. K. **Dielectric Relaxation in Solids**. London: Chelsea Dielectric Press, 1983.

JUN, Y.-K., MOON, W.-T., CHANG, C.-M., KIM, H.-S., RYU, H. S., KIM, J. W., KIM, K. H., HONG, S.-H. Effects of Nb-doping on electric and magnetic properties in multi-ferroic  $\text{BiFeO}_3$  ceramics. **Solid State Communications** 135, 2005, pp. 133–137.

KAJFEZ, D., GUILLON, P. (Eds.). **Dielectric Resonators**. 2<sup>nd</sup> Ed., Atlanta: Noble, 1998.

KALININ, S. V., SUCHOMEL, M. R., DAVIES, P. K. BONNELL, D. A. Potential and Impedance Imaging of Polycrystalline BiFeO<sub>3</sub> Ceramics. **J. Am. Ceram. Soc.** 85, 2002, pp. 3011–3017.

KANG, S.-J. L. **Sintering**: Densification, Grain Growth and Microstructure. Elsevier, 2005.

KANOON, O. (Ed.) **Lecture Notes on Impedance Spectroscopy**: Measurement, Modeling and Applications. CRC Press, 2011.

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

KHAREL, P. TALEBI, S., RAMACHANDRAN, B., DIXIT, A., NAIK, V. M., SAHANA, M. B., SUDAKAR, C., NAIK, R., RAO, M. S. R., LAWES, G. Structural, magnetic, and electrical studies on polycrystalline transition-metal-doped BiFeO<sub>3</sub> thin films. **J. Phys.: Condens. Matter** 21, 2009, p. 036001.

KIM, J. K., KIM, S. S., KIM, W.-J. Sol-gel synthesis and properties of multiferroic BiFeO<sub>3</sub>. **Materials Letters**, 59, 2005, pp. 4006-4009.

KISELEV, S. V. OZEROV, R. P., ZHDANOV, G. S. Detection of Magnetic Order in Ferroelectric BiFeO<sub>3</sub> by Neutron Diffraction. **Sov. Phys. Dokl.** 7, 1963, p. 742.

KRAUS, J. D. **Antenas**. 1<sup>a</sup> Ed. Rio de Janeiro: LTC, 1982.

KREISEL, J., VINCENT, H., TASSET, F., PATÉ, M., GANNE, J.P. An investigation of the magnetic anisotropy change in BaFe<sub>12-2x</sub>Ti<sub>x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>19</sub> single crystals. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials** 224 (2001) 17- 29.

KUBEL, F., SCHMID, H. Structure of ferroelectric and ferroelastic monodomain Crystal of the perovskite BiFeO<sub>3</sub>. **Acta Crystallography Sect. B**: Structure. 46 June 1990, 698702.

KUCHEIKO, S., CHOI, J.-W., KIM, H.-J., YOON, S.-J., JUNG, H.-J. Microwave characteristics of (Pb,Ca)(Fe,Nb,Sn)O<sub>3</sub> dielectric materials. **J. Am. Ceram. Soc.**, **80** [11] 2937–40 (1997).

KUMAR, M., YADAV, K. L. Study of room temperature magnetoelectric coupling in Ti substituted bismuth ferrite system. **J. Appl. Phys.** 100, 2006, p. 074111.

KUMAR, M., YADAV, K. L. The effect of Ti substitution on magnetoelectric coupling at room temperature in the BiFe<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub> system . **J. Phys.: Condens. Matter** 18, 2006, p. L503.

KUMAR, M., YADAV, K. L., VARMA, G. D. Large magnetization and weak polarization in sol-gel derived BiFeO<sub>3</sub> ceramics. **Materials Letters** 62, 2008, pp. 1159-1161.

LEE, J., HONG, Y.-K., LEE, W., ABO, G. S., PARK, J., NEVEU, N., SEONG, W.-M., PARK, S.-H., AHN, W.-K. Soft M-type hexaferrite for very high frequency miniature antenna applications. **Journal of Applied Physics** 111, 07A520 (2012).

LAKSHMANAN, A. (Ed.). **Sintering of Ceramics**: New Emerging Techniques. Intech, 2011.

- LI, B., LEUNG, K.-W. Strip-fed rectangular dielectric resonator antennas with/without a parasitic patch. **IEEE Trans. Antennas Propagat.**, vol. 53, no. 7, 2005, pp. 2200–2207.
- LI, L., CHEN, K., LIU, H., TONG, G., QIAN, H., HAO, B. Attractive microwave-absorbing properties of M-BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> ferrite. **Journal of Alloys and Compounds** 557 (2013) 11–17.
- LIN, N., CHU, J. P., WANG, S. F. Structures and properties of Ba<sub>0.3</sub>Sr<sub>0.7</sub>TiO<sub>3</sub>:MgTiO<sub>3</sub> ceramic composites. **Mater. Lett.** 59(2005)2786–2789.
- LIMA, R. C., LEANDRO, J. C. S., OGASAWARA, T. Síntese e caracterização da hexaferrita de bário tipo m dopada com lantânio e sódio para utilização como absorvedor de microondas. **Cerâmica.** 49, 309 (2003) 44.
- LIU, P. *et al.* Low temperature sintering and microwave dielectric properties of Ca(Li<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3-δ</sub>-CaTiO<sub>3</sub>. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, p. 2417–2421, 2003.
- LIU, X., WANG, J., GAN, L.-M., NG, S.-C., DING, J. An ultrafine barium ferrite powder of high coercivity from water-in-oil microemulsion. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials.** Volume 184, Issue 3 (1998) 344–354.
- LIU, X., WANG, J., GAN, L.-M., NG, S.-C. Improving the magnetic properties of hydrothermally synthesized barium ferrite. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials.** Volume 195, Issue 2 (1999) 452–459.
- LIU, Y., DREW, M.G.B., WANG, J., ZHANG, M., LIU, Y. Efficiency and purity control in the preparation of pure and/or aluminum-doped barium ferrites by hydrothermal methods using ferrous ions as reactants. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials.** Volume 322, Issue 3 (2010) 366–374.
- LONG, S. A., McALLISTER, M. W., SHEN, L. C. The resonant cylindrical dielectric cavity antenna. **IEEE Trans. Antennas Propagat.** AP-31, 1983, pp. 406-412.
- LUK, K.-M., LEUNG, K.-W. (Eds.). **Dielectric Resonator Antennas.** Hertfordshire: Research Studies Press Ltd., 2003.
- LVOVICH, V. F. **Impedance Spectroscopy: Applications to Electrochemical and Dielectric Phenomena.** Wiley, 2012.
- MAHESH KUMAR, M., SRINATH, M. S., KUMAR, G. S., SURYANARAYANA, S. V. Spontaneous magnetic moment in BiFeO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub> solid solutions at low temperatures. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials.** Volume 188, Issues 1–2, (1998) 203–212.
- MAHESH KUMAR, M., PALKAR, V. R., SRINIVAS, K. SURYANARAYANA, S. V. Ferroelectricity in a pure BiFeO<sub>3</sub> ceramic. **Appl. Phys. Lett.** 76, 2000, pp. 2764-2766.
- MAURYA, D., THOTA, H., GARG, A., PANDEY, B., CHAND, P., VERMA, H. C. Magnetic studies of multiferroic Bi<sub>1-x</sub>Sm<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> ceramics synthesized by mechanical activation assisted processes. **J. Phys.: Condens. Matter** 21 (2009) 026007.

MAZUMDER, R., SEN, A. Effect of Pb-doping on dielectric properties of BiFeO<sub>3</sub> ceramics. **Journal of Alloys and Compounds** 475, 2009, pp. 577–580.

McALLISTER, M. W., LONG, S. A. Resonant hemispherical dielectric antenna. **Electron. Lett.**, vol. 20, 1984, pp. 657-659.

McALLISTER, M. W., LONG, S. A., CONWAY, G. L. Rectangular dielectric resonator antenna. **Electron. Lett.**, vol. 19, 1983, pp. 218-219.

MEIKLEJOHN, W. H., BEAN, C. P. New Magnetic Anisotropy. **Phys. Rev.**, 105, 904 (1957).

MESHARAM, M. R., AGRAWAL, N. L., SINHA, B. M. Transmission line modeling (TLM) for evaluation of absorption in ferrite based multilayer microwave absorber. **TENCON 2003. Conference on Convergent Technologies for Asia-Pacific Region**. v. 2, p. 626-630, 15-17 oct., 2003.

MISHRA, R. K., PRADHAM, D. K., CHOUDHARY, R. N. P., BANERJEE, A. Effect of yttrium on improvement of dielectric properties and magnetic switching behavior in BiFeO<sub>3</sub>. **J. Phys.: Condens. Matter** 20, 2008, p. 045218.

MOULSON, A. J., HERBERT, J. M. (Eds.). **Electroceramics: Materials, Properties, Applications**. 2<sup>nd</sup> Ed. Wiley, 2003.

MOLITON, A. **Applied Electromagnetism and Materials**. Springer, 2007.

MUNÉVAR CAGIGAS, J. A. **Síntese e caracterização do sistema BiFeO<sub>3</sub> dopado com terras raras (La, Gd)**. Dissertação (Mestrado em Física). Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, 2009.

NAGANUMA, H. Multifunctional characteristics of B-site substituted BiFeO<sub>3</sub> films. *In*: LALLART, M. (Ed.). **Ferroelectrics: Physical Effects**. InTech, 2011, ISBN: 978-953-307-453-5, doi: 10.5772/17538. Disponível em: <<http://www.intechopen.com/books/ferroelectrics-physical-effects/multifunctional-characteristics-of-b-site-substituted-bifeo3-films>>. Acesso em: 16 fev. 2014.

NAGATA, T., HARASAWA, T., OYANAGI, M., ABE, N., SAITO, S. A recording density study of advanced barium-ferrite particulate tape. **IEEE Trans. Magn.** 42 (2006) 2312.

NAIR, K. M., PRIYA, S., JIA, Q. (Eds.) **Advances and Applications in Electroceramics: Ceramic Transactions**, Vol. 226. Wiley, 2011.

NAGATANI, T., SAITO, S., SATO, M., YAMADA, M. Development of an ultra high resolution scanning electron microscope by means of a field emission source and in-lens system. **Scanning Microscopy**. v.11, 901-909, 1987.

NALWA, K. S., GARG, A., UPADHYAYA, A. Effect of Samarium Doping on the Properties of Solid-State-Synthesized Multiferroic Bismuth Ferrite. **Materials Letters** 62 (2008) 878–881.

NIE, Y., HE, H. H., FENG, Z. K., ZHANG, X. C.; CHENG, X. M. Microwave characterization of (Co, Zn)<sub>2</sub>W barium hexagonal ferrite particles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. v. 303, n. 2, p. 423-427, 2006.

OBRADORS, X., COLLOMB, A., PERNET, M., SAMARAS, D., JOUBERT, J.C. X-Ray Analysis of the Structural and Dynamic Properties of BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> Hexagonal Ferrite at Room Temperature. **Journal of Solid State Chemistry** 56, 171-181 (1985).

OGASAWARA, T., OLIVEIRA, M.A.S. Microstructure and hysteresis curves of the barium hexaferrite from co-precipitation by organic agent. **J. Magn. Magn. Mater.** 217, 147 (2000)

ÖZGÜR, Ü., ALIVOV, Y., MORKOÇ, H. Microwave ferrites, part 1: fundamental properties. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**. September 2009, Volume 20, Issue 9, pp. 789-834.

ÖZGÜR, Ü., ALIVOV, Y., MORKOÇ, H. Microwave ferrites, part 2: passive components and electrical tuning. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**. October 2009, Volume 20, Issue 10, pp. 911-952.

PARDAVI, M. H. Microwave Applications of Soft Ferrites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. v. 215-216, p. 171-183, 2000.

PEREIRA, F. M. M., SOHN, R. S. T. M., RODRIGUES, H. O., PIRES JÚNIOR, G. F. M., THEOPHILO, K. R. B., ROCHA, M. J. S., SILVA, M. A. S., SOMBRA, A. S. B. Experimental and numerical investigation of a magnetic resonator antenna based on the M-type hexaferrite (Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>Fe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>). **Microwave and Optical Technology Letters**. Vol. 52, No. 2 February 2010.

PETOSA, A. **Dielectric Resonator Antenna Handbook**. Norwood: Artech House, 2007.

PIEPER, M., MOREL, A., KOOLS, F., NMR analysis of La+Co doped M-type ferrites. **J. Magn. Magn. Mater.**, 242 (2002) 1408.

PRAMANIK, N. C., FUJII, T., NAKANISHI, M., TAKADA, J. Development of nanograined hexagonal barium ferrite thin films by sol-gel technique. **Materials Letters**. v. 59 (2005) 468– 472.

PRASAD, R., DIXIT, S., VAN NEE, R., OJANPERA, T. (Eds.) **Globalization of Mobile and Wireless Communications: Today and in 2020**. Springer, 2011.

QING, Y., WANCHENG, Z., FA, L., DONGMEI, Z. Optimization of electromagnetic matching of carbonyl iron/BaTiO<sub>3</sub> composites for microwave absorption. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials** 323 (2011) 600–606

QIU, J., ZHANG, Q., GU, M., SHEN, E. H. Effect of Aluminium Substitution on Microwave Absorption Properties of Barium Hexaferrite. **Journal of Applied Physics**. v. 98, n.10, p. 103905-103905-5, 2005.

QIU, J., SHEN, H., GU, M. Microwave absorption of nanosized barium ferrite particles prepared using high-energy ball milling. **Powder Technology** 154 (2005) 116 – 119.

- RABINKIN, L. I., NOVIKOVA, Z. I. **Ferrites**. Minsk, 1960, p. 146.
- RAHAMAN, M. N. **Ceramic Processing and Sintering**. 2<sup>nd</sup> Ed. Marcel Dekker, 2009.
- RICHERSON, D.W. **Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing, and Use in Design**. Taylor & Francis Group, New York, 2006.
- RIETVELD, H. M.. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. **Acta Crystallogr.** 22, 1967, pp. 151.
- \_\_\_\_\_. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **J. Appl. Cryst.** 2, 1969, pp. 65–67.
- ROBERTS, C. M. **Computers and Security** 25, 2006, pp. 18–26.
- RODRIGUES, H. O., SALES, A. J. M., PIRES JUNIOR, G. F. M., ALMEIDA, J. S., SILVA, M. A. S., SOMBRA, A. S. B. Experimental and numerical investigation of dielectric resonator antenna based on the BiFeO<sub>3</sub> ceramic matrix added with Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or PbO. **Journal of Alloys and Compounds** 576 (2013) 324–331.
- SANTOS, M. R. P. **Síntese e estudo das propriedades dielétricas dos compósitos cerâmicos [(Cr<sub>3/8</sub>Fe<sub>5/8</sub>)<sub>2</sub>-CRFO]<sub>x</sub>-[CaTiO<sub>3</sub>-CTO]<sub>1-x</sub> e [BiFeO<sub>3</sub>-BFO]<sub>x</sub>-[CaTiO<sub>3</sub>-CTO]<sub>1-x</sub>**. Tese (Doutorado em Física). Universidade Federal do Ceará, 2009.
- SANTOS, M. R. P., FREIRE, F. N. A., SOHN, R. S. T. M., ALMEIDA, J. S., SANCHO, E. O., COSTA, A. D. S. B., MEDEIROS, A. M. L., SOMBRA, A. S. B. Electrical properties of the electroceramic composite in the microwave frequency range: Pb(Fe<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub> (PFN)–Cr<sub>0.75</sub>Fe<sub>1.25</sub>O<sub>3</sub> (CRFO). **Phys. Scr.** 78, 2008, p. 65704.
- SCHERRER, P. **Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Kl. 2**, 1918, p. 96–100.
- SCHMID, H. Multi-ferroic magnetoelectrics. **Ferroelectrics** 162, 1994, p. 317.
- FIEBIG, M., EREMENKO, V. V., CHUPIS, I. E. (Eds.) **Magnetoelectric Interaction Phenomena in Crystals**. Springer, 2004.
- SEBASTIAN, M. T. **Dielectric Materials for Wireless Communication**. Elsevier, 2008.
- SEBASTIAN, M. T., JAWAHAR, I. N., MOHANAN, P. A novel method of tuning the properties of microwave dielectric resonators. **Mater. Sci. Eng. B** 97(2003) 258–264.
- SEKI, S. **Magnetoelectric Response in Low-Dimensional Frustrated Spin Systems**. Springer, 2012.
- SILVA, C. C., VALENTE, M. A., GRAÇA, M. P. F., SOMBRA, A. S. B. **Journal of Non-Crystalline Solids** 351, 2005, pp. 2945–2950.

- SILVA, M. A. S., FERNANDES, T. S. M., SOMBRA, A. S. B. An alternative method for the measurement of the microwave temperature coefficient of resonant frequency ( $\tau_f$ ). **Journal of Applied Physics** 112, 074106 (2012).
- SOSNOWSKA, I., PETERLIN-NEUMAIER, T., STEICHELE, E. Spiral magnetic ordering in bismuth ferrite. **J. Phys. C: Solid State Phys.** 15, 1982, p. 4835.
- SPALDIN, N. A., FIEBIG, M. The Renaissance of Magnetoelectric Multiferroics . **Science**, Vol. 309, 205, pp. 391-392.
- STUTZMAN, W. L., THIELE, G.A. **Antenna Theory and Design**. 3<sup>rd</sup>. Ed. Wiley, 2013.
- SUDAKAR, C., SUBBANNA, G. N., KUTTY, T. R. N. Nanoparticles of Barium Hexaferrite by Gel to Crystallite Conversion and their Magnetic Properties. **J Electroceram** 6 (2001) 123.
- TING, T.-H., WU, K.-H. Synthesis, characterization of polyaniline/BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> composites with microwave-absorbing properties. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials** 322 (2010) 2160–2166.
- UMEMURA, R., OGAWA, H., YOKOI, A., OHSATO, H., KAN, A. Low-temperature sintering-microwave dielectric property relations in Ba<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ceramic. **Journal of Alloys and Compounds** 424 (2006) 388-393.
- VALENZUELA, R. **Magnetic ceramics**. New York: Cambridge University Press, 1994.
- VARADAN, V. K., JOSE, K. A., VARADAN, V. V. **Smart Materials and Structures**, v.8, 1999, (2), p. 238–242.
- VASCONCELOS, C. F. L. Antenas de Microfita com Patch em Anel e Múltiplas Camadas Dielétricas Anisotrópicas Uniaxiais. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia Elétrica). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2006.
- VIDAL, E. E., TAYLOR, P. R. Thermal Plasma Synthesis of BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> (BaM) Films. **Plasma Chemistry and Plasma Processing**, Vol. 23, No. 4, December 2003.
- VOLAKIS, J. L. **Antenna Engineering Handbook**. 4<sup>th</sup> Ed. McGraw-Hill, 2007.
- WANG, D. H., GOH, W. C., NING, M., ONG, C. K. Effect of Ba doping on magnetic, ferroelectric, and magnetoelectric properties in multiferroic BiFeO<sub>3</sub> at room temperature. **Appl. Phys. Lett.** 88, 2006, p. 212907.
- WANG, J., NEATON, J. B., ZHENG, H., NAGARAJAN, V., OGALE, S. B., LIU, B., VIEHLAND, D., VAITHYANATHAN, V., SCHLOM, D. G., WAGHMARE, U. V., SPALDIN, N. A., RABE, K. M., WUTTIG, M., RAMESH, R. Epitaxial BiFeO<sub>3</sub> Multiferroic Thin Film Heterostructures. **Science** 299 (2003) 1719.
- WANG, L.Y., WANG, D.H., HUANG, H.B., HAN, Z.D., CAO, Q.Q., GU, B.X., DU, Y.W. The magnetic properties of polycrystalline Bi<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> ceramics. **Journal of Alloys and Compounds** 469 (2009) 1.

WANG, Y. P., ZHOU, L., ZHANG, M. F., CHEN, X. Y., LIU, J.-M., LIU, Z. G. Room-temperature saturated ferroelectric polarization in BiFeO<sub>3</sub> ceramics synthesized by rapid liquid phase sintering. **Applied Physics Letters** 84, n.10, 2004, p. 1731-1733.

WANG, Z.-H., DING, Y., TU, C.-S., LIN, T.-C., YAO, Y. D., WU, K. T. Multiferroic Properties of BiFeO<sub>3</sub> Ceramic and Thin Film and BiFeO<sub>3</sub>/Co/BiFeO<sub>3</sub> Multilayer Structure. **IEEE Transactions on Magnetics**, Vol. 45, N. 10, 2009.

YANG, C. C., GUNG, Y. J., HUNG, W. C., TING, T. H., WU, K. H. Infrared and microwave absorbing properties of BaTiO<sub>3</sub>/polyaniline and BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>/polyaniline composites. **Composites Science and Technology** 70 (2010) 466–471.

YANG, C. C., GUNG, Y. J., SHIH, C. C., HUNG, W. C., WU, K. H. Synthesis, infrared and microwave absorbing properties of (BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>+ BaTiO<sub>3</sub>)/polyaniline composite. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials** 323 (2011) 933–938.

YANG, H., KE, Q., SI, H., CHEN, J. 0.7BiFeO<sub>3</sub>-0.3BaTiO<sub>3</sub>-Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> composites with simultaneously improved electrical and magnetic properties. **Journal of Applied Physics** 111, 024104 (2012).

YOUNG, R. (Ed.). **The Rietveld Method**. Oxford University Press/IUCr, 1995.

YOUNG, R. A, SAKTHIVEL, A., MOSS, T. S., PAIVA-SANTOS, C. O. DBWS-9411 - an upgrade of the DBWS\*. \* programs for Rietveld refinement with PC and mainframe computers. **J. Appl. Cryst.** 28, 1995, pp. 366-367.

YUAN, G. L., OR, S.W., WANG, Y.P., LIU, Z. G., LIU, J. M. Preparation and multi-properties of insulated single-phase BiFeO<sub>3</sub> ceramics. **Solid State Communications** 138, 2006, pp. 76–81.

ZHAI, J., LI, J.F., VIEHLAND, D., BICHURIN, M. Large magnetoelectric susceptibility: The fundamental property of piezoelectric and magnetostrictive laminated composites. **J. Appl. Phys.** 101, 014102-1-4 (2007).

ZHANG, Q.-L., YANG, H., SUN, H.-P. A new microwave ceramic with low-permittivity for LTCC applications. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, p. 605-609, 2008.

ZHAO, F., YUE, Z., PEI, J., ZHUANG, H., GUI, Z., LI, L. Improvement on the temperature coefficient of resonant frequency of hexagonal perovskites through intergrowth structures. **Applied Physics Letters** 89, 202901 (2006).

ZHAO, L., LV, X., WEI, Y., MA, C., ZHAO, L. Hydrothermal synthesis of pure BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> hexaferrite nanoplatelets under high alkaline system. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials** 332 (2013) 44–47.

## APÊNDICE – PRODUÇÃO CIENTÍFICA

Como resultado da produção científica do período 2010-2014, foram publicados 3 (três) artigos internacionais, além de 2 (dois) artigos que serão submetidos em revistas internacionais (em processo de elaboração), 6 (seis) artigos internacionais em coautoria, e foram realizadas 7 (sete) apresentações em eventos nacionais.

### Artigos publicados em revistas internacionais

Os artigos a seguir foram publicados em revistas internacionais:

- a) RODRIGUES, H.O., PIRES JUNIOR, G.F.M., ALMEIDA, J.S., SANCHO, E.O., FERREIRA, A.C., SILVA, M.A.S., SOMBRA, A.S.B. Study of the structural, dielectric and magnetic properties of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  and  $\text{PbO}$  addition on  $\text{BiFeO}_3$  ceramic matrix. **Journal of Physics and Chemistry of Solids** 71 (2010) 1329–1336.
- b) RODRIGUES, H.O., PIRES JUNIOR, G.F.M., SALES, A.J.M., SILVA, P.M.O., COSTA, B.F.O., ALCANTARA, JUNIOR, MOREIRA, S.G.C., SOMBRA, A.S.B.  $\text{BiFeO}_3$  ceramic matrix with  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  or  $\text{PbO}$  added: Mössbauer, Raman and dielectric spectroscopy studies. **Physica B** 406 (2011) 2532–2539.
- c) RODRIGUES, H.O., SALES, A.J.M., PIRES JUNIOR, G.F.M., ALMEIDA, J.S., SILVA, M.A.S., SOMBRA, A.S.B. Experimental and numerical investigation of dielectric resonator antenna based on the  $\text{BiFeO}_3$  ceramic matrix added with  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  or  $\text{PbO}$ . **Journal of Alloys and Compounds** 576 (2013) 324–331.

### Artigos a serem submetidos em revistas internacionais

Os artigos a seguir serão submetidos em revistas internacionais e estão em processo de elaboração:

- a) RODRIGUES, H.O., SOMBRA, A.S.B. Complex Impedance Spectroscopy of the  $(\text{BiFeO}_3)_{1-x}(\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19})_{1-x}$  Ceramic Composite (em processo de elaboração/submissão);

- b) RODRIGUES, H.O., SOMBRA, A.S.B. Experimental and numerical investigation of ceramic resonator antenna based on the  $(\text{BiFeO}_3)_{1-x}(\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19})_{1-x}$  Composite (em processo de elaboração/submissão).

### Artigos publicados em revistas internacionais (coautorias)

Os artigos a seguir foram publicados, em coautoria, em revistas internacionais:

- a) PEREIRA, F.M.M., SOHN, R.S.T.M., RODRIGUES, H.O., PIRES JUNIOR, G.F.M., THEOPHILO, K.R.B., ROCHA, M.J.S., SILVA, M.A.S., SOMBRA, A.S.B. Experimental and Numerical Investigation of a Magnetic Resonator Antenna Based on the M-Type Hexaferrite  $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19})$ . **Microwave and Optical Technology Letters** Vol. 52, No. 2 February 2010.
- b) PIRES JUNIOR, G.F.M., RODRIGUES, H.O., ALMEIDA, J.S., SANCHO, E.O., GÓES, J.C., COSTA, M.M., DENARDIN, J.C., SOMBRA, A.S.B. Study of the dielectric and magnetic properties of  $\text{Co}_2\text{Y}$ , Y-type hexaferrite  $(\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22})$  added with  $\text{PbO}$  and  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  in the RF frequency range. **Journal of Alloys and Compounds** 493 (2010) 326–334.
- c) ALMEIDA, J.S., FERNANDES, T.S.M., SALES, A.J.M., SILVA, M.A.S., PIRES JUNIOR, G.F.M., RODRIGUES, H.O., SOMBRA, A.S.B. Study of the structural and dielectric properties of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  and  $\text{PbO}$  addition on  $\text{BiNbO}_4$  ceramic matrix for RF applications. **J Mater Sci: Mater Electron** (2011) 22:978–987.
- d) SALES, A.J.M., OLIVEIRA, P.W.S., ALMEIDA, J.S., COSTA, M.M., RODRIGUES, H.O., SOMBRA, A.S.B. Copper Concentration Effect in the Dielectric Properties of  $\text{BiNbO}_4$  for RF Applications. **Journal of Alloys and Compounds** 542 (2012) 264–270.
- e) SANCHO, E.O., SILVA, P.M.O., PIRES JUNIOR, G.F.M., RODRIGUES, H.O., FREITAS, D.B., SOMBRA, A.S.B. High dielectric permittivity of  $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  (SBN) added  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  and  $\text{La}_2\text{O}_3$ . **Journal of Electroceramics**. Volume 30, Issue 3 (2013), pp. 119-128.

### Trabalhos apresentados em eventos nacionais

Os seguintes trabalhos foram produzidos e apresentados ao longo do trabalho de pesquisa realizado:

- a) SALES, A.J.M.; PIRES JUNIOR, G.F.M.; ALMEIDA, J.S.; SOUSA, D. G.; **RODRIGUES, H.O.** ; OLIVEIRA, P.W.S.; SALES, J. C. ; SOMBRA, A.S.B. Estudo estrutural e dielétrico da matriz cerâmica  $\text{SrTiO}_3$  dopada com 0,3% de  $\text{V}_2\text{O}_5$ . *In: 58º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2014, Bento Gonçalves (RS). Anais do 58º Congresso Brasileiro de Cerâmica. São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 2014.*
- b) SALES, A.J.M.; PIRES JUNIOR, G. F. M.; **RODRIGUES, H.O.**; SOUSA, D. G.; SALES, J. C.; SOMBRA, A.S.B. Síntese e caracterização da cerâmica BNO ( $\text{BiNbO}_4$ ) com adição de 3% em peso de  $\text{ZnO}$ . *In: 56º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2012, Curitiba, PR. Anais do 56º Congresso Brasileiro de Cerâmica. São Paulo, SP: Associação Brasileira de Cerâmica, 2012.*
- c) PIRES JUNIOR, G. F. M.; SALES, A.J.M.; **RODRIGUES, H.O.**; SALES, J. C.; SOMBRA, A.S.B. Caracterização dielétrica e magnética da eletrocerâmica  $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$  dopada com  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  para aplicações em componentes eletrônicos. *In: 56º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2012, Curitiba, PR. Anais do 56º Congresso Brasileiro de Cerâmica. São Paulo, SP: Associação Brasileira de Cerâmica, 2012.*
- d) SALES, A. J. M.; SALES, J. C.; PIRES JUNIOR, G. F. M.; **RODRIGUES, H.O.**; SOMBRA, A. S. B. Estudo e caracterização da cerâmica BNO ( $\text{BiNbO}_4$ ) adicionada com 3% de  $\text{CuO}$ . *In: 55º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2011, Porto de Galinhas, PE. Anais do 55º Congresso Brasileiro de Cerâmica. São Paulo, SP: Associação Brasileira de Cerâmica, 2011.*
- e) SANCHO, E. O.; PIRES JUNIOR, G. F. M.; **RODRIGUES, H.O.** ; SALES, J. C.; SOMBRA, A. S. B. Produção da cerâmica ferroelétrica  $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  (SBN) por moagem de alta energia e sua caracterização. *In: 55º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2011, Porto de Galinhas, PE. Anais do 55º Congresso Brasileiro de Cerâmica. São Paulo, SP: Associação Brasileira de Cerâmica, 2011.*
- f) **RODRIGUES, H.O.**; PIRES JUNIOR, G. F. M.; SALES, J. C.; SANCHO, E. O.; FERREIRA, A.C. ; SOMBRA, A. S. B. Eletrocerâmica Multiferróica:

Produção e Caracterização por Difração de Raios-X da matriz BiFeO<sub>3</sub>. *In*: VI Congresso Nacional de Engenharia Mecânica, 2010, Campina Grande. Anais do VI Congresso Nacional de Engenharia Mecânica, 2010.

- g) PIRES JUNIOR, G. F. M.; **RODRIGUES, H.O.**; SALES, J. C.; FERREIRA, A.C.; SANCHO, E. O.; SOMBRA, A. S. B. Análise dielétrica e magnética da eletrocerâmica Ba<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>Fe<sub>12</sub>O<sub>22</sub> adicionada com PbO para aplicações em componentes eletrônicos. *In*: VI Congresso Nacional de Engenharia Mecânica, 2010, Campina Grande. Anais do VI Congresso Nacional de Engenharia Mecânica, 2010.