



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

GUILHERME FRANCISCO DE MORAIS PIRES JÚNIOR

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, DIELÉTRICAS E MAGNÉTICAS
DO COMPÓSITO CERÂMICO $(\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22})_x(\text{CaTiO}_3)_{1-x}$ E SUA APLICAÇÃO EM
DISPOSITIVOS DE RADIOFREQUÊNCIA E MICRO-ONDAS**

FORTALEZA

2014

GUILHERME FRANCISCO DE MORAIS PIRES JÚNIOR

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, DIELÉTRICAS E MAGNÉTICAS
DO COMPÓSITO CERÂMICO $(\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22})_x(\text{CaTiO}_3)_{1-x}$ E SUA APLICAÇÃO EM
DISPOSITIVOS DE RADIOFREQUÊNCIA E MICRO-ONDAS**

**Tese submetida à Coordenação do Curso
de Pós-Graduação em Engenharia de
Teleinformática da Universidade Federal
do Ceará, como requisito parcial para
obtenção do grau de Doutor em
Engenharia de Teleinformática.**

**Área de concentração: Eletromagnetismo
Aplicado.**

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

FORTALEZA

2014

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

-
- P745e Pires Júnior, Guilherme Francisco de Morais.
Estudo das propriedades estruturais, dielétricas e magnéticas do composto cerâmico
(Ba₂Co₂Fe₁₂O₂₂)_x(CaTiO₃)_{1-x} e sua aplicação em dispositivos de radiofrequência e microondas /
Guilherme Francisco de Morais Pires Júnior. – 2014.
157 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. Raios X - Difração. 3. Cerâmicas magnéticas. I. Título.

GUILHERME FRANCISCO DE MORAIS PIRES JÚNIOR

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, DIELÉTRICAS E MAGNÉTICAS DO
COMPÓSITO CERÂMICO $(\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22})_x(\text{CaTiO}_3)_{1-x}$ E SUA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS DE
RADIOFREQUÊNCIA E MICRO-ONDAS**

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

Área de Concentração: Eletromagnetismo Aplicado.

Aprovada em 17/11/2014.

BANCA EXAMINADORA




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




Prof. Dr. João Batista Rosa Silva (PPGETI/UFC)
Universidade Federal do Ceará - UFC



Prof. Dr. George André Pereira Thé
Universidade Federal do Ceará - UFC



Prof. Dr. Aldário Chrestani Bordonalli
Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP



Prof. Dr. Fernando Lus de Araujo Machado
Universidade Federal de Pernambuco - UFPE

Dedico este trabalho a Deus,
a minha esposa Tatiana pelo amor e pelas palavras nos momentos difíceis,
a minha mãe Joana pelo exemplo de vida, força e fé,
a meu pai Guilherme,
as minhas irmãs Andressa e Wanessa que são a fonte da minha inspiração,
Esta conquista é de vocês.

AGRADECIMENTOS

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

Ao Dr. Júlio César Góes, pela ajuda na obtenção e análise das micrografias deste trabalho, e por sua amizade.

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

Ao Dr. Mauro Miguel Costa do Departamento de Física da Universidade Federal do Mato Grosso, por sua amizade, contribuição e esclarecimentos nos resultados obtidos da Espectroscopia de Impedância.

Ao Dr. J. C. Denardin do Departamento de Física da Universidade de Santiago, no Chile, pela realização das medições de histerese magnética.

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

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

A minha família, amigos e demais pessoas que, de forma indireta ou direta, contribuíram para concretização desse trabalho.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa concedida nos anos cursados de Doutorado vinculados ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Teleinformática pela UFC.

“Tudo posso naquele que me fortalece”.

(Fp. 4:13)

RESUMO

As cerâmicas atualmente oferecem significantes vantagens por apresentarem baixo custo de produção para dispositivos eletrônicos que operam em radiofrequência (RF) e micro-ondas, além de serem materiais de baixo peso, estáveis com a temperatura e extremamente passíveis de miniaturização (compactação). As cerâmicas magnéticas possuem também menores perdas dielétricas e são preferidas em muitas das aplicações tecnológicas atuais. Este trabalho foi dividido em duas etapas. A primeira consistiu em obter as matrizes cerâmicas $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ e CaTiO_3 através da síntese de estado sólido com moagem mecânica de alta energia e a segunda consistiu em estudar as propriedades estruturais, dielétricas e magnéticas de um série de compósitos cerâmicos formado por essas matrizes. A difração de raios-X (DRX) foi essencial na caracterização estrutural dos compósitos desejados. A morfologia das amostras foi estudada pela microscopia eletrônica de varredura (MEV). Experimentos foram realizados para avaliar o desempenho dielétrico e magnético na faixa de radiofrequência (RF) e micro-ondas para posterior análise de uma aplicação tecnológica cabível. Os experimentos realizados indicaram que é possível obter compósitos cerâmicos com altos valores de permissividade dielétrica e baixas perdas dielétricas, resultando em compactação e eficiência para dispositivos a serem projetados. Os compósitos avaliados nesse trabalho comportaram-se adequadamente como antenas ressoadoras dielétricas em micro-ondas, tornando-os importantes no desenvolvimento de antenas de banda larga de quarta geração (4G) para telefones celulares, ou aplicação em dispositivos de antenas omnidirecionais de baixo ganho e outros produtos para redes sem fio.

Palavras chaves: cerâmica magnética; difração de raios-X; síntese de estado sólido.

ABSTRACT

Ceramic materials offer significant advantages in relation to others since present low production cost for electronic devices that operate of radio (RF) and microwave frequency, as well as being low weight materials, stable with temperature and extremely amenable to miniaturization (compaction). The magnetic ceramics also have low dielectric loss and are preferred in many of today's technological applications. This work was divided into two parts. The first one consisted in the process to obtain $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ and CaTiO_3 ceramic matrices by solid-state synthesis with high energy mechanical milling. The other part second consisted in the study of the structural, dielectric and magnetic properties of a series of ceramic composites formed by these matrices. The X-ray diffraction (XRD) was essential for the structural characterization of the desired composite. The morphology of the samples was observed by Scanning Electron Microscopy (SEM). Experiments were conducted to evaluate dielectric and magnetic performances in radio frequency (RF) and microwave ranges for further analysis of appropriate technological application. The experiments indicated that it is possible to obtain ceramic composites with high values of dielectric permittivity and low dielectric losses, in resulting in scalability and efficiency for devices designed to operate in those frequencies. The composites designed in this work are suitable for applications as dielectric resonator antennas for microwave, making them applicable to the development of broadband antennas for fourth generation (4G) mobile phones and application in low gain omnidirectional antennas devices and other products for wireless networks.

Keywords: magnetic meramic; X-ray diffraction; solid-state synthesis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura cristalina da hexaferrita $Ba_2Co_2Fe_{12}O_{22}$ (* indica uma rotação de 180° em torno do eixo c).....	24
Figura 2 - Secção transversal da hexaferrita ($Ba_2Co_2Fe_{12}O_{22}$) com o eixo c orientado verticalmente. As setas indicam a orientação dos spins, as quais são todas perpendiculares ao eixo c. (X indica o centro de simetria).....	25
Figura 3 - Estrutura $CaTiO_3$	26
Figura 4 - Resposta de um capacitor de placas paralelas com área unitária e seu circuito equivalente sobre um campo elétrico alternado.....	38
Figura 5 - Diagrama vetorial da permeabilidade relativa complexa.	40
Figura 6 - Ciclo de histerese para um material magnético.	41
Figura 7 - Processo de magnetização nas regiões I, II, III e IV da curva para um material magnético.	42
Figura 8 - Ciclos de histerese ilustrando a distinção entre materiais magnéticos “duro” e “mole”.	43
Figura 9 - Permissividade real em função da frequência associada ao modelo Debye.	46
Figura 10 - Permissividade imaginária em função da frequência associada ao modelo Debye.	47
Figura 11 - Semicírculo no plano de ϵ'' versus ϵ' ; onde $\epsilon_\infty / \epsilon_0 = 2$, $\epsilon_s / \epsilon_0 = 10$ e $\tau = 10^{-3}$ s associado ao modelo Debye.	48
Figura 12 - Permissividade real em função da frequência associada ao modelo Cole-Cole.	49
Figura 13 - Permissividade imaginária em função da frequência associada ao modelo Cole-Cole.	49
Figura 14 - Semicírculo no plano de ϵ'' versus ϵ' ; onde $\epsilon_\infty / \epsilon_0 = 2$, $\epsilon_s / \epsilon_0 = 10$ e $\tau = 10^{-3}$ s associado ao modelo Cole-Cole.	50
Figura 15 - Permissividade real em função da frequência associada ao modelo Cole-Davidson.	51
Figura 16 - Permissividade imaginária em função da frequência associada ao modelo Cole-Davidson.	51
Figura 17 - Semicírculo no plano de ϵ'' versus ϵ' ; onde $\epsilon_\infty / \epsilon_0 = 2$, $\epsilon_s / \epsilon_0 = 10$ e $\tau = 10^{-3}$ s associado ao modelo Cole-Davidson.....	52
Figura 18 - Permissividade real em função da frequência associada ao modelo Havriliak-Negami. ...	53
Figura 19 - Permissividade imaginária em função da frequência associada ao modelo Havriliak-Negami.	54
Figura 20 - Semicírculo no plano de ϵ'' versus ϵ' ; onde $\epsilon_\infty / \epsilon_0 = 2$, $\epsilon_s / \epsilon_0 = 10$ e $\tau = 10^{-3}$ s associado ao modelo Havriliak-Negami.	54
Figura 21 - Modelos de circuito para (a) uma representação por arcos de permissividade, Z-ARC no plano complexo e (b) uma representação por arcos de impedância, Z-ARC no plano complexo.....	55
Figura 22 - Circuito equivalente Thévenin do gerador, da linha de transmissão e da antena no modo de transmissão.....	56
Figura 23 - Circuito equivalente Thévenin da antena transmissora.	57
Figura 24 - Circuito equivalente Norton da antena transmissora.	59
Figura 25 - Antena operando no modo de recepção.....	59
Figura 26 - Circuito equivalente Thévenin no modo de recepção.....	60
Figura 27 - Circuito equivalente Norton, modo de recepção.	61
Figura 28 - Larguras de feixe e lóbulos de um diagrama de radiação.....	65
Figura 29 - Gráfico bidimensional de um diagrama de radiação.	65
Figura 30 - Carta de Smith.	68
Figura 31 - Diferentes formas geométricas para as DRAs: cilíndrica, semi-esférica, retangular, esférica e as de baixo perfil: disco circular e triangular.	71

Figura 32 - DRA cilíndrico com plano de terra em $z = 0$	73
Figura 33 - Fluxograma do procedimento experimental.	75
Figura 34 - (a) Estação de moagem e suporte do moinho para os recipientes, (b) movimentos experimentados pelo recipiente durante a moagem mecânica.	77
Figura 35 - (a) Configuração da antena sobre o plano terra; (b) Vista de perfil; (c) Detalhe ampliado do gap de ar.	83
Figura 36 - Exemplo dos elementos finitos distribuídos na DRA e no plano de terra.	84
Figura 37 - (a) Difratoograma padrão e (b) o obtido através da moagem mecânica por 1h (CuK_α , $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$).	87
Figura 38 - Padrões de Difração do refinamento de Rietveld para $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ (CuK_α , $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$).	88
Figura 39 - (a) Difratoograma padrão e (b) o obtido através da moagem mecânica por 2h (CuK_α , $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$).	90
Figura 40 - Padrões de Difração do refinamento de Rietveld para CaTiO_3 (CuK_α , $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$).	91
Figura 41 - Padrões de difração de raios-X à temperatura ambiente das amostras: (a) padrão de referência CTO 100 – ICSD – 82487 ; (b) CTO 100; (c) YCT 10; (d) YCT 15; (e) YCT 20 ; (f) YCT 25; (g) padrão de referência Y 100 – ICSD – 74487 e (h) Y 100.	93
Figura 42 - Micrografia da amostra Y 100 com um fator de ampliação 1000X.	94
Figura 43 - Micrografia da amostra CTO 100 com um fator de ampliação 1000X.	94
Figura 44 - Micrografia da amostra YCT 10 com um fator de ampliação 1000X.	95
Figura 45 - Micrografia da amostra YCT 15 com um fator de ampliação 1000X.	96
Figura 46 - Micrografia da amostra YCT 20 com um fator de ampliação 1000X.	96
Figura 47 - Micrografia da amostra YCT 25 com um fator de ampliação 1000X.	97
Figura 48 - Curvas de histerese magnética para as amostras: Y 100; YCT 10; YCT 15; YCT 20 e YCT 25.....	98
Figura 49 - Variação da permissividade dielétrica em função da frequência e da temperatura para as amostras a) CTO 100, b) YCT 10, c) YCT 15, d) YCT 20, e) YCT 25 e f) Y 100.....	101
Figura 50 - Variação da permissividade dielétrica em função da temperatura em 100 Hz, 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz, 1 MHz para as amostras a) CTO 100, b) YCT 10, c) YCT 15, d) YCT 20, e) YCT 25 e f) Y 100.	105
Figura 51 - Variação da tangente de perda dielétrica em função da frequência e da temperatura para as amostras a) CTO 100, b) YCT 10, c) YCT 15, d) YCT 20, e) YCT 25 e f) Y 100.....	106
Figura 52 - Variação da tangente de perda dielétrica em função da temperatura em 100 Hz, 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz, 1 MHz para as amostras a) CTO 100, b) YCT 10, c) YCT 15, d) YCT 20, e) YCT 25 e f) Y 100.	107
Figura 53 - Variação da condutividade ac em função da frequência e da temperatura para as amostras a) CTO 100, b) YCT 10, c) YCT 15, d) YCT 20, e) YCT 25 e f) Y 100.....	109
Figura 54 - Variação da parte real da impedância em função da frequência e da temperatura para as amostras a) CTO 100, b) YCT 10, c) YCT 15, d) YCT 20, e) YCT 25 e f) Y 100.....	111
Figura 55 - Variação da parte imaginária da impedância em função da frequência e da temperatura para as amostras a) CTO 100, b) YCT 10, c) YCT 15, d) YCT 20, e) YCT 25 e f) Y 100.	112
Figura 56 - Variação de Z'' vs. Z' para diferentes temperaturas para a amostra CTO 100.....	116
Figura 57 - Variação de Z'' vs. Z' para diferentes temperaturas para a amostra YCT 10.....	116
Figura 58 - Variação de Z'' vs. Z' para diferentes temperaturas para a amostra YCT 15.....	117
Figura 59 - Variação de Z'' vs. Z' para diferentes temperaturas para a amostra YCT 20.....	117
Figura 60 - Variação de Z'' vs. Z' para diferentes temperaturas para a amostra YCT 25.....	118
Figura 61 - Variação de Z'' vs. Z' para diferentes temperaturas para a amostra Y 100.....	118

Figura 62 - Variação do módulo dielétrico real em função da frequência e da temperatura para as amostras a) CTO 100, b) YCT 10, c) YCT 15, d) YCT 20, e) YCT 25 e f) Y 100.....	122
Figura 63 - Variação do módulo dielétrico imaginário em função da frequência e da temperatura para as amostras a) CTO 100, b) YCT 10, c) YCT 15, d) YCT 20, e) YCT 25 e f) Y 100.	123
Figura 64 - Variação de f_{\max} vs. $10^3/T$ e σ_{dc} vs. $10^3/T$ para as amostras a) CTO 100, b) YCT 10, c) YCT 15, d) YCT 20, e) YCT 25 e f) Y 100.	124
Figura 65 - Perda de retorno (experimental e simulada) para as amostras a) CTO 100, b) YCT 10, c) YCT 15, d) YCT 20, e) YCT 25 e f) Y 100.	126
Figura 66 - Impedância de entrada (experimental e simulada) para a amostra CTO 100.	130
Figura 67 - Impedância de entrada (experimental e simulada) para a amostra YCT 10.	130
Figura 68 - Impedância de entrada (experimental e simulada) para a amostra YCT 15.	131
Figura 69 - Impedância de entrada (experimental e simulada) para a amostra YCT 20.	131
Figura 70 - Impedância de entrada (experimental e simulada) para a amostra YCT 25.	132
Figura 71 - Impedância de entrada (experimental e simulada) para a amostra Y 100.	132
Figura 72 - carta de Smith (experimental e simulada) para as amostras a) CTO 100, b) YCT 10, c) YCT 15, d) YCT 20, e) YCT 25 e f) Y 100.	134
Figura 73 - Perfil de irradiação simulado para a amostra CTO 100.....	137
Figura 74 - Perfil de irradiação simulado para a amostra YCT 10.....	137
Figura 75 - Perfil de irradiação simulado para a amostra YCT 15.....	138
Figura 76 - Perfil de irradiação simulado para a amostra YCT 20.....	138
Figura 77 - Perfil de irradiação simulado para a amostra YCT 25.....	139
Figura 78 - Perfil de irradiação simulado para a amostra Y 100.....	139
Figura 79 - Diagrama do ganho total simulado para as amostras a) CTO 100, b) YCT 10, c) YCT 15, d) YCT 20, e) YCT 25 e f) Y 100.	140
Figura 80 - Diagrama da diretividade simulado para as amostras a) CTO 100, b) YCT 10, c) YCT 15, d) YCT 20, e) YCT 25 e f) Y 100.	141
Figura 81 - Coeficiente de temperatura da frequência de ressonância (τ_f) para a amostra CTO 100..	142
Figura 82 - Coeficiente de temperatura da frequência de ressonância (τ_f) para a amostra Y 100.....	142
Figura 83 - Coeficiente de temperatura da frequência de ressonância (τ_f) para a amostra YCT 10....	143
Figura 84 - Coeficiente de temperatura da frequência de ressonância (τ_f) para a amostra YCT 15....	143
Figura 85 - Coeficiente de temperatura da frequência de ressonância (τ_f) para a amostra YCT 20....	144
Figura 86 - Coeficiente de temperatura da frequência de ressonância (τ_f) para a amostra YCT 25....	144

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Sequência de parâmetros no refinamento das amostras.....	79
Tabela 2 - Sumário descritivo das amostras preparadas.....	81
Tabela 3 - Parâmetros refinados para a hexaferrita ($\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$) modelo usando dados de Difração de Elétrons ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1,5405 \text{ \AA}$) *.....	89
Tabela 4 - Parâmetros refinados para (CaTiO_3) modelo usando dados de Difração de Raios-X ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1,5405 \text{ \AA}$) *.....	92
Tabela 5 - Valores obtidos para análise magnética.....	98
Tabela 6 - Permissividade dielétrica (ϵ') e tangente de perdas dielétrica ($\tan\delta_e$) em radiofrequência para as amostras sinterizadas a 1250°C por 4h à temperatura ambiente.....	100
Tabela 7 - Valores de permissividade dielétrica e tangente de perdas dielétricas em função da temperatura em 1 kHz.....	102
Tabela 8 - Valores de Z' e σ_{dc} em função da temperatura em 1 Hz.....	113
Tabela 9 - Energias de ativação.....	121
Tabela 10 - Parâmetros utilizados na simulação com o HFSS.....	125
Tabela 11 - Frequência de ressonância ($f_{\text{HEM}_{11\delta}}$), perda de retorno (S_{11}), resistência do pico de ressonância, resistência na frequência de ressonância e largura de banda (BW) experimentais (EXP.) e simulados (SIM.) das DRAs.....	128
Tabela 12 - Características da linha de transmissão obtidas através da simulação.....	129
Tabela 13 - Parâmetros de radiação gerados pelo HFSS.....	135
Tabela 14 - Valores obtidos para o τ_f	136

LISTA DE SÍMBOLOS

ϵ_0	Permissividade dielétrica do vácuo
ϵ_∞	Permissividade elétrica em altíssimas frequências
τ, τ_0	Tempos de relaxação dielétrica
ϵ_r'	Componente real da permissividade dielétrica relativa
ϵ_r''	Componente imaginária da permissividade dielétrica relativa
δ	Ângulo de perdas dielétricas
$\tan\delta_e$	Tangente de perdas dielétricas
M'	Componente real do módulo dielétrico
M''	Componente imaginária do módulo dielétrico
σ_0	Condutividade do cobre: $5,8 \cdot 10^7 S / m$
σ_{ac}	Condutividade AC
σ_{dc}	Condutividade DC
Z'	Componente real da impedância
Z''	Componente imaginária da impedância
C_0	Capacitância no vácuo ou em regime de baixa frequência
C_∞	Capacitâncias em regime de alta frequência
R_0, R_∞	Resistências em regime de baixa e alta frequência, respectivamente
Y_R	Admitância real
Z_R	Componente imaginária da impedância
Z_X	Componente real da impedância
λ	Comprimento de onda
ω	Frequência angular
μ_0	Permeabilidade dielétrica do vácuo

μ_r'	Componente real da permeabilidade relativa
μ_r''	Componente imaginária da permeabilidade relativa
$\tan\delta_m$	Tangente de perdas magnéticas
χ_m	Susceptibilidade magnética
B	Indução magnética
M	Magnetização
H_c	Força coersiva
$M(H_{MAX})$	Magnetização para o valor de campo máximo
M_r	Magnetização remanescente
k	Constante de Boltzmann
c	Velocidade da luz no vácuo
E_z, E_θ, E_ϕ	Campo elétrico nas cordenadas z , θ e ϕ
H_ϕ, H_ρ	Campo magnético nas cordenadas ϕ e ρ
k_0	Número de onda normalizado
k	Fator de acoplamento de uma antena DRA
a	Raio da DRA
D	Diâmetro da DRA cilíndrica
h	Altura da DRA
Q_L	Fator de qualidade carregado da DRA
Q_{rad}	Fator de qualidade descarregado da DRA irradiando
f_{mp}	Frequência de ressonância do modo nmp
f_0	Frequência de ressonância
λ_0	Comprimento de onda no espaço livre
η_0	Impedância da onda no espaço livre
Z_a, Z_d	Impedância da onda no ar e no dielétrico, respectivamente
β	Constante de propagação de uma onda

α	Constante de atenuação de uma onda
D	Diretividade de uma antena
e_{cd}	Eficiência de condução e dielétrica de uma antena
e_0	Eficiência total de uma antena
G	Ganho de uma antena
Γ	Coefficiente de reflexão
τ_f	Coefficiente de temperatura na frequência de ressonância
τ_ε	Coefficiente de temperatura da permissividade
R_s	Resistência de superfície
β_{exp}	Largura experimental
β_{inst}	Largura instrumental
β	Largura total de pico à meia altura (<i>full width at half maximum</i>)
S_{11}	Perda de retorno
$\psi_{TE_{n\pi m}}$	Potencial elétrico do campo do ressoador
$\psi_{TM_{n\pi m}}$	Potencial magnético do campo do ressoador
T	Temperatura
U	Tensão elétrica
V	Tensão elétrica
E	Vetor campo elétrico
B	Vetor campo magnético
H	Vetor campo magnético auxiliar
P	Vetor polarização elétrica
Δf_0	Largura de banda
κ_0	Número de onda no espaço livre
κ_r	Números de onda dentro do ressoador na direção r
κ_z	Números de onda dentro do ressoador na direção z

LISTA DE SIGLAS E ACRÔNIMOS

AC	Corrente alternada (<i>alternate current</i>)
DC	Corrente contínua (<i>directed currente</i>)
CTO	CaTiO ₃
RF	Radiofrequência
MW	Micro-ondas
DRX	Difração de raios-X
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
CDRA	Antena ressoadora dielétrica cilíndrica (<i>cylindrical dielectric resonator antenna</i>)
DRA	Antena ressoadora dielétrica (<i>dielectric resonator antenna</i>)
DR	Ressorador dielétrico (<i>dielectric resonator</i>)
CC	Cole-Cole
CD	Cole-Davidson
HN	Havriliak-Negami
BW	Largura de banda (<i>Bandwidth</i>)
BW%	Largura de banda percentual
ICSD	Base de dados de estruturas cristalinas inorgânicas (<i>Inorganic crystal structure database</i>)
FWHM	<i>Full width at half maximum</i>
VSWR	<i>Voltage standing wave radio</i>
HEM	Eletrromagnético híbrido (<i>hybrid electromagnetic</i>)
HFSS	Simulador de alta frequência estruturado (<i>high frequency structure simulator</i>)
SMA	<i>Subminiature a connector</i>
TE	Transversal elétrico (<i>transverse electric</i>)
TM	Transversal magnético (<i>transverse magnetic</i>)
CPE	Elemento de fase constante (<i>constant phase eleme</i>)

SUMÁRIO

RESUMO	viii
ABSTRACT.....	ix
LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE TABELAS	xiii
LISTA DE SÍMBOLOS	xiv
LISTA DE SIGLAS E ACRÔNIMOS.....	xvii
1. INTRODUÇÃO	20
1.1 Cerâmicas Magnéticas.....	21
1.2 Aplicações	22
1.3 Hexaferritas	23
1.4 Perovskitas	26
2. JUSTIFICATIVAS E OBJETIVOS	29
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	31
3.1 O Método de Rietveld	31
3.2 Propriedades Dielétricas.....	35
3.3 Propriedades Magnéticas.....	39
3.4 Espectroscopia Complexa de Impedância	44
3.4.1 Modelo de Debye	45
3.4.2 Equação de Cole-Cole	48
3.4.3 Equação de Cole-Davidson	50
3.4.4 Equação Empírica de Havriliak-Negami.....	52
3.5 Antenas.....	56
3.6 Tipos de Antenas.....	61
3.7 Parâmetros de Antenas	62
3.8 Carta de Smith e Coeficiente de Reflexão.....	68
3.9 Antena Ressonadora Dielétrica (DRA)	70

	19
3.10	Análise do DRA Cilíndrico 72
4.	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS 75
4.1	Síntese Cerâmica 76
4.2	Difração de raios-X 77
4.3	Fabricação das Pastilhas Cerâmicas 81
4.4	Microscopia Eletrônica de Varredura 81
4.5	Histerese Magnética 82
4.6	Medidas em Radiofrequência 82
4.7	Medidas em Micro-ondas 83
4.8	Simulação Numérica (HFSS) 83
4.9	Coeficiente de Temperatura da Frequência de Ressonância (τ_f) 85
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES 87
5.1	Identificação de Fase e Análise Rietveld 87
5.2	Microestrutura 93
5.3	Análise Magnética 97
5.4	Espectroscopia Complexa de Impedância 99
5.4.1	Análise Dielétrica à Temperatura Ambiente 99
5.4.2	Análise Dielétrica em Função da Temperatura 100
5.5	Análise Dielétrica em Micro-ondas 125
6.	CONCLUSÕES 145
7.	PERSPECTIVAS FUTURAS 147
8.	REFERÊNCIAS 148
9.	PUBLICAÇÕES DECORRENTES DO TRABALHO 155
9.1	Artigos em periódicos internacionais 155
9.2	Trabalhos apresentados em congressos e encontros 155
9.3	Outros artigos aceitos em periódicos internacionais 156
9.4	Outros trabalhos apresentados em congressos e encontros 156

1. INTRODUÇÃO

A palavra cerâmica é derivada de *keramos* (Grego) que significa objeto ou mercadoria derivada da argila ou barro. É simplesmente interpretada como cerâmica na sua definição mais tradicional. Essa matéria prima foi e até hoje é usada para fabricação de utensílios como vasos, louças, porcelanas, azulejos, tijolos, vidros e refratários. A necessidade de estudar e compreender melhor a natureza e as propriedades das cerâmicas, na sua definição mais ampla possível, visando os sistemas de telecomunicações nos últimos 60 anos fez com que esses materiais ocupassem hoje um importante papel no setor tecnológico e recebesse hoje, o nome de cerâmicas avançadas (MOULSON; HERBERT, 2003).

Os pioneiros no estudo das primeiras ferritas com propriedades promissoras foram Takeshie e Kato, no Japão. Posteriormente, Snock e seus colaboradores, na Holanda, deram continuidade à pesquisa desses materiais e conceberam ferritas para escala comercial, as “soft ferrites”. Em 1952, a Philips já produzia as primeiras ferritas e Schonberg, nos EUA, divulgou o desenvolvimento de ferritas para memórias digitais de computadores (GOLDMAN, 2006).

O estudo das propriedades destes materiais e o desenvolvimento de novos materiais com características específicas têm sido objeto de pesquisa nos setores de Engenharia e Física dos Materiais. Recentemente, com o incremento da demanda por dispositivos de alta velocidade e circuitos de alta frequência, o conhecimento das propriedades destes materiais operando na faixa de RF e micro-ondas tornou-se amplamente necessário.

Inúmeras são as indústrias que dependem desses materiais para desenvolvimento de seus produtos, tais como os de dispositivos eletrônicos (núcleo de transformadores, antenas, cabeças magnéticas para escrita/leitura, ímãs permanentes), informática, comunicação (celular e internet sem fio) e aeroespacial (satélite e radar) (CALLISTER, 2001), com a finalidade de atender o exigente mercado consumidor que prioriza o seu bem-estar acima de tudo. Nesse contexto a pesquisa é de grande importância para a busca de novos materiais que atendam as elevadas exigências que as aplicações eletromagnéticas modernas requerem das cerâmicas dielétricas e magnéticas, fazendo uso de novas técnicas e novos materiais, e conseqüentemente, chegando-se a um conjunto de soluções e ideias futuras que se espera ter para um grande número de aplicações.

1.1 Cerâmicas Magnéticas

As cerâmicas magnéticas (hexaferritas) são assim chamadas por apresentarem a maior parte de sua composição em ferro, que é responsável pelas características magnéticas desse material. Essa classe de materiais cerâmicos apresenta diversos tipos de estruturas cristalinas que são formadas em altas temperaturas (tipicamente 1000-1500°C) depois da mistura estequiométrica de óxidos magnéticos. Esses materiais são ferrimagnético exibindo uma indução magnética espontânea na ausência de um campo magnético externo, e são considerados bons isolantes elétricos, com alta permeabilidade, constante dielétrica entre 10 e 15 ou maior, resistividade intrínseca maior que a dos metais, e baixas perdas dielétricas (BALANIS, 1989). Uma consequência direta dessa elevada resistividade é a minimização do aparecimento de correntes parasitas produzidas por um campo magnético alternado, que surge em muitos dispositivos que operam em radiofrequência e micro-ondas. Embora todos os materiais ferrimagnéticos apresentem essas características, é somente nas hexaferritas que elas são acentuadas. O crescente e rápido estudo das propriedades das hexaferritas fizeram dessas cerâmicas os principais materiais usados na fabricação de dispositivos eletrônicos que operam em diversas faixas de frequência, principalmente em micro-ondas. Hoje, as hexaferritas encontram aplicações em diferentes setores do mercado consumidor:

- bens de consumo (Entretenimento);
- setor elétrico;
- indústria automotiva;
- telecomunicações e aplicações customizadas (aplicações militares, foguetes e etc).

O tipo de mercado determina o custo do material magnético ou componente. O custo é menor na primeira categoria e aumenta sucessivamente para as outras categorias citadas acima. Nos circuitos elétricos, quanto à funcionalidade, as hexaferritas têm aplicação como:

- transformadores;
- indutores (circuitos LC);
- filtros;
- dispositivos de micro-ondas;
- linha de retardo.

Do ponto de vista eletromagnético, é importante destacar as frequências de operação dos dispositivos utilizados nas mais diversas aplicações. Dentre elas, podem-se citar:

- correntes contínuas: ímãs permanentes, motores CC, geradores e etc;
- 50-60 Hz (frequência da rede elétrica);
- 400 Hz (frequência da aviação);
- até 20 kHz (áudio);
- 25-100 kHz (circuitos de potência de alta frequência);
- 100 kHz -100 MHz, radiofrequência (RF);
- 1 GHz ou maior (micro-ondas e radar).

Em geral, cabe ainda ressaltar que a frequência usada é também um indicativo do tamanho do dispositivo, valendo a relação de que quanto maior a frequência menor será o tamanho do componente, e vice-versa.

1.2 Aplicações

Aplicações CC: ímãs permanentes, alto-falantes, microfones, tubo de imagem em TV, motores elétricos portáteis. Outra aplicação é na sintonia fina da recepção de canais de TV, a partir do ajuste da indutância de uma bobina enrolada em um núcleo de hexaferrita.

Em fontes de tensão: fontes de tensão reguladas (5-15 V), para alimentação de equipamentos eletrônicos, computadores, etc. Em fontes chaveadas, as hexaferritas têm larga aplicação. Os transistores que irão chavear em alta frequência utilizam os pulsos gerados por transformadores de pulso, compostos de pequenos toróides com núcleo de hexaferritas.

Em áudio: sinais na faixa de 20-20 kHz, voz ou música são captados e reproduzidos com o uso de hexaferritas.

Em telecomunicações: telefonia, rádio-difusão e televisão. Os circuitos que operam na faixa de 100 kHz-100 MHz utilizam indutores, filtros ressonantes LC, transformadores e geradores de tom em centrais e aparelhos telefônicos.

Um requisito imposto pela legislação de vários países é a proteção contra interferência eletromagnética, que pode causar interferência nos pulsos de circuitos digitais, sistemas computadorizados, etc. Para eliminar ou reduzir a interferência eletromagnética, são usados filtros na entrada dos equipamentos eletrônicos, compostos de bobinas envoltas em núcleo de hexaferritas (GOLDMAN, 2006).

As antenas ressoadoras dielétricas (DRAs), que são antenas feitas com esses materiais magnéticos, têm dimensões reduzidas, e concentram o sinal eletromagnético recebido ou enviado, apresentando pequenas perdas por histerese, é hoje uma das aplicações mais estudadas e pesquisadas no meio acadêmico.

Além dessas aplicações, muitas outras então disponíveis quando se fala em dispositivos de gravação magnética: memórias magnéticas, discos rígidos, tarjas magnéticas para cartão de crédito, discos de memória magneto-óptica, mídia magnética, cabeças de gravação magnética e pós-magnéticos para uso em *toner* de fotocopiadoras.

As demais aplicações para os materiais magnéticos incluem: sensores, ferrofluidos e material absorvedor para radar. O radar (*radio detection and ranging*) é um dispositivo que permite detectar objetos a longas distâncias, composto por uma antena transmissora/receptora de sinais eletromagnéticos (SKOLNIK, 1990). As hexaferritas são usadas em finas camadas do revestimento externo de alguns aviões de combate, de modo a absorver o sinal de radar, fazendo tais aviões virtualmente “invisíveis”.

1.3 Hexaferritas

As hexaferritas são classificadas em 5 (cinco) principais tipos, dependendo da fórmula química e estrutura cristalina. Tipo M ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$), Tipo W ($\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{27}$), Tipo Y ($\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$), Tipo Z ($\text{Ba}_3\text{Me}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$) e Tipo X ($\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}$), onde Me representa o elemento divalente de primeira transição (Me = Zn, Co, Cu, Ni) (HAJUN; LIANGYING, 2002).

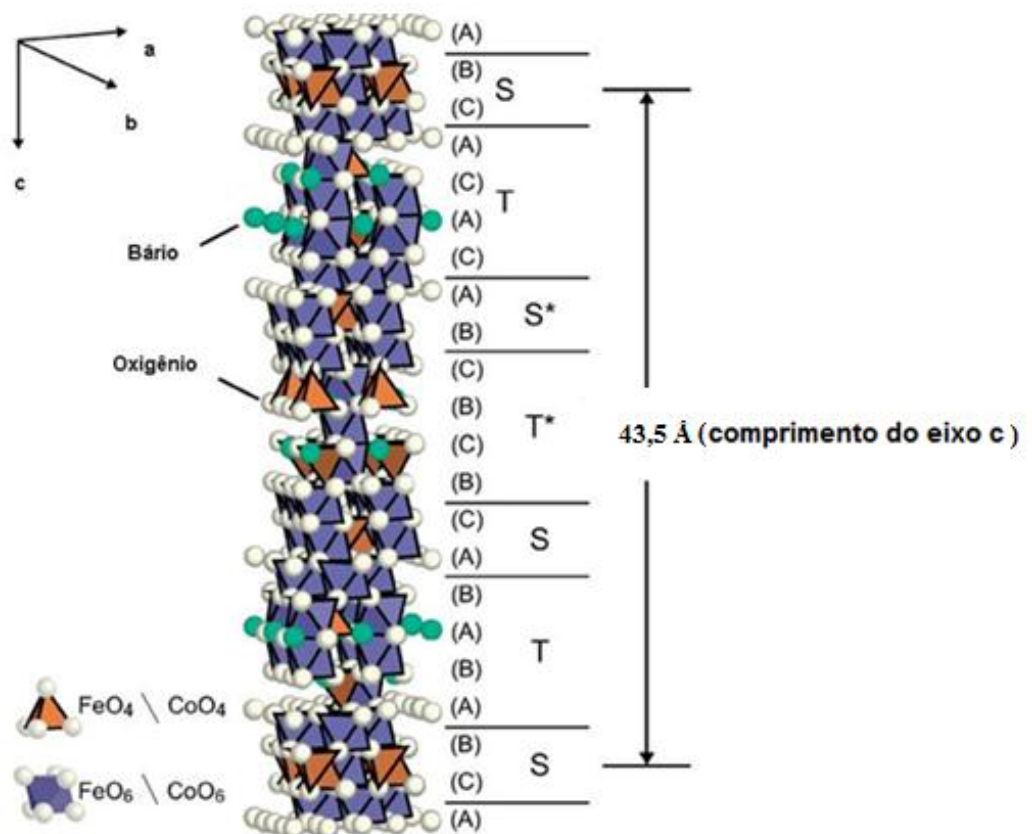
Entre elas, a hexaferrita do tipo Y, $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ cuja estrutura cristalina foi determinada por Braun (Figura 1), é formada de unidades básicas de hexaferritas hexagonais do tipo M (BaFe_4O_7 : Blocos S) e espinel cúbica (CoFe_2O_4 : blocos T), as quais são responsáveis pela estrutura cristalina hexagonal da hexaferrita, com direção de magnetização

paralela ao eixo c. Conhecida do inglês, como (*ferroxplanar hexaferrites*), devido à fácil magnetização dos planos que são perpendiculares ao eixo (SMIT; WIJN,1959; WOHLFARTH, 1982). Ver Figura 1.

O resultado dessa fácil magnetização é a redução do campo magnético aplicado externamente requerido para ressonância ferromagnética, e por isso torna-se um material ideal para frequências em GHz.

Todas as estruturas espinéis $Fe_{3-x}M_xO_4$, onde M representa um constituinte metálico, tal como, Cu, Mn, Zn, Ga, Co, etc tem a magnetita Fe_3O_4 como sistema chave na formação dessa estrutura cristalina.

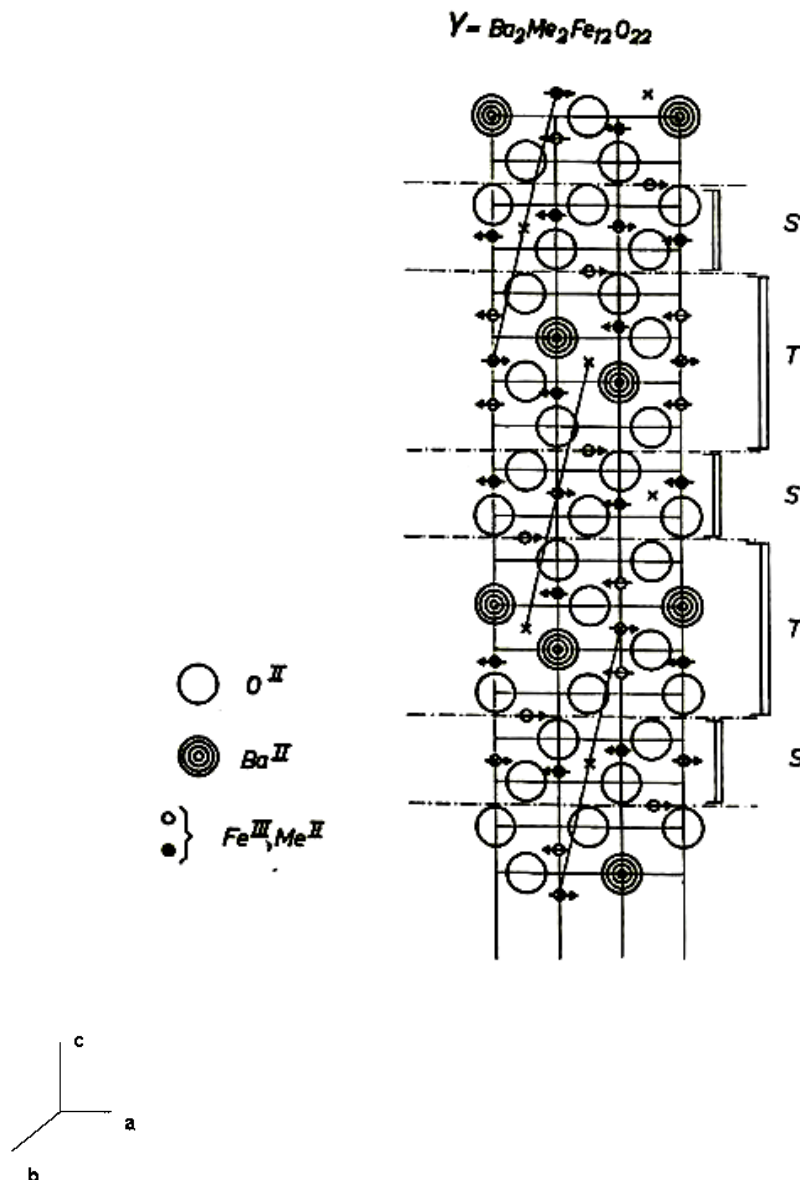
Figura 1 - Estrutura cristalina da hexaferrita $Ba_2Co_2Fe_{12}O_{22}$ (* indica uma rotação de 180° em torno do eixo c).



Fonte: (OHKUBO *et al.*, 2003).

Os blocos S e T presentes na estrutura cristalina da hexaferrita Co_2Y têm estrutura de corpo fechado de face centrada (fcc: *face centered close-packed structure*, ABCABC - com camadas sequenciais de átomos de oxigênio), e hexagonal de corpo fechado (hcp: *hexagonal close-packed structure*, ABAB - com camadas sequenciais de átomos de oxigênio e bário), respectivamente.

Figura 2 - Secção transversal da hexaferrita ($\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$) com o eixo c orientado verticalmente. As setas indicam a orientação dos spins, as quais são todas perpendiculares ao eixo c. (X indica o centro de simetria).



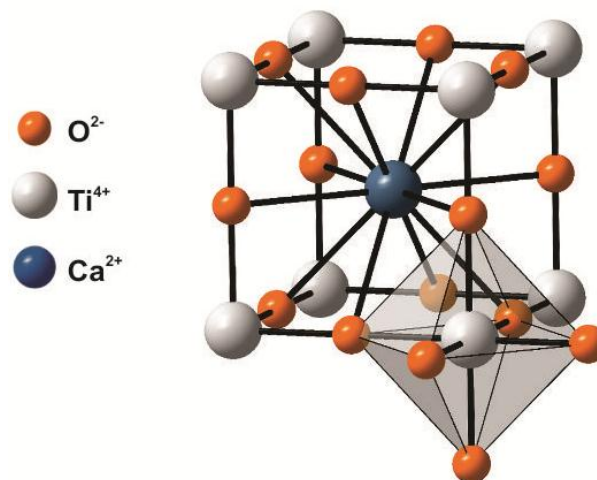
Fonte: (SMIT; WIJN, 1959).

1.4 Perovskitas

Cerâmicas baseadas em materiais com uma estrutura perovskita constituem uma classe importante de eletrocerâmicas (MOULSON; HERBERT, 2003), (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976). As perovskitas formam uma grande família de cerâmicas, cuja denominação deriva do nome do mineral perovskita, o titanato de cálcio (CaTiO_3), e que possuem estruturas cristalinas semelhantes. O mineral perovskita foi primeiro descrito em 1830 pelo geólogo Gustave Rose que o nomeou. Em seguida, um famoso mineralogista, Count Lev Aleksevich Von Perovski, o apresentou tipicamente como um retículo cristalino cúbico.

As perovskitas podem ser apresentadas na forma simples, como, por exemplo: CaTiO_3 (Figura 3), que são generalizados pela fórmula ABO_3 , com o átomo A exibindo a carga +2 e o átomo B exibindo a carga +4.

Figura 3 - Estrutura CaTiO_3 .



Fonte: Próprio Autor.

Este sítio pode ser dividido estequiometricamente por dois outros cátions e formar uma perovskita com a seguinte característica: $\text{A}(\text{B}'_{1-x}\text{B}''_x)\text{O}_3$, onde B' pode ser ocupado por cátions com valência +2 ou +3 e B'' , por cátions com valência +5 ou +6. A este tipo de composto, dá-se mais atenção por suas aplicações tecnológicas, assim como em capacitores multicamadas, transdutores piezelétricos e ressoadores de micro-ondas. De todos estes

compostos, as propriedades elétricas são influenciadas pelo alto grau de ordenamento dos cátions do sítio B no retículo (LIU; FU; HUANG, 2005).

A estrutura de uma perovskita ideal possui a fórmula BO_6 , onde os sítios octaédricos estão centrados sobre cones de um retículo cúbico simples e ligados aos íons oxigênio. O arranjo característico de muitas perovskitas $A(B'_{1-x}B''_x)O_3$ pode ser completamente entendido pela consideração de forças eletrostáticas e mecânicas geradas pela diferença de cargas eletrônicas e raios iônicos dos cátions B' e B'' (LIU; FU; HUANG, 2005). Embora tipicamente o retículo cristalino das perovskitas seja cúbico, alguns exemplos de mudanças podem ser introduzidos na estrutura. Por exemplo, o cátion Ti^{4+} do titanato de bário ($BaTiO_3$) pode ser estimulado para mudar a sua posição para fora do centro, resultando numa simetria não cúbica e, assim, gerando um dipolo eletrostático, no qual as cargas positivas e negativas se alinham em torres opostas à extremidade da estrutura. A existência de dipolos é responsável pelos atributos ferroelétricos exibidos pelo titanato de bário. Este composto, assim como outros da família das perovskitas ($CaTiO_3$ e $SrTiO_3$), podem obter uma alta constante dielétrica. Desta forma, materiais que apresentem estes compostos na sua constituição podem ser usados como capacitores e para aplicação em dispositivos passivos de micro-ondas, tais como as antenas ressoadoras dielétricas.

A capacitância destes dispositivos pode ser fortemente acentuada através da inclusão de um material dielétrico sólido. Devido a estes fatos é que algumas cerâmicas são prontamente transformadas em dielétricos extremamente eficientes. Mais de 90% dos capacitores produzidos contém cerâmicas do tipo perovskitas.

Particular atenção pode ser dada ao titanato de cálcio, $CaTiO_3$ (CTO), que é bem conhecido por ser um dos mais importantes materiais da classe das cerâmicas ferroelétricas. Esse composto é também utilizado como um elemento resistor termicamente sensível (KIMURA *et al*, 2003), (GUERRA, 2004). O CTO pode apresentar estrutura cúbica, trigonal ou ortorrômbica, dependendo da temperatura de síntese (OTHMER; 1969). Em temperatura ambiente, ele é paraelétrico, possui constante dielétrica acima de 180 e tangente de perdas dielétricas da ordem de 10^{-3} em 1 kHz (DOLE, 1978). Compósitos de CTO com outros materiais cerâmicos têm sido amplamente utilizados como antenas ressoadores dielétricas em sistemas de comunicação sem fio. Essas aplicações exigem uma combinação de alta constante dielétrica, baixas perdas dielétricas e coeficiente de temperatura da frequência de ressonância (τ_f) próximo de zero.

Em micro-ondas, o CTO possui constante dielétrica de 160, porém o τ_f é positivo e de 850 ppm/°C (BENDERSKY *et al.*, 2001), (SEBASTIAN, 2003). Em contraste, outras perovskitas, tais como NdAlO_3 ou complexos como $\text{Sr}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ou $\text{Cr}_{0,75}\text{Fe}_{1,25}\text{O}_3$, possuem constantes dielétricas moderadas de 8 a 35, combinadas com valores negativos para τ_f (SASAKI; PREWITT; BASS, 1987), (ZHENG, 2003).

Assim, potencialmente úteis, cerâmicas com constantes dielétricas entre esses valores extremos e com estabilidade térmica podem ser obtidas formando compósitos entre o CTO e compostos apropriados de τ_f negativo. O CTO pode ser sintetizado aquecendo uma mistura de óxido de cálcio, carbonato de cálcio ou hidróxido de cálcio com dióxido de titânio em temperaturas entre 900 a 1350 °C (JANCAR; SUVOROV; VALANT, 2001).

2. JUSTIFICATIVAS E OBJETIVOS

A tecnologia atual que envolve os sistemas de telecomunicação é dependente de materiais capazes de operar com grande desempenho e eficiência na faixa onde estes dispositivos ou componentes são projetados para operar, sem esquecer-se do fator custo que é de extrema importância, pois é necessário manter a relação de custo e benefício adequada para os consumidores. Então, nesse cenário, a pesquisa sobre compósitos é empregada para a busca de novos materiais. Em geral os compósitos combinam materiais com propriedades específicas para uma aplicação particular. Para o caso dos materiais cerâmicos, o compósito é concebido a partir de duas ou mais fases que permanecem separadas e distintas em um nível macroscópico, enquanto formam um único componente. As diferentes fases trabalham juntas para originar um material (compósito) com novas características. As propriedades da cerâmica resultante dependem das propriedades dos componentes, das quantidades relativas, da distribuição e do processo de preparação do compósito (SANTOS, 2009). Em especial, as eletrocerâmicas tornam-se cada vez mais promissoras para atender a demanda desse mercado que tem crescido continuamente nos últimos 20 anos.

Como motivação, tem-se o desenvolvimento de equipamentos portáteis mais leves, com alto desempenho, e aplicáveis no setor de telecomunicação móvel. Para isso, é necessário miniaturizar e melhorar a fabricação desses dispositivos. Este objetivo pode ser alcançado com a utilização de novas antenas fabricadas com ressoadores dielétricos (DRs). Os DRs têm sido usados amplamente em circuitos de micro-ondas. Contudo, nos últimos anos, os DRs vêm sendo utilizados como antenas devido ao seu peso (baixo), pequeno tamanho, grande eficiência de radiação, ampla largura de banda, possibilidade de integração com outros circuitos e baixo custo. Para conseguir ressoadores em micro-ondas com características adequadas ao mercado de comunicação sem fio, é necessário desenvolver cerâmicas com alta permissividade dielétrica (ϵ_r), pequenas perdas dielétricas ($\tan\delta_e$) e boa estabilidade com a variação de temperatura.

Essas observações agregaram-se, primeiramente, na motivação para a obtenção das matrizes cerâmicas constituídas pelas fases $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ e CaTiO_3 , e posterior produção de uma série de compósitos que constituíssem um novo material com características particulares. Combinaram-se a relativa baixa permissividade dielétrica, alta tangente de perdas dielétrica e τ_f negativo da fase $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ com a alta permissividade dielétrica, baixa tangente de perdas dielétrica e τ_f positivo da fase CaTiO_3 , no intuito de obter compósitos que tenham

aplicabilidade em RF e micro-ondas. A difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram empregadas para elucidar as propriedades microestruturais das espécies sob investigação.

A espectroscopia complexa de impedância (CIS) com variação de temperatura e posterior simulação numérica das modelagens teóricas de Cole-Cole e Havriliak-Negami foi empregada na investigação das propriedades dielétricas em RF, uma vez que essas são extremamente dependentes da temperatura. E medidas em micro-ondas foram também realizadas para investigar o comportamento das amostras em altas frequências. A simulação numérica em micro-ondas foi de fundamental importância na investigação dos compósitos operando como antenas ressoadoras dielétricas, pois foi possível obter padrões de radiação dos campos distantes, ganho, diretividade e largura de banda através da perda de retorno e impedância de entrada obtida experimentalmente.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 O Método de Rietveld

Foi de fundamental importância para interpretação dos resultados obtidos pela técnica de difração de raios-X para confirmação e análise da estrutura cristalina das amostras preparadas. Desenvolvido por H. Rietveld no final da década de 1960, o método que leva seu nome permite a realização simultânea do refinamento de cela unitária, refinamento de estrutura cristalina, análise quantitativa de fases e determinação de orientação preferencial, com precisão maior que com qualquer outro método separadamente.

O modelo estrutural adaptado por Rietveld inclui vários tipos de parâmetros, entre os quais: parâmetros de estrutura cristalina, parâmetros do perfil das reflexões, parâmetros globais e parâmetros da intensidade. Os parâmetros da estrutura cristalina incluem: as coordenadas (x, y, z) da posição dos átomos na cela unitária; os deslocamentos atômicos; a densidade ocupacional das posições atômicas; as dimensões (a, b, c) da cela unitária e os ângulos (α, β, γ) entre os vetores; tensões e deformações; textura; tamanho de cristalitos; discordância e defeitos planares.

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

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

Nos últimos anos foram criados diversos programas de refinamento que utilizam o método Rietveld, onde alguns deles ganharam diversas versões, principalmente o *DBWS*, *GSAS*, *Fullprof*, que hoje são os programas mais utilizados pela comunidade científica.

Existem também outros programas com interface gráfica que foram criados mais recentemente, são eles: *Philips PC-Rietveld*, *Riqas*, *Rietan* e outros.

Em geral, para aplicação do método Rietveld, faz-se necessário o conhecimento da estrutura das fases que compõem a mistura com um bom grau de aproximação, além de se ter posse de padrões difratométricos de boa qualidade. O método Rietveld (YOUNG; LARSON; SANTOS, 2000) baseia-se na minimização por mínimos quadrados residual de uma função S_y , que corresponde à soma sobre todos os pontos do padrão de difração da diferença entre a intensidade observada e calculada.

Assim, a função residual S_y é dada, por:

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2, \quad (3.1)$$

em que:

$w_i = 1/y_i$, é o peso de cada intensidade;

y_i é a intensidade observada na i -ésima iteração; e

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

Observa-se que os pesos w_i refletem apenas o erro de contagem aleatória nas intensidades observadas, não sendo considerado o erro nas intensidades calculadas. Caso o modelo estrutural não seja adequado, ou ainda, a forma do pico não esteja bem definida, a intensidade calculada estará errada.

A intensidade calculada y_{ci} de uma fase é determinada pelo somatório do modelo estrutural $|F_K|^2$ e outras contribuições na vizinhança da posição da reflexão calculada, pela lei de Bragg, acrescido da sua radiação de fundo (ou linha de base):

$$y_{ci} = S_t \sum_k L_{Pk} |F_k|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_K A + y_{bi}, \quad (3.2)$$

no qual:

S_t é o fator de escala;

k é o índice de Miller para reflexão de Bragg;

L_{Pk} representa a função polarização e função de Lorentz;

ϕ é a função do perfil de reflexão;

P_k é a função de orientação preferencial;

A é o fator de absorção;

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

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

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

Para várias fases a equação anterior se torna:

$$y_{ci} = \sum_t S_t \sum_k L_{Pk,t} / F_{k,t}^2 \phi_t(2\theta_{i,t} - 2\theta_{k,t}) P_{K,t} A_t + y_{bi} \quad (3.3)$$

onde o índice t refere-se às fases em questão.

A análise quantitativa de fases baseia-se em dois fatos simples: primeiro, cada material cristalino produz um difratograma característico, as intensidades dos picos de cada fase são proporcionais à massa da fase presente na amostra; e segundo, o fator de escala é proporcional à intensidade do difratograma de cada fase, significando que as quantidades relativas de massa das fases que constituem a amostra podem ser obtidas dos fatores de escala resultantes do refinamento estrutural pelo método de Rietveld.

Se todas as fases estão identificadas e são cristalinas, a fração em massa (*weight fraction*) de cada fase (W_p) pode ser determinada através da equação:

$$W_p = \frac{S_p (ZMV)_p}{\sum_i (ZMV)_i} \quad (3.4)$$

onde, p é o valor de i para uma fase particular entre as N fases presentes, e S , Z , M e V são, respectivamente, o fator de escala, o número de fórmula unitária por cela unitária, a massa da fórmula unitária (em unidades de massa atômica) e o volume de cela unitária. Esta é a base de um método que promove a análise quantitativa de fases sem a necessidade de padrões ou procedimentos de calibração difíceis.

Um bom ajuste depende de quão adequado é o modelo, ou seja, se o modelo contém os parâmetros necessários para descrever a estrutura cristalina, bem como do alcance de um

mínimo global (e não-local). Um refinamento chegou ao seu final quando os parâmetros não variam mais e a função minimização atingiu o valor mínimo. Entretanto, a convergência deve ser acompanhada através de alguns índices que são calculados ao final de cada ciclo de refinamento, e que fornecem um subsídio ao usuário para tomar decisões sobre dar prosseguimento, parar ou finalizar o refinamento.

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

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum w_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum w_i y_i^2}} . \quad (3.5)$$

Do ponto de vista matemático, este é o índice que melhor reflete o progresso do refinamento, por ter no numerador o resíduo que é minimizado. A convergência do refinamento é verificada pela análise deste índice. Um refinamento bem sucedido se expressa quando da observação de que R_{wp} está diminuindo ao final de cada ciclo do ajuste.

O índice de qualidade do refinamento é dado pela expressão

$$S = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} = \sqrt{\frac{\sum w_i (y_i - y_{ci})^2}{n - p}} , \quad (3.6)$$

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

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{n - p}{\sum w_i y_i^2}} . \quad (3.7)$$

3.2 Propriedades Dielétricas

A palavra dielétrica é derivada do prefixo *dia*, originalmente do Grego, que significa “através de”; mas, dielétrico é referido ao material que permite a passagem do campo elétrico ou fluxo elétrico, porém não de partículas. Isto implica que o dielétrico não permite a passagem de nenhuma partícula, incluindo o elétron. Assim, não há a condução de corrente elétrica. Todo material dielétrico real é imperfeito, e assim, permite em certo nível a passagem de partículas (KAO, 2004).

Muitos dos fenômenos dielétricos, incluindo a polarização (induzida e espontânea), processos de relaxação e o comportamento dos portadores de carga são responsáveis pelas propriedades dielétricas. Nos materiais dielétricos, os portadores de cargas originados da estrutura e defeitos químicos e sua interação com os portadores de carga injetados por contatos elétricos ou outras fontes de excitação sempre têm papel de destaque nos fenômenos dielétricos.

Os fenômenos dielétricos, como outros fenômenos naturais, foram descobertos bem antes de Cristo. Por volta de 600 a.C, quando os filósofos gregos descobriram o âmbar (resina vegetal). Esses fenômenos receberam pouca atenção até meados do século XVIII, embora o condensador de Leyden jar, o qual poderia armazenar cargas, foi descoberto em 1745 pelo físico alemão Van Musschenbrack, da Universidade de Leyden (SKILLING, 1948). Depois de 90 anos (em 1837), Faraday, na Inglaterra, foi o primeiro a declarar que a capacitância de um condensador era dependente do material dentro do condensador (FARADAY, 1938). Ele chamou a razão entre a capacitância do condensador totalmente preenchido com material dielétrico e a capacitância do mesmo condensador vazio (espaço livre) de capacitância indutiva específica, a qual é hoje denominada permissividade.

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

As quatro equações de Maxwell na forma diferencial são:

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \quad (\text{Lei de Ampère}), \quad (3.8)$$

$$\nabla \times \mathbf{F} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (\text{Lei de Faraday}), \quad (3.9)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (\text{sem nome}), \quad (3.10)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho \quad (\text{Lei de Gauss}), \quad (3.11)$$

em que, \mathbf{F} , \mathbf{D} , \mathbf{H} e \mathbf{B} são os vetores intensidade de campo elétrico, densidade de fluxo elétrico ou deslocamento elétrico, campo magnético, densidade de fluxo magnético ou indução magnética, respectivamente. Além disso, \mathbf{J} é o vetor denominado densidade de corrente elétrica e ρ a densidade de carga (grandeza escalar), (KAO, 2004).

Assim, as equações de Maxwell descrevem o comportamento dos campos eletromagnéticos, e suas interações com os materiais resultando em todos os fenômenos eletromagnéticos. O parâmetro \mathbf{B} se relaciona com o \mathbf{H} , e \mathbf{D} com \mathbf{F} , e \mathbf{J} com \mathbf{F} , através das relações:

$$\mathbf{B} = \mu \mathbf{H}, \quad (3.12)$$

$$\mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{F}, \quad (3.13)$$

$$\mathbf{J} = \sigma \mathbf{F}, \quad (3.14)$$

onde μ , ε e σ são, respectivamente, a permissividade, permeabilidade e a condutividade do material (meio). A teoria microscópica elucida as propriedades físicas dos materiais por meio de sua estrutura atômica, a qual é representada por esses três parâmetros: μ , ε e σ . A natureza desses parâmetros é diretamente associada com efeito agregado de deformação da estrutura atômica e ao movimento de portadores de carga causado por campos eletromagnéticos, o qual é principalmente devido à magnetização, polarização e condução elétrica. Usualmente os valores relativos de μ e ε , são expressos por:

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0}, \quad (3.15)$$

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}, \quad (3.16)$$

onde, $\mu_o = 1,257 \times 10^{-6} H \cdot m^{-1}$ e $\varepsilon_o = 8,854 \times 10^{-12} F \cdot m^{-1}$, são respectivamente as permeabilidade e permissividade do espaço livre. Os parâmetros μ_r e ε_r são chamados de permeabilidade relativa e permissividade relativa (ou simplesmente constante dielétrica), respectivamente.

A ação de um campo elétrico variante no tempo aplicado sobre um capacitor de placas paralelas separadas de uma distância d , e com área transversal unitária (Figura 4), produz uma corrente total, dada por:

$$\mathbf{J}_T = \mathbf{J} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} = \mathbf{J} + \varepsilon \frac{d\mathbf{F}}{dt}, \quad (3.17)$$

onde, \mathbf{J} é a corrente de condução e ε é definida como a permissividade complexa, a qual, são introduzidas as perdas dielétrica devido à polarização e ao movimento dos dipolos elétricos. Isso pode ser escrito, como:

$$\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon'' \quad (3.18)$$

$$= (\varepsilon_r' - j\varepsilon_r'')\varepsilon_o. \quad (3.19)$$

ε_r' é a constante dielétrica e ε_r'' é conhecido como fator de perdas dielétricas. Vamos considerar para simplificação um campo aplicado com função senoidal de frequência angular ω igual a:

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}_m \exp(j\omega t). \quad (3.20)$$

Substituindo a Eq.(3.18) e usando as relações (3.13) e (3.14) na Eq.(3.17), obtemos:

$$\mathbf{J}_T = \sigma \mathbf{F} + j\omega(\varepsilon' - j\varepsilon'')\mathbf{F} \quad (3.21)$$

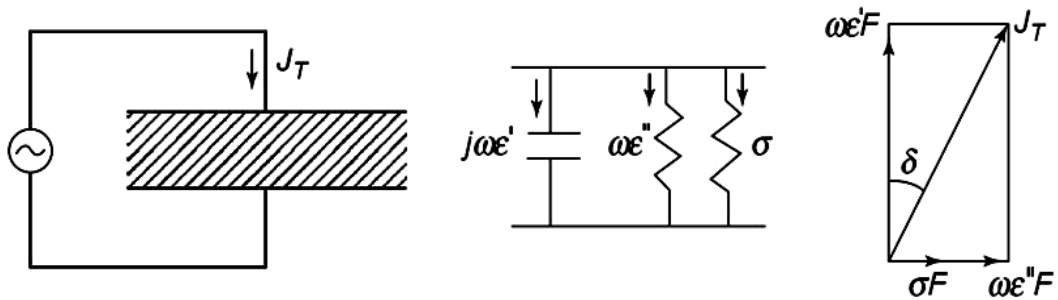
$$= (\sigma + \omega\varepsilon'')\mathbf{F} + j\omega\varepsilon'\mathbf{F}. \quad (3.22)$$

O primeiro termo do lado direito é a componente de perda devido ao espalhamento inelástico dos portadores de carga em sua migração, o qual é presente em todas as frequências, incluindo $\omega=0$ (campos contínuos). O segundo termo é também relativo a perdas devido ao atrito no processo de polarização, que desaparece quando $\omega=0$ e aumenta com o aumento de ω . Já o terceiro termo não representa perdas, sendo devido à corrente de deslocamento. A ($\tan\delta_e$) é dada por:

$$\tan\delta_e = \frac{\varepsilon_r''}{\varepsilon_r'}, \quad (3.23)$$

a qual é chamada de tangente de perdas dielétricas, como mostra a Figura 4.

Figura 4 - Resposta de um capacitor de placas paralelas com área unitária e seu circuito equivalente sobre um campo elétrico alternado.



Fonte: (KAO, 2004).

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

$$\sigma_{ac} = \omega\varepsilon_r'' \quad (3.24)$$

$$= \omega\varepsilon_r' \tan\delta_e, \quad (3.25)$$

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

3.3 Propriedades Magnéticas

As cerâmicas magnéticas são amplamente usadas em dispositivos eletrônicos que operam em rádio frequência e micro-ondas, e o comportamento e interação dos mesmos com ondas eletromagnéticas estudadas. A energia é dissipada no material por vários mecanismos (FECHINE, 2008) e, assim, como, no caso dielétrico, todo comportamento pode ser descrito com a ajuda da permeabilidade complexa, dada por:

$$\mu = \mu' - j\mu'' , \quad (3.26)$$

onde, μ' e μ'' são, respectivamente, a parte real e imaginária de μ . A permeabilidade relativa complexa é:

$$\mu_r = \mu'_r - j\mu''_r . \quad (3.27)$$

A indução magnética nos materiais pode ser descrita como:

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}), \quad (3.28)$$

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

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \chi_m \mathbf{H}), \quad (3.29)$$

$$\mathbf{B} = \mu_0(1 + \chi_m)\mathbf{H} = \mu_0\mu_r\mathbf{H} = \mu\mathbf{H}, \quad (3.30)$$

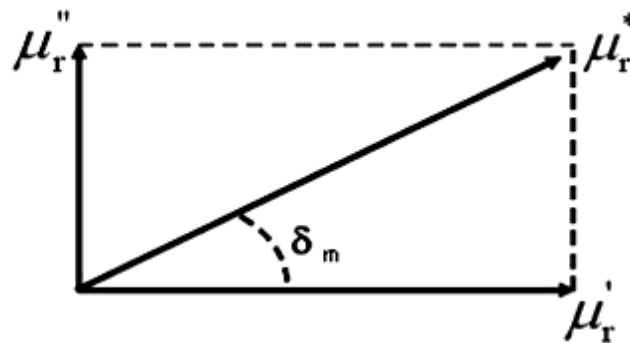
onde, χ_m é a susceptibilidade magnética, e $\mu_r = 1 + \chi_m$ é a permeabilidade relativa do material.

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

$$\tan\delta_m = \frac{\mu''_r}{\mu'_r}, \quad (3.31)$$

e a Figura 5 representa o diagrama vetorial da permeabilidade complexa.

Figura 5 - Diagrama vetorial da permeabilidade relativa complexa.



Fonte: (FECHINE, 2008).

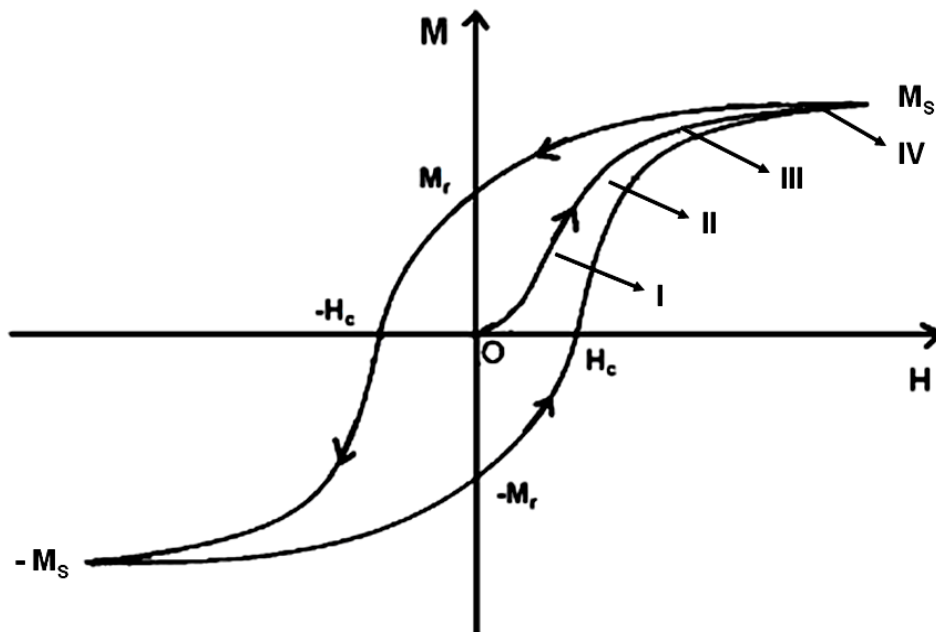
Existem vários tipos de materiais magnéticos classificados segundo a sua susceptibilidade magnética (χ_m) (MOULSON, HERBERT, 2003). Todos os materiais são diamagnéticos e possuem susceptibilidade negativa e muito pequena, da ordem 10^{-6} com permeabilidade relativa menor que 1. Não apresenta momento de dipolo magnético intrínseco, e, quando submetido a um campo magnético externo, apresenta momentos de dipolo que se opõem a direção do campo aplicado sendo tão fraco que é desconsiderado. Exemplos: gases inertes, hidrogênio, muitos metais, a maioria dos não-metais e a maioria dos compostos orgânicos. Os paramagnéticos possuem momentos de dipolo magnético desalinhados na ausência de um campo magnético externo, susceptibilidade positiva da ordem de 10^{-6} entre 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. Obedece a lei de Curie ($\chi_m \propto \frac{1}{T}$), 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 ferromagnéticos apresentam momentos de dipolo magnético alinhados espontaneamente abaixo da temperatura de Curie, temperatura que os tornam paramagnéticos. A susceptibilidade magnética é da ordem de 10^4 , com permeabilidade relativa elevada. Exemplos: Fe, Co e Ni.

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

dipolo magnético resultante devido à diferença entre momentos de dipolo diferentes. Exemplo: magnetita. 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 B e H ou (M e H). O ciclo de histerese magnética (Figura 6) exhibe com maior detalhe 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 ‘virgem’ ou magnetização inicial (curva 0 – IV) representa a relação experimental determinada quando a espécie em estudo está desmagnetizada antes da medida de indução magnética ($B = \mu H$) para um campo aplicado.

Figura 6 - Ciclo de histerese para um material magnético.



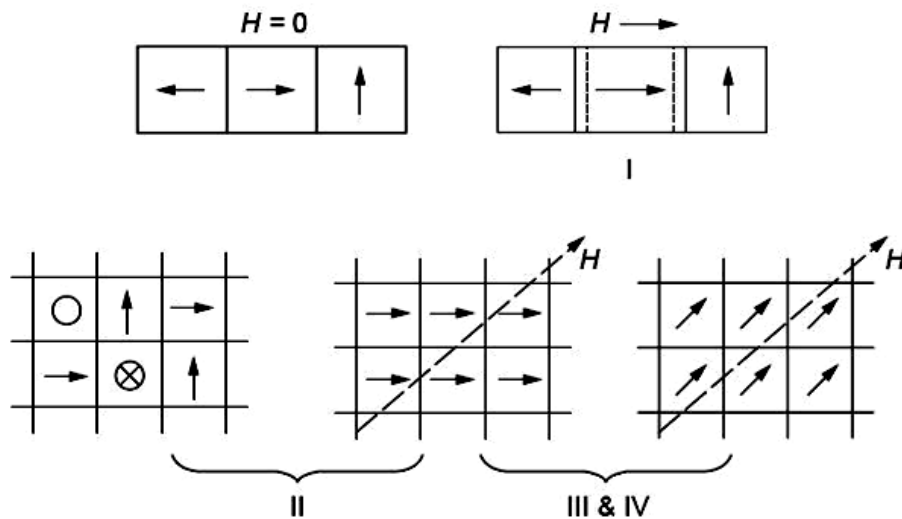
Fonte: Próprio Autor.

O ciclo tem início na origem e, à medida que o campo aplicado H aumenta, o valor da magnetização aumenta até atingir um valor máximo, chamado magnetização de saturação (M_s), proporcional a 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 se observa que 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 reverso ($-H_c$) é o valor de campo preciso para que a magnetização volte a ser nula ($M = 0$) depois da saturação. Com 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. Um campo coercivo (H_c) é necessário para obtermos uma magnetização nula, e assim fecha-se o ciclo de histerese.

A Figura 7 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 do movimento dos elétrons constituintes do material.

Figura 7 - Processo de magnetização nas regiões I, II, III e IV da curva para um material magnético.



Fonte: (KAO, 2004).

A permeabilidade inicial do material é definida através do ciclo de histerese, obedecendo à relação:

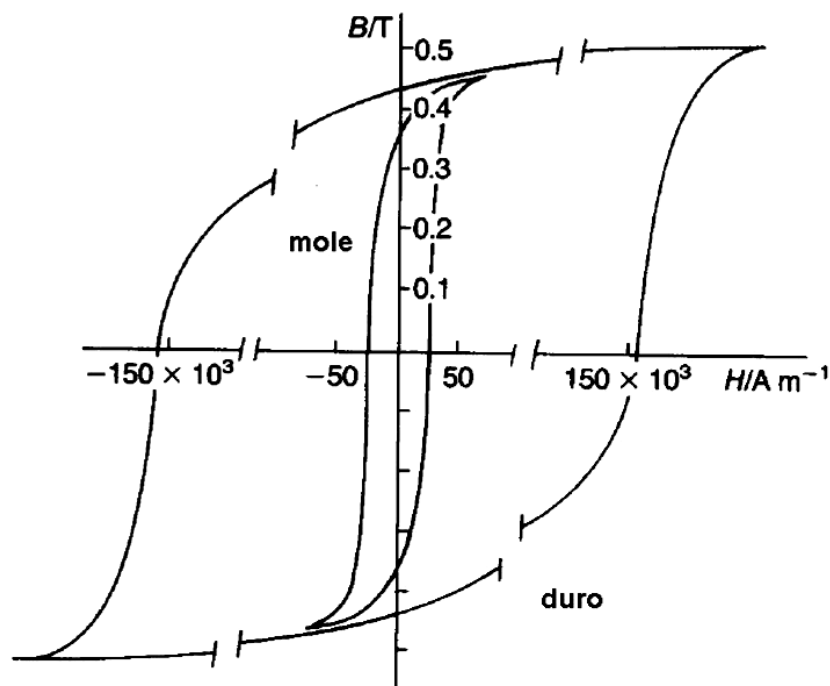
$$\mu_i = \lim_{M \rightarrow 0} (M/H). \quad (3.32)$$

Energia é dissipada na forma de calor em cada ciclo de histerese complexo para um material magnético. A energia perdida por histerese (W_h) por unidade de volume do material é:

$$W_h = \oint B dH . \quad (3.33)$$

Os materiais magnéticos são comumente caracterizados como “duro” ou “mole”, dependendo da magnitude de sua coersividade. A Figura 8 mostra os ciclos de histerese típicos para esses materiais.

Figura 8 - Ciclos de histerese ilustrando a distinção entre materiais magnéticos “duro” e “mole”.



Fonte: (MOULSON; HERBERT, 2003).

Os materiais magnéticos duros devem possuir altos valores de (M_s , M_r e H_c), ou seja, devem ser difíceis de ser desmagnetizados, para serem usados como ímãs permanentes. E os materiais magnéticos moles devem ter alto valor de magnetização de saturação (M_s), baixas perdas por histerese, baixo campo coersivo e alta permeabilidade inicial para aplicações tecnológicas.

3.4 Espectroscopia Complexa de Impedância

A técnica de espectroscopia de impedância é um método de caracterização elétrica desenvolvido para o estudo dos processos elétricos em materiais (BARTNIKAS, 1987), circuitos (DORF; SVOBODA, 2003), dispositivos eletrônicos (CHATTERJEE; KUO; LU, 2008; PINGREE, 2007) e processos eletroquímicos (BRETT; BRETT 1993), entre outros. Ressalta-se que a medida de impedância elétrica é não destrutiva e possui uma precisão adequada para o estudo de materiais e dispositivos (BARSOUKOV; MACDONALD, 2005). Nas medidas de espectroscopia de impedância, a frequência se estende de 0,1 mHz a 100 GHz sendo que, no intervalo de frequência entre 0,1 mHz a 100 MHz, na maioria dos casos, a medida é relativamente simples de ser feita. Ela pode ser automatizada controlando-se a varredura de frequência, a amplitude do sinal, a tensão de polarização, a precisão da medida, etc (TERUYA, 2008).

Escrevendo-se a tensão e a corrente elétrica alternada como grandezas complexas:

$$V^*(t) = V_0 e^{j\omega t} \quad \text{e} \quad I^*(t) = I_0 e^{j(\omega t - \phi)}, \quad (3.34)$$

em que V_0 é a amplitude da tensão, I_0 é a amplitude da corrente elétrica, ω é a frequência angular ($\omega = 2\pi f$, f é a frequência) e ϕ é o ângulo de fase entre a corrente e a tensão elétrica. A impedância complexa, Z^* , é definida como:

$$Z^* = Z' + jZ'' = \frac{V^*(t)}{I^*(t)}, \quad (3.35)$$

em que Z' é a parte real e Z'' é a parte imaginária da impedância elétrica. O ângulo de fase é dado por:

$$\phi = \tan^{-1} \left(\frac{Z''}{Z'} \right). \quad (3.36)$$

Quando se estudam amostras dielétricas sob tensão alternada, descrevem-se os resultados através da permissividade elétrica complexa. Os valores das partes real, ϵ' , e imaginária, ϵ'' , da permissividade elétrica são obtidos a partir da capacitância elétrica complexa da amostra, definida como:

$$C^* = C' - jC'' . \quad (3.37)$$

Assumindo que a corrente elétrica através de um capacitor é $I^* = C^* \frac{dV^*}{dt}$ e as equações (3.35), (3.36) e (3.37), a parte real e imaginária da capacitância elétrica complexa, em termos das componentes real e imaginária da impedância elétrica, são escritas como:

$$C' = \frac{1}{\omega} \left(\frac{-Z''}{(Z')^2 + (Z'')^2} \right), \quad (3.38)$$

$$C'' = \frac{1}{\omega} \left(\frac{Z'}{(Z')^2 + (Z'')^2} \right). \quad (3.39)$$

Estas relações permitem calcular os valores das partes real e imaginária da capacitância complexa e, posteriormente, os valores das permissividades real e imaginária. Por exemplo, se for usado um capacitor de placas paralelas de área A e separação entre os eletrodos d , tem-se $\varepsilon' = \frac{d}{A} C'$ e $\varepsilon'' = \frac{d}{A} C''$.

No estudo de dielétricos, utilizam-se as curvas da permissividade elétrica real, ε' , e a imaginária, ε'' , em função da frequência. Entretanto, muitas vezes, as curvas experimentais são representadas através das curvas de ε' e a tangente do ângulo de perda é determinada por $\tan \delta_e = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$. Esta grandeza fornece a energia dissipada na amostra em cada ciclo da tensão elétrica. Existem, na literatura, vários modelos e equações empíricas para estudar a relaxação dielétrica de materiais. O modelo de Debye (DEBYE, 1929) é o mais simples e descreve um material com um único tempo de relaxação dipolar. A partir da equação de Debye, os pesquisadores Cole-Cole (COLE; COLE 1941), Cole-Davidson (DAVIDSON; COLE 1951) e Havriliak-Negami (HAVRILIAK; NEGAMI, 1967) propuseram equações empíricas para descrever curvas experimentais (BÖTTCHER; BORDEWIJK, 1978; ASAMI, 2002).

3.4.1 Modelo de Debye

O primeiro modelo de relaxação dielétrica foi proposto por Debye (1929), que assumiu que as moléculas dipolares possuíam a forma esférica e se encontravam num solvente não polar. As esferas são sujeitas ao atrito devido a forças viscosas entre a superfície das

esferas e o solvente. Debye assumiu, também, que a concentração de esferas na solução é pequena para garantir que não haja interação entre as mesmas. A permissividade dielétrica ε^* obtida pelo modelo de Debye tem a forma:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + j\omega\tau}, \quad (3.40)$$

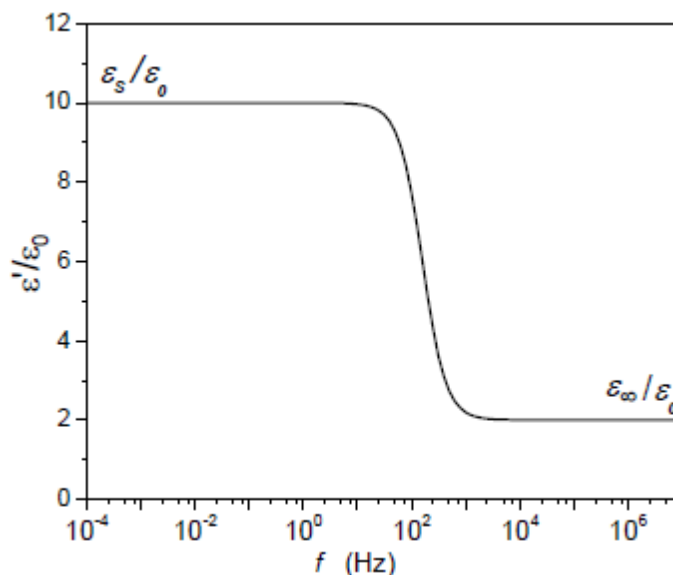
em que, τ é o tempo de relaxação, ε_s e ε_∞ são respectivamente a permissividade dielétrica estática ($\omega \rightarrow 0$) e para alta frequência ($\omega \rightarrow \infty$). A parte real e imaginária da permissividade dielétrica em função da frequência angular é:

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty}{1 + (\omega\tau)^2}, \quad (3.41)$$

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2}. \quad (3.42)$$

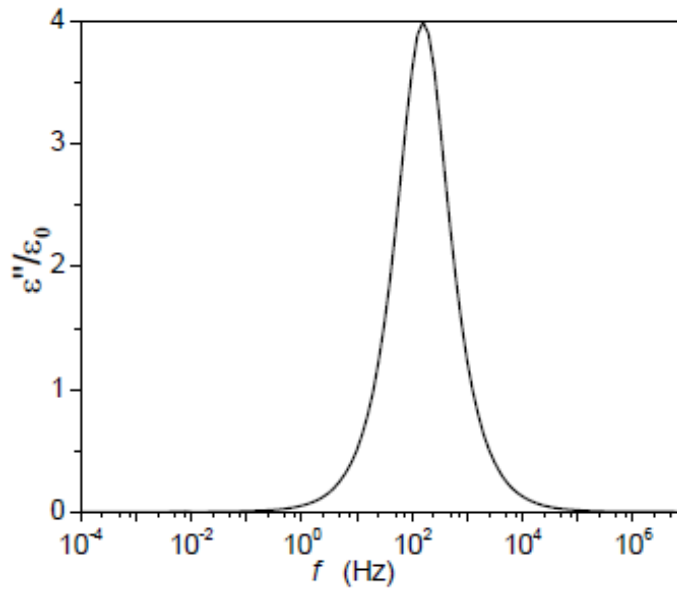
As Figuras 9 e 10 mostram as curvas da permissividade real e imaginária em função da frequência associadas ao modelo de Debye.

Figura 9 - Permissividade real em função da frequência associada ao modelo Debye.



Fonte: (TERUYA, 2008).

Figura 10 - Permissividade imaginária em função da frequência associada ao modelo Debye.



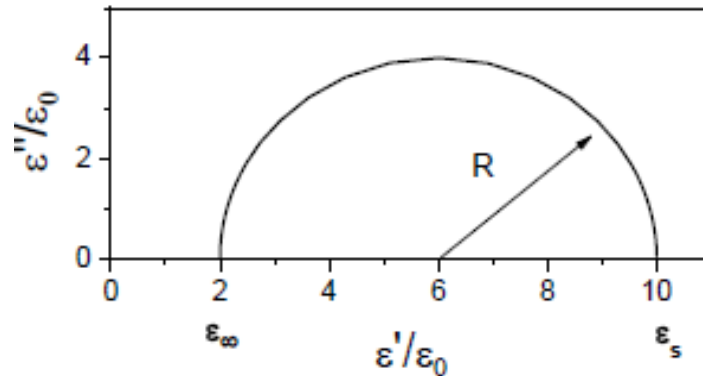
Fonte: (TERUYA, 2008).

A permissividade real decresce do valor estático, ϵ_s , até o valor de alta frequência, ϵ_∞ , e a curva da permissividade imaginária apresenta um pico de formato simétrico em relação à posição do seu máximo, denominado de pico de relaxação dielétrica, e a sua posição é determinada pela relação $\omega\tau = 1$. Eliminando-se ω das equações da permissividade real e imaginária, equações (3.41) e (3.42), encontra-se que:

$$\left(\epsilon' - \left(\frac{\epsilon_s + \epsilon_\infty}{2} \right) \right)^2 + (\epsilon'')^2 = \left(\frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2} \right)^2, \quad (3.43)$$

que corresponde a equação de um círculo com raio $R = \left(\frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2} \right)^2$ e centro localizado nas coordenadas: $\epsilon'_c = \left(\frac{\epsilon_s + \epsilon_\infty}{2} \right)$ e $\epsilon''_c = 0$, como é mostrado na Figura 11.

Figura 11 - Semicírculo no plano de ε'' versus ε' ; onde $\varepsilon_\infty / \varepsilon_0 = 2$, $\varepsilon_s / \varepsilon_0 = 10$ e $\tau = 10^{-3}$ s associado ao modelo Debye.



Fonte: (TERUYA, 2008).

3.4.2 Equação de Cole-Cole

A equação de Cole-Cole (CC) é uma modificação na equação de Debye, introduzindo o expoente $(1 - \alpha)$ no termo $j\omega\tau$ ($0 \leq \alpha < 1$) propondo, assim, uma equação empírica para descrever a permissividade dielétrica complexa. O objetivo foi interpretar resultados experimentais que não podiam ser descritos pelo modelo de Debye. A permissividade complexa é escrita como:

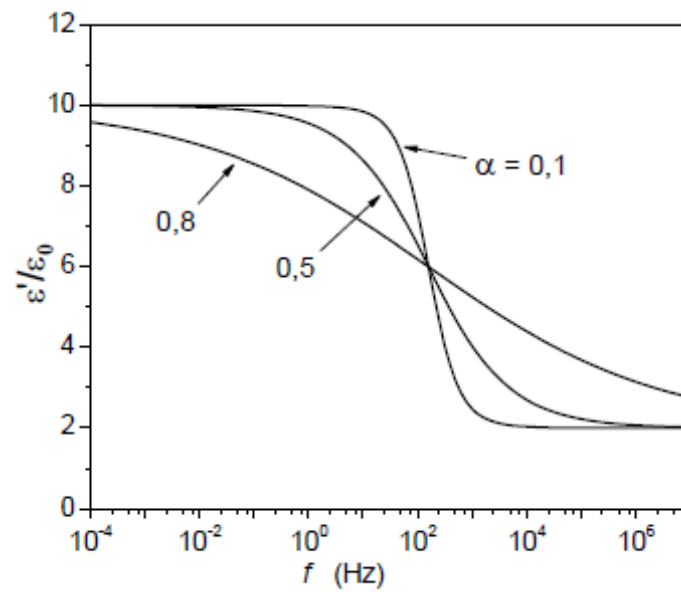
$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}}, \quad (3.44)$$

e as partes real e imaginária da permissividade dielétrica são escritas, respectivamente, como:

$$\varepsilon' = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \left(1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \operatorname{sen}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) \right)}{\left(1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \operatorname{sen}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) \right)^2 + \left((\omega\tau)^{1-\alpha} \cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) \right)^2}, \quad (3.45)$$

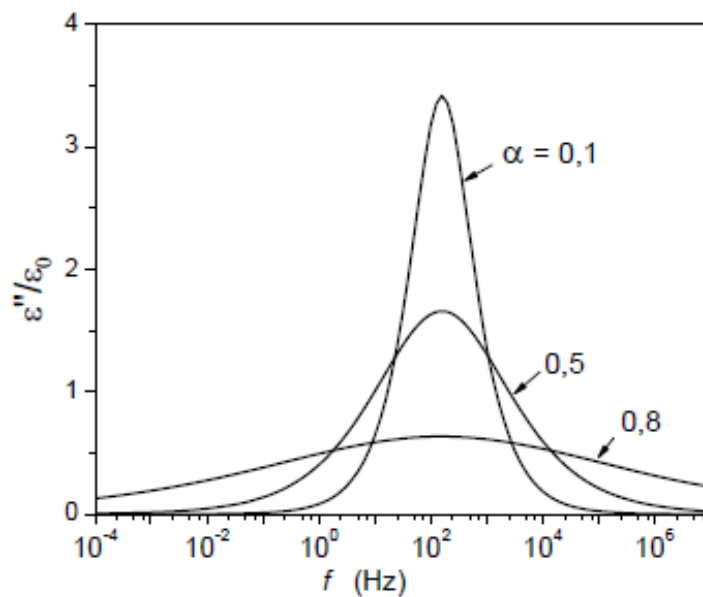
$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) (\omega\tau)^{1-\alpha} \cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)}{\left(1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \operatorname{sen}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) \right)^2 + \left((\omega\tau)^{1-\alpha} \cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) \right)^2}. \quad (3.46)$$

Figura 12 - Permissividade real em função da frequência associada ao modelo Cole-Cole.



Fonte: (TERUYA, 2008).

Figura 13 - Permissividade imaginária em função da frequência associada ao modelo Cole-Cole.



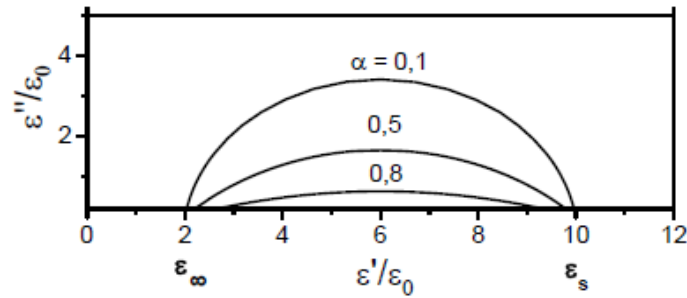
Fonte: (TERUYA, 2008).

Na Figura 12, são mostradas as curvas de permissividade real e, na Figura 13 as curvas de permissividade imaginária em função da frequência. As diferenças entre as curvas de CC e de Debye são que o pico da curva de ε'' versus a frequência se alarga quando α aumenta, e a curva de ε' real decresce mais suavemente com a frequência. Como mostrado na Figura 14,

obtem-se um arco de círculo para ε'' versus ε' mas o centro do círculo está localizado em:

$$\varepsilon'' = -\left(\frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2}\right) \operatorname{tg}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) \text{ e } \varepsilon' = \frac{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty}{2}, \text{ e raio é igual a } R = \left(\frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2}\right) \operatorname{sec}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right).$$

Figura 14 - Semicírculo no plano de ε'' versus ε' ; onde $\varepsilon_\infty / \varepsilon_0 = 2$, $\varepsilon_s / \varepsilon_0 = 10$ e $\tau = 10^{-3}$ s associado ao modelo Cole-Cole.



Fonte: (TERUYA, 2008).

3.4.3 Equação de Cole-Davidson

A equação de Cole-Davidson (CD) é outro tipo de modificação da equação de Debye, na qual o termo $(j\omega\tau)$ é elevado ao expoente β ($0 < \beta \leq 1$), ou seja:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (j\omega\tau)^\beta}, \quad (3.47)$$

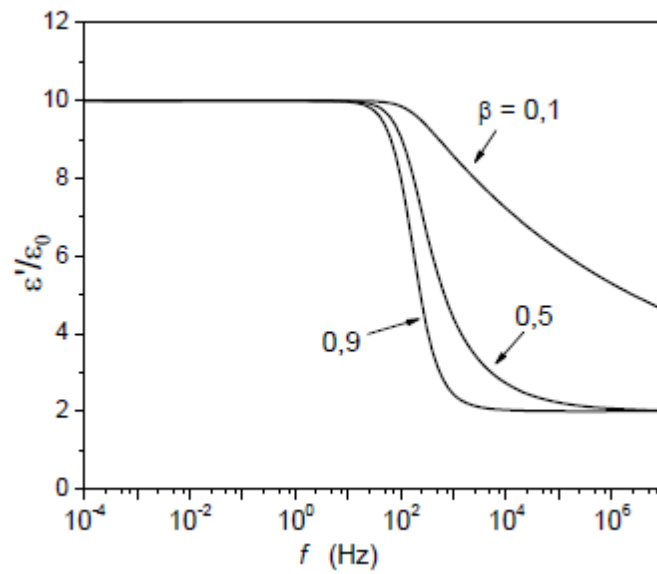
e, as partes real e imaginária da permissividade elétrica são, respectivamente:

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \cos^\beta \varphi \cos \varphi \beta, \quad (3.48)$$

$$\varepsilon'' = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \cos^\beta \varphi \operatorname{sen} \varphi \beta. \quad (3.49)$$

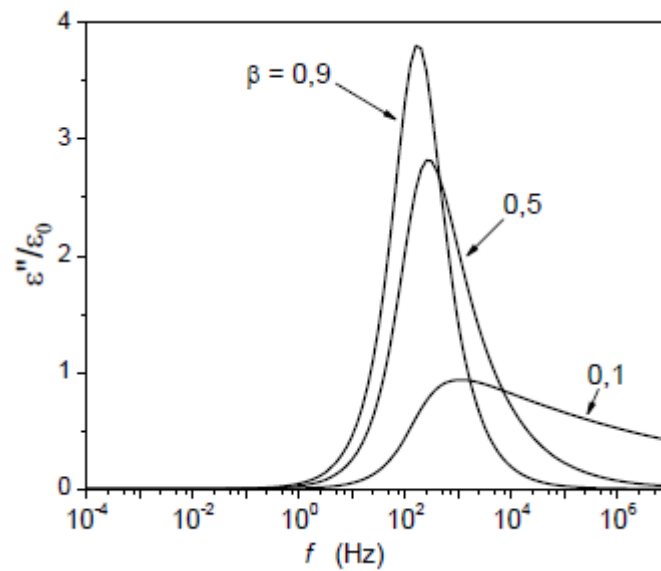
As Figuras 15 e 16 mostram que as curvas da permissividade real e imaginária são distintas das obtidas com os modelos anteriores.

Figura 15 - Permissividade real em função da frequência associada ao modelo Cole-Davidson.



Fonte: (TERUYA, 2008).

Figura 16 - Permissividade imaginária em função da frequência associada ao modelo Cole-Davidson.

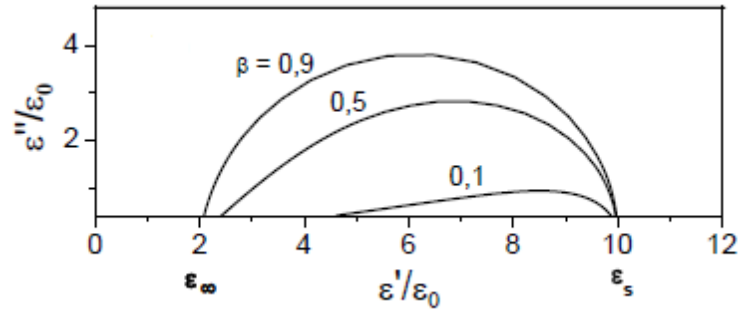


Fonte: (TERUYA, 2008).

A curva de ε'' versus a frequência tem um pico assimétrico em relação ao seu máximo e saliente-se que o pico decresce mais suavemente no seu lado à direita. Além disto, como é

mostrado na Figura 17, a curva ε'' versus ε' não possui mais o formato de um arco de um semicírculo.

Figura 17 - Semicírculo no plano de ε'' versus ε' ; onde $\varepsilon_\infty / \varepsilon_0 = 2$, $\varepsilon_s / \varepsilon_0 = 10$ e $\tau = 10^{-3}$ s associado ao modelo Cole-Davidson.



Fonte: (TERUYA, 2008).

3.4.4 Equação Empírica de Havriliak-Negami

A equação empírica de Havriliak-Negami (HN) é mais geral e engloba as equações de CC e CD. A equação de HN é escrita como:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{\left[1 + (j\omega\tau)^{(1-\alpha)}\right]^\beta}, \quad (3.50)$$

na qual $(1 - \alpha)$ e β são as duas constantes previamente definidas para as equações de CC e CD. Assim, o expoente α produz o alargamento da curva de ε' enquanto que a constante β introduz a assimetria do pico na curva de ε'' . No caso particular de $\beta = 1$, a equação de HN se reduz a equação de Cole-Cole e, se $\alpha = 0$, ela se reduz a equação de Cole-Davidson. Naturalmente quando $\beta = 1$ e $\alpha = 0$, obtém-se a equação de Debye.

As partes real e imaginária de ε^* são dadas respectivamente por:

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{M^\beta} \cos(\beta\phi), \quad (3.51)$$

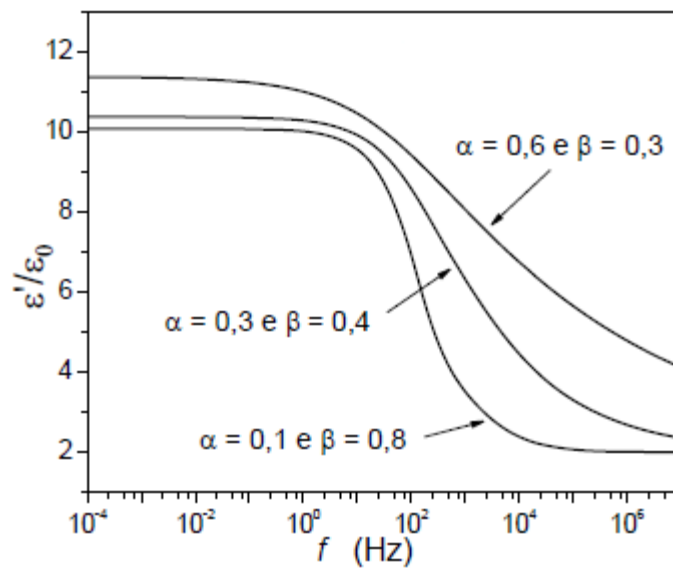
$$\varepsilon'' = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{M^\beta} \text{sen}(\beta\phi). \quad (3.52)$$

onde o ângulo ϕ e M são:

$$\phi = \arctan \frac{(\omega\tau)^{(1-\alpha)} \cos(\pi\alpha/2)}{1 + (\omega\tau)^{(1-\alpha)} \text{sen}(\pi\alpha/2)}, \quad (3.53)$$

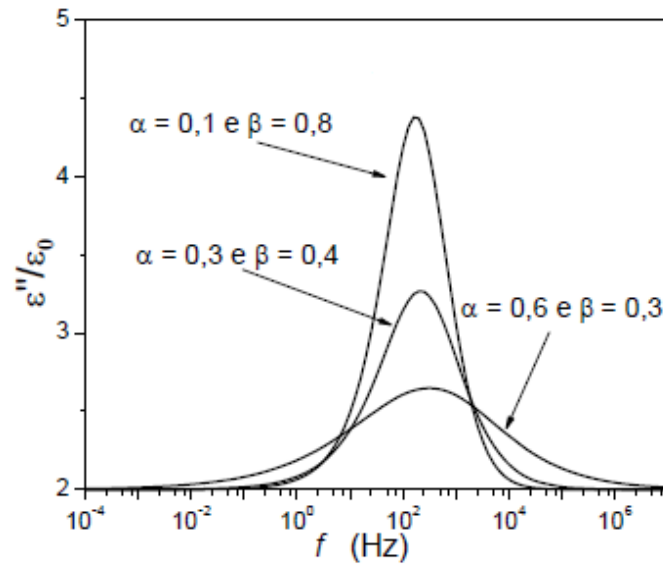
$$M = \left[\left(\left(1 + (\omega\tau)^{(1-\alpha)} \cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) \right)^2 + \left((\omega\tau)^{(1-\alpha)} \text{sen}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) \right)^2 \right)^{1/2} \right]. \quad (3.54)$$

Figura 18 - Permissividade real em função da frequência associada ao modelo Havriliak-Negami.



Fonte: (TERUYA, 2008).

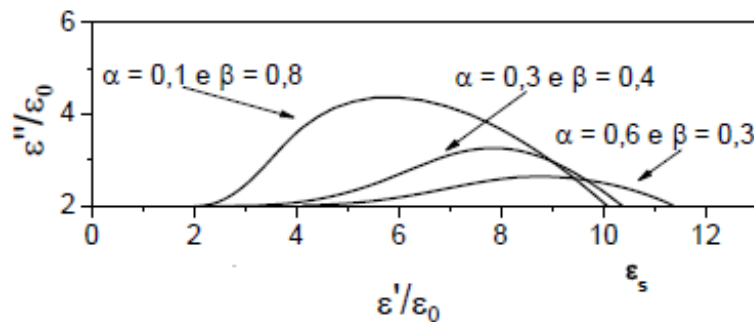
Figura 19 - Permissividade imaginária em função da frequência associada ao modelo Havriliak-Negami.



Fonte: (TERUYA, 2008).

As Figuras 18 e 19 mostram, respectivamente, as curvas da permissividade real e imaginária em função da frequência. Na Figura 20, as curvas de ε'' versus ε' apresentam formatos que dependem dos valores dos expoentes α e β .

Figura 20 - Semicírculo no plano de ε'' versus ε' ; onde $\varepsilon_\infty / \varepsilon_0 = 2$, $\varepsilon_s / \varepsilon_0 = 10$ e $\tau = 10^{-3}$ s associado ao modelo Havriliak-Negami.



Fonte: (TERUYA, 2008).

As funções de HN e os seus casos particulares (CC e CD) são frequentemente utilizadas na interpretação de resultados experimentais de medidas dielétricas, por meio de simulação numérica, para confirmação dos modelos e investigação dos tempos de relaxação dielétrica.

Vários autores (RAVAINE; SOUQUET, 1973), (SANDIFER; BUCK; MCDONALD, 1974) sugeriram, de forma independente, que os arcos de impedância rebaixados representados no plano complexo dos espectros de impedância seguissem a equação a seguir:

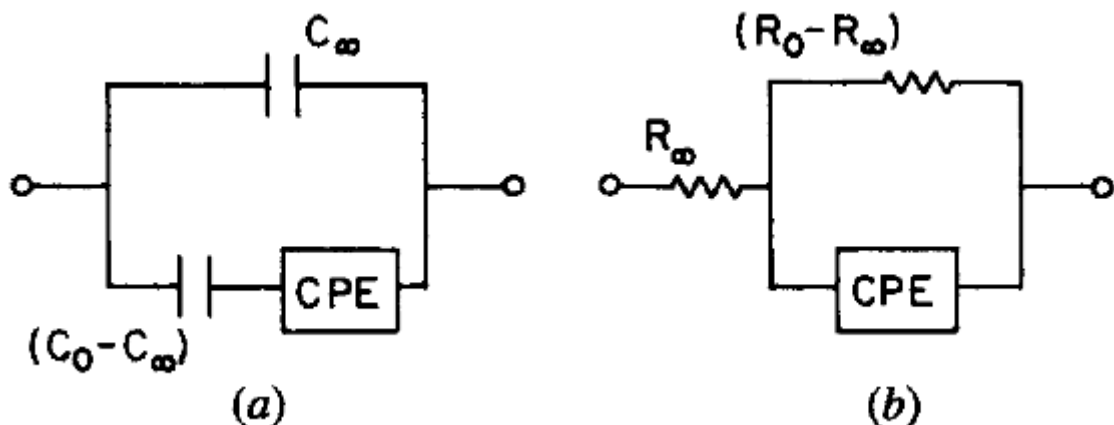
$$Z_Z = Z_{Z-ARC} = \frac{R_0}{1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}}, \quad (3.55)$$

onde, com a inclusão de R_∞ e $0 \leq \alpha \leq 1$, reescrevendo a equação, resulta em:

$$Z_Z = R_\infty + \frac{R_0 - R_\infty}{1 + (j\omega\tau)^{\psi_Z}}. \quad (3.56)$$

A equação acima, de acordo com Macdonald, representa exatamente o circuito da Figura 21(b), com $\psi = \psi_Z$. Este é um análogo exato, em nível de impedância, do modelo de relaxação de Cole-Cole (1941), baseado na expressão da constante dielétrica complexa que equivale ao circuito da Figura 21(a). Isso justifica o ajuste simulado numericamente pelos arcos de impedância no presente trabalho. Embora as duas formas possam ser descritas em termos da mesma distribuição de tempos de relaxação formais, esta distribuição é aplicável a diferentes níveis de resposta para os dois casos. Onde, C_0 , C_∞ e R_0 , R_∞ são as capacitâncias e resistências no regime de baixa e alta frequência, respectivamente. E, CPE representa um elemento de fase constante (MCDONALD, 1987).

Figura 21 - Modelos de circuito para (a) uma representação por arcos de permissividade, Z-ARC no plano complexo e (b) uma representação por arcos de impedância, Z-ARC no plano complexo.



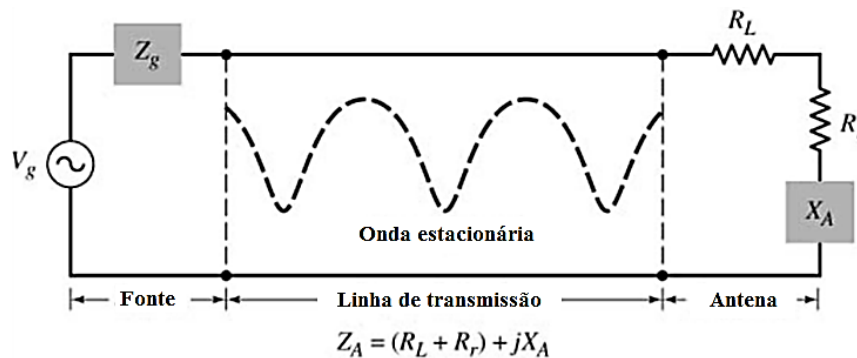
Fonte: (Mcdonald, 1987).

3.5 Antenas

A antena é um dispositivo que irradia 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 22 ilustra um circuito equivalente de Thévenin do gerador, da linha de transmissão e da antena no modo de transmissão.

Figura 22 - Circuito equivalente Thévenin do gerador, da linha de transmissão e da antena no modo de transmissão.



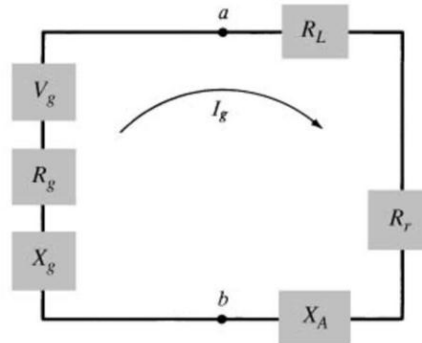
Fonte: (BALANIS, 2009).

No circuito equivalente, observa-se a fonte de transmissão, representada por um gerador, cuja tensão de pico é V_g e a 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 $Z_A = (R_L + R_r) + jX_A$ 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 irradiação da antena). A componente reativa de Z_A equivale à reatância associada à radiação pela antena.

A Figura 23 mostra o circuito equivalente de Thévenin apenas da antena transmissora, enquanto que a Figura 24 apresenta o seu circuito equivalente de 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 23 - 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:

$$I_g = \frac{V_g}{Z_g + Z_A} = \frac{V_g}{(R_r + R_L + R_g) + j(X_A + X_g)}, \quad (3.57)$$

e sua magnitude é dada por:

$$|I_g| = \frac{|V_g|}{\sqrt{(R_r + R_L + R_g)^2 + (X_A + X_g)^2}}. \quad (3.58)$$

A potência entregue à antena para irradiação (P_{ir}) é dada por:

$$P_{ir} = \frac{1}{2} |I_g|^2 R_r = \frac{|V_g|^2}{2} \left[\frac{R_r}{(R_r + R_L + R_g)^2 + (X_A + X_g)^2} \right], \quad (3.59)$$

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

$$P_L = \frac{1}{2} |I_g|^2 R_L = \frac{|V_g|^2}{2} \left[\frac{R_L}{(R_r + R_L + R_g)^2 + (X_A + X_g)^2} \right]. \quad (3.60)$$

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

$$P_g = \frac{1}{2} |I_g|^2 R_g = \frac{|V_g|^2}{2} \left[\frac{R_g}{(R_r + R_L + R_g)^2 + (X_A + X_g)^2} \right]. \quad (3.61)$$

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

$$R_r + R_L = R_g, \quad (3.62)$$

o que equivale a dizer que:

$$X_A = -X_g. \quad (3.63)$$

Portanto, as potências P_{ir} , P_L e P_g tornam-se, respectivamente:

$$P_{ir} = \frac{|V_g|^2}{2} \left[\frac{R_r}{4(R_r + R_L)^2} \right] = \frac{|V_g|^2}{8} \left[\frac{R_r}{(R_r + R_L)^2} \right], \quad (3.64)$$

$$P_L = \frac{|V_g|^2}{2} \left[\frac{R_L}{4(R_r + R_L)^2} \right] = \frac{|V_g|^2}{8} \left[\frac{R_L}{(R_r + R_L)^2} \right] \quad (3.65)$$

e

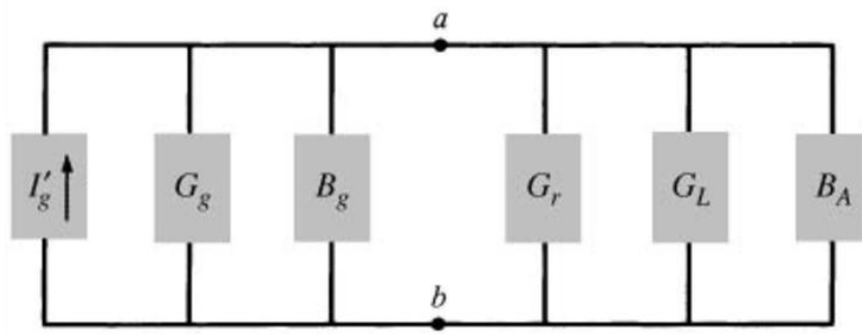
$$P_g = \frac{|V_g|^2}{2} \left[\frac{R_g}{4(R_r + R_L)^2} \right] = \frac{|V_g|^2}{8} \left[\frac{R_r + R_L}{(R_r + R_L)^2} \right] = \frac{|V_g|^2}{8} \left[\frac{1}{R_r + R_L} \right]. \quad (3.66)$$

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

$$P_s = \frac{1}{2} V_g I_g^* = \frac{1}{2} V_g \left[\frac{V_g^*}{2(R_r + R_L)} \right] = \frac{|V_g|^2}{4} \left[\frac{1}{R_r + R_L} \right]. \quad (3.67)$$

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.

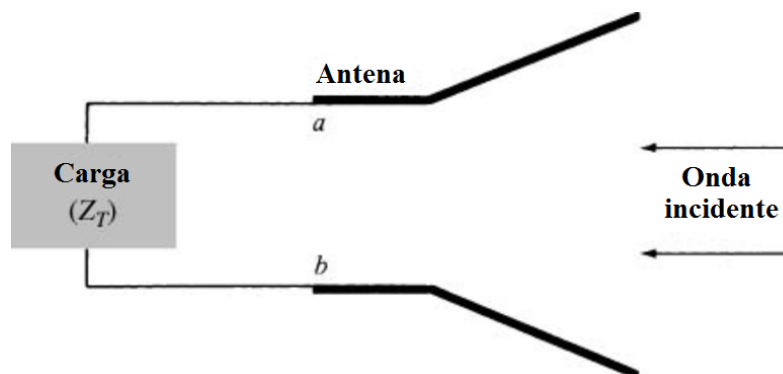
Figura 24 - Circuito equivalente Norton da antena transmissora.



Fonte: (BALANIS, 2009).

No circuito equivalente de 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 25 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.

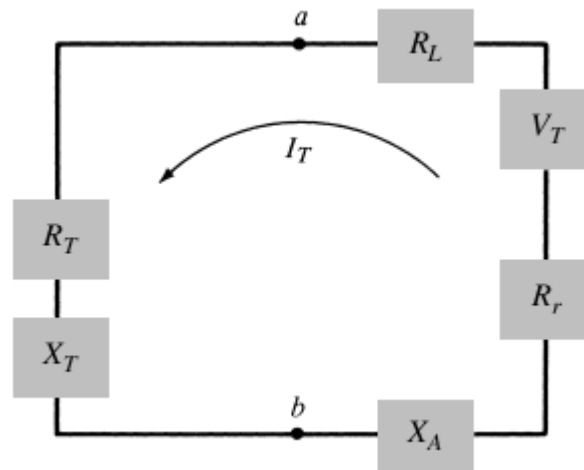
Figura 25 - Antena operando no modo de recepção.



Fonte: (BALANIS, 2009).

A Figura 26 mostra o circuito equivalente de Thévenin da antena receptora, enquanto que a Figura 27 apresenta o seu circuito equivalente de Norton.

Figura 26 - 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:

$$P_T = \frac{|V_T|^2}{2} \left[\frac{R_T}{4(R_r + R_L)^2} \right] = \frac{|V_T|^2}{8} \left[\frac{R_T}{(R_r + R_L)^2} \right] = \frac{|V_T|^2}{8} \left[\frac{1}{R_r + R_L} \right] = \frac{|V_T|^2}{8R_T}, \quad (3.68)$$

$$P_{ir} = \frac{|V_T|^2}{2} \left[\frac{R_r}{4(R_r + R_L)^2} \right] = \frac{|V_T|^2}{8} \left[\frac{R_r}{(R_r + R_L)^2} \right] \quad (3.69)$$

e

$$P_L = \frac{|V_T|^2}{8} \left[\frac{R_L}{(R_r + R_L)^2} \right]. \quad (3.70)$$

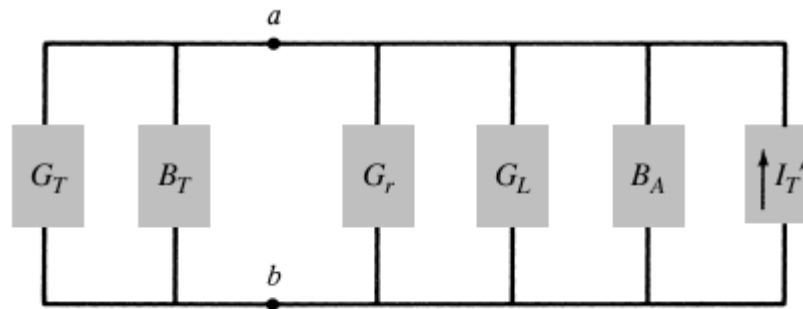
A potência induzida P_c (extraída ou capturada) é dada por:

$$P_c = \frac{1}{2} V_T I_T^* = \frac{1}{2} V_T \left[\frac{V_T^*}{2(R_r + R_L)} \right] = \frac{|V_T|^2}{4} \left[\frac{1}{R_r + R_L} \right]. \quad (3.71)$$

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, a equação (3.71) indica que metade da potência total capturada ou extraída é entregue à carga R_T , enquanto a outra

metade é espalhada ou rerradiada por R_r e dissipada como calor por 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 27 - 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 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, que 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, que geralmente têm formato de corneta (piramidal ou cônica) ou guia de onda, sendo usadas em aplicações aeronáuticas e espaciais;
- c) antenas de microfita, formadas por plaquetas (*patch*) metálicas (retangular, circular, etc.) colocada sobre substrato aterrado, tais antenas são discretas, moldáveis a superfícies planas ou curvas e têm baixo custo de fabricação, além

- de baixo peso, podendo 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*), que consiste do 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, que 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); tipos comuns dessas antenas 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, que utilizam processamento de sinal das ondas captadas em um conjunto de antenas (sensores), usando filtragem espacial tornando possível recebimento de 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, são flexíveis e atendem a um amplo espectro de frequências; vários mecanismos de alimentação podem ser usados, tornando-as integráveis a diferentes tecnologias existentes (PETOSA, 2007).

3.7 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 irradiada: a quantidade usada para descrever a potência associada a ondas eletromagnéticas é o vetor de Poynting instantâneo, definido como:

$$\mathcal{W} = \mathcal{E} \times \mathcal{H}. \quad (3.72)$$

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^2 , a potência total que atravessa uma superfície fechada pode ser obtida por integração da componente normal do vetor de Poynting ao longo de toda a superfície. A média temporal do vetor de Poynting (densidade média de potência) pode ser escrita como:

$$W_{\text{méd}}(x, y, z) = \frac{1}{2} \text{Re}[\mathbf{E} \times \mathbf{H}^*], \quad (3.73)$$

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

- b) Diagrama de irradiação: é definido como uma função matemática ou representação gráfica das propriedades de irradiação de uma antena em função das coordenadas espaciais (BALANIS, 2009). A legislação brasileira que trata do assunto define, conforme a ANATEL (Agência Nacional de Telecomunicações), que o diagrama de irradiação é um “diagrama representando a densidade de potência radiada pela antena, em um dado plano, a uma distância uniforme da antena, em função de um ângulo medido a partir de uma direção de referência, para uma dada polarização do campo elétrico” (ANATEL, 2011). A citada norma considera diagramas descritos em função do sistema de coordenadas esféricas. Dentre os diagramas de irradiação, consideram-se três diagramas específicos: diagrama de amplitude de campo elétrico ou magnético (em escala linear), diagrama de amplitude de potência em escala linear e diagrama de amplitude de potência em escala logarítmica (dB).
- c) Intensidade de irradiação: 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:

$$U = r^2 W_{\text{rad}}, \quad (3.74)$$

em que U é a intensidade de irradiação ($\text{W}/\text{unidade de ângulo sólido}$), W_{rad} é a densidade de irradiação, ou seja, é a densidade de potência associada à parcela real do campo eletromagnético de uma antena (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 28 apresenta tais larguras de feixe, bem como alguns lóbulos de irradiação de um padrão de antena. Os lóbulos são porções de um diagrama de radiação limitadas por regiões de intensidade de irradiação relativamente fracas (BALANIS, 2009).
- e) Diretividade: segundo norma IEEE (1983), a diretividade de uma antena é definida como “a razão entre a intensidade de irradiação em uma dada direção da antena e a intensidade de irradiação média, e dada pela equação:

$$D = \frac{U}{U_0} = \frac{4\pi U}{P_{rad}}, \quad (3.75)$$

onde:

U: é a intensidade de irradiação (W/unidade de ângulo sólido),

U_0 : é a intensidade de irradiação de uma fonte isotrópica (W/unidade de ângulo sólido),

P_{rad} : é a potência irradiada total (W).

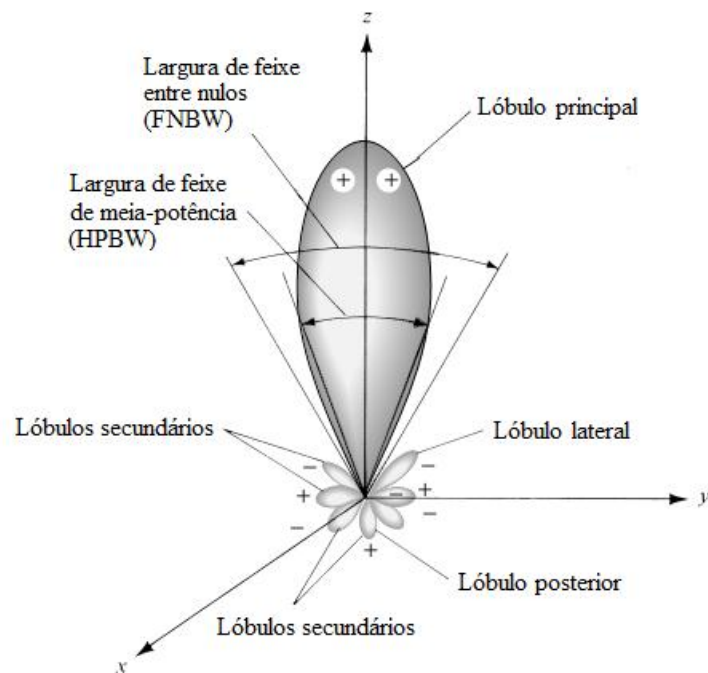
A intensidade de irradiação média é igual à potência total irradiada pela antena dividida por 4π . Caso a direção não seja especificada, considerar-se-á a direção de máxima intensidade de irradiação”. Na Figura 29, observa-se o gráfico linear do diagrama de potência bidimensional correspondente à Figura 28.

- 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:

$$e_0 = e_r \cdot e_c \cdot e_d = e_r \cdot e_{cd} = (1 - |\Gamma|^2) e_{cd} = \left(1 - \left|\frac{Z_{in} - Z_0}{Z_{in} + Z_0}\right|^2\right) e_{cd}, \quad (3.76)$$

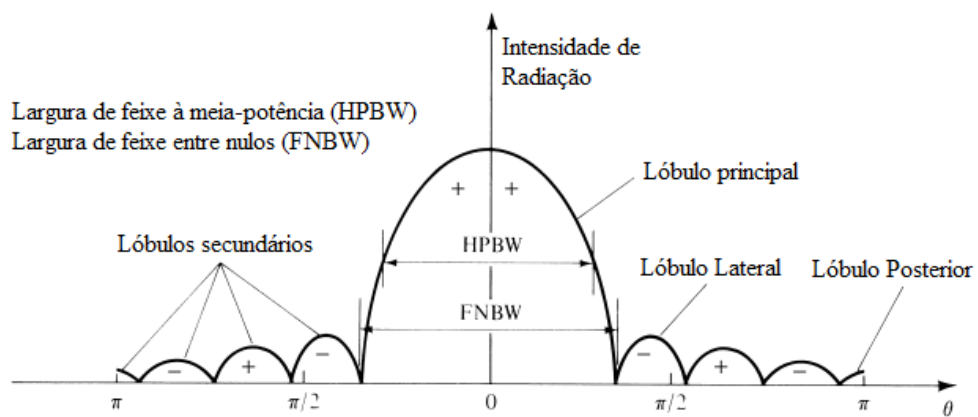
em que Γ é o coeficiente de reflexão de tensão na entrada dos terminais da antena; Z_{in} é a impedância de entrada da antena e Z_0 é a impedância característica da linha de transmissão.

Figura 28 - Larguras de feixe e lóbulos de um diagrama de radiação.



Fonte: (BALANIS, 2009).

Figura 29 - Gráfico bidimensional 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 irradiação, em uma dada direção, e a intensidade de irradiação que seria obtida se a potência aceita pela antena fosse irradiada isotropicamente. A intensidade de irradiação correspondente à potência irradiada isotropicamente é igual à potência aceita pela antena (potência de entrada) dividida por 4π ” (BALANIS, 2009), relacionado pela equação:

$$G = 4\pi \frac{U(\theta, \varphi)}{P_{in}}, \quad (3.77)$$

sendo:

$U(\theta, \varphi)$: é a intensidade de irradiação,

P_{in} : é a potência de entrada total.

- 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 irradiação.
- 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 irradiada, geralmente especificada em relação à direção de ganho máximo. A polarização da onda irradiada 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:

$$A_{em} = \frac{\lambda^2}{4\pi} D_0. \quad (3.78)$$

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

$$T_A = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi T_B(\theta, \phi) G(\theta, \phi) \sin\theta d\theta d\phi}{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi G(\theta, \phi) \sin\theta d\theta d\phi}, \quad (3.79)$$

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:

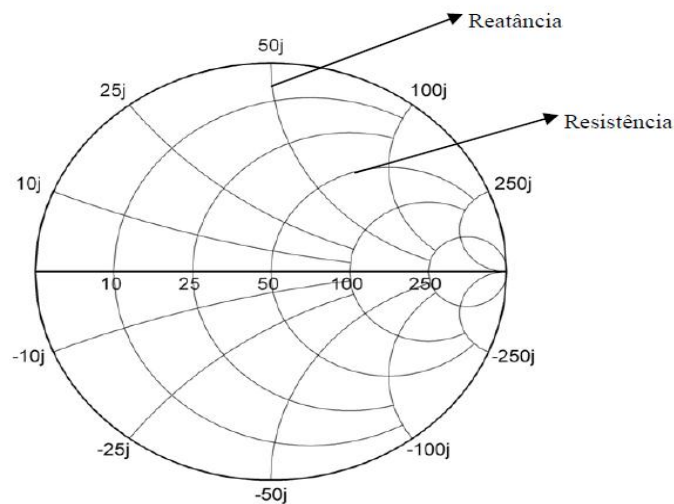
$$T_B(\theta, \phi) = \epsilon(\theta, \phi)T_m = (1 - |\Gamma|^2)T_m, \quad (3.80)$$

em que, ϵ é a emissividade, T_m é a temperatura molecular (física) e Γ é o coeficiente de reflexão da superfície para a polarização da onda.

3.8 Carta de Smith e Coeficiente de Reflexão

A carta de Smith é recurso gráfico que permite realizar cálculos de linhas de transmissão. Esse recurso foi idealizado por Phillip Hagar Smith em 1939 (AUGUSTO, 2001). Essa carta permite relacionar coeficientes de reflexão complexos com impedâncias complexas. Além disso, pode ser utilizada para a determinação de impedâncias, de coeficiente de reflexão e de onda estacionária (ALMEIDA, 2011). Na carta de Smith, estão desenhadas circunferências de resistência e reatância constante em número suficiente para permitir uma precisão razoável na leitura de impedâncias.

Figura 30 - Carta de Smith.



Fonte: (Romeu, 2014).

Na Figura 30, estão representadas as impedâncias, onde cada circunferência é o lugar geométrico de impedância para um dado valor de resistência, e cada curva é o lugar geométrico de impedância com um dado valor de reatância (AUGUSTO, 2001; ALMEIDA, 2011). Quando as reatâncias correspondem às curvas localizadas acima do eixo real, são indutivas, enquanto que curvas localizadas abaixo do eixo real correspondem reatâncias

capacitivas. Contudo, as resistências são sempre positivas (CHANG, 2000; AUGUSTO, 2001; ALMEIDA, 2011).

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

$$\bar{Z} = \frac{Z}{Z_0} = \bar{R} + j\bar{X}, \quad (3.81)$$

onde, Z_0 é a impedância característica de uma linha de transmissão.

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

$$\Gamma = \Gamma_r + j\Gamma_i. \quad (3.82)$$

Escrevendo o coeficiente de reflexão na forma polar, temos:

$$\Gamma = |\Gamma| \cdot e^{j\varphi}, \quad (3.83)$$

onde,

$$|\Gamma| = \sqrt{\Gamma_r^2 + \Gamma_i^2} \quad e, \quad (3.84)$$

$$\varphi = \arctg \frac{\Gamma_i}{\Gamma_r}. \quad (3.85)$$

A relação entre o coeficiente de reflexão com a impedância (CHANG, 2000) é dada por:

$$\Gamma = \frac{Z - Z_0}{Z + Z_0}. \quad (3.86)$$

Usando a definição (3.81), podemos reescrever (3.86) como:

$$\Gamma = \frac{\bar{Z} - 1}{\bar{Z} + 1}. \quad (3.87)$$

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

$$VSWR = \frac{V_{\max}}{V_{\min}} = \frac{1+|\Gamma|}{1-|\Gamma|}. \quad (3.88)$$

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

A perda de retorno e a eficiência de reflexão (CHANG, 2000) também são obtidas a partir do coeficiente de reflexão pelas seguintes relações (em dB), respectivamente:

$$RL(dB) = -20 \log |\Gamma|, \quad (3.89)$$

$$e_r = 1 - |\Gamma|^2. \quad (3.90)$$

3.9 Antena Ressoradora Dielétrica (DRA)

Nas últimas duas décadas, duas classes de inovadoras antenas têm sido investigadas e extensivamente reportadas na literatura. São elas, a antena de microfita (*microstrip*) e as antenas ressoadoras dielétricas, ambas amplamente adequadas para o desenvolvimento da moderna telecomunicação sem fio (*wireless*). O uso de um ressoador dielétrico como antena ressonante foi proposto pelo professor S. A. Long e aceito em 1983, através da publicação do estudo de antenas ressoadoras cilíndricas (LONG; MCALLISTER; SHEN, 1983).

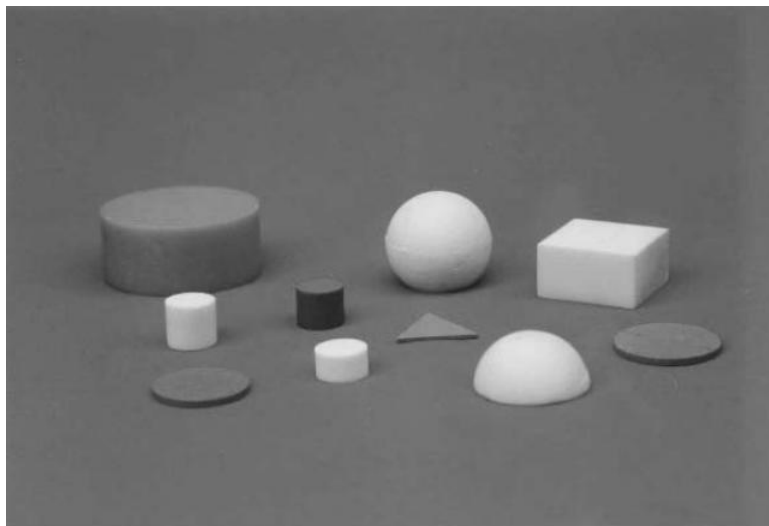
A grande vantagem nesse tipo de antenas é o fato de não possuírem perdas por condução elétrica, como ocorre nas antenas metálicas tradicionais. Suas perdas pequenas, na prática, são referentes a imperfeições nos materiais dielétricos, no qual as antenas são fabricadas. Com isso, as antenas ressoadoras dielétricas possuem grande eficiência de irradiação, tornando possível a utilização das DRAs em aplicações acima de microondas, próximas de ondas milimétricas, onde as perdas por condução se tornam muito grandes (LUCK; LEUNG, 2003).

Depois de a DRA cilíndrica ser estudada, estudos posteriores para DRAs retangulares (MCALLISTER; LONG; CONWAY, 1983) e semi-esféricas (MCALLISTER; LONG, 1984) foram realizados pela comunidade científica. Outras formas também acabaram sendo

estudadas, incluindo a triangular (ITTIPIBOON *et al.*, 1993), esférica (LEUNG; LUK; YUNG, 1994) e anel-cilíndrico (MONGIA *et al.*, 1993; LEUNG *et al.*, 1997).

A Figura 31 mostra as diferentes formas geométricas para as DRAs, que, independentemente da sua forma, irradia conforme dipolos magnéticos quando operam no seu modo fundamental. Quando comparadas a antenas de microfita levam vantagens devido sua maior largura de banda (*BW*). Isso porque a antena de microfita irradia somente em duas linhas estreitas, enquanto que as DRAs irradiam através de toda sua superfície, exceto a superfície em contato com o plano aterrado. A anulação de ondas na superfície é outra vantagem em relação à microfita.

Figura 31 - Diferentes formas geométricas para as DRAs: cilíndrica, semi-esférica, retangular, esférica e as de baixo perfil: disco circular e triangular.



Fonte: (LUCK; LEUNG, 2003).

Contudo, diversas características das DRAs e antenas de microfita são comuns, porque ambas comportam-se como cavidades ressonantes. As características que tornam as DRAs adequadas potencialmente para aplicações são:

- Possuírem geometria simples: cilíndrica, esférica, retangular, as quais são fáceis de fabricação.

- Muito compactas em alta frequência, com alto valor de ϵ_r' (30 a 100). E possuem dimensão proporcional a $\lambda_0/\sqrt{\epsilon_r'}$, onde λ_0 é o comprimento de onda no espaço livre na frequência de ressonância (f_0) da DRA.
- Tem grande eficiência de irradiação, por não apresentar perdas por condução.
- Possuem mecanismo de excitação simples, flexíveis e fáceis de controlar.
- Diferentes padrões de irradiação de campo distante são permitidos. Para uma dada geometria do ressoador, o padrão de irradiação pode ser alterado simplesmente por meio da mudança do modo de ressonância excitado.

Os tipos de DRAs em suas geometrias devem satisfazer várias especificações, incluindo a frequência de ressonância (f_0), a distribuição de campo dentro do ressoador, o campo irradiado e largura de banda (BW).

3.10 Análise do DRA Cilíndrico

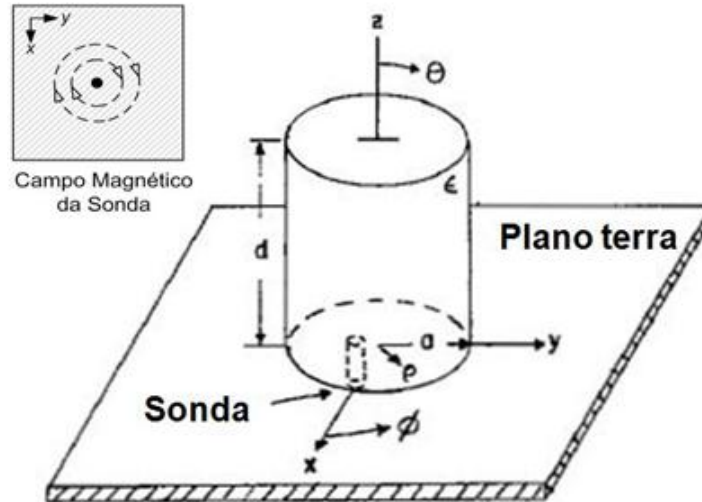
Os principais modos ressonantes são chamados *Transversal Elétrico* (TE) e o *Transversal Magnético* (TM), podendo também aparecer os modos híbridos (HEM). Os modos TE e TM podem ser entendidos como aqueles modos cuja componente de campo elétrico e magnético, respectivamente em um eixo, é nula, ou, equivalentemente, duas componentes de campo transversais (perpendiculares) em um eixo.

A Figura 32 mostra a geometria de um DRA cilíndrico, de raio a , e altura d . A solução aproximada para os campos dentro do ressoador, em coordenadas cilíndricas, aplicando-se o modelo de cavidades ressonantes, e assumindo que a superfície dos condutores são perfeitamente magnéticas, para o modos TE e TM, na direção de z , são dados por:

$$\psi_{TE_{n\phi m}} = J_n \left(\frac{X_{np}^{TE}}{a} \rho \right) \left\{ \frac{\text{sen}(n\phi)}{\cos(n\phi)} \right\} \text{sen} \left[\frac{(2m+1)\pi z}{2d} \right], \quad (3.91)$$

$$\psi_{TM_{n\phi m}} = J_n \left(\frac{X_{np}^{TM}}{a} \rho \right) \left\{ \frac{\text{sen}(n\phi)}{\cos(n\phi)} \right\} \cos \left[\frac{(2m+1)\pi z}{2d} \right]. \quad (3.92)$$

Figura 32 - DRA cilíndrico com plano de terra em $z = 0$.



Fonte: (LUCK; LEUNG, 2003).

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 ($m = z$). E J_n é a função de Bessel de ordem n de primeiro modo.

A escolha de $\sin(n\phi)$ e $\cos(n\phi)$ depende da posição de alimentação e X_{np}^{TE}, X_{np}^{TM} são raízes que satisfazem as equações abaixo:

$$\text{TE } J_n(X_{np}^{TE}) = 0, \quad (3.93)$$

$$\text{TM } J_n'(X_{np}^{TE}) = 0. \quad (3.94)$$

em que, J_n' é derivada de ordem n da função de Bessel de primeiro modo em relação a r . A equação de separação:

$$k_\rho^2 + k_z^2 = \epsilon_r \left(\frac{2\pi f}{c} \right)^2, \quad (3.95)$$

em que, k_ρ e k_z são o número de onda dentro do ressoador nas direções ρ e z , respectivamente, f é a frequência de ressonância e c a velocidade da luz. Os números de ondas, assumindo superfícies condutoras perfeitamente magnéticas, são:

$$k_\rho = \frac{1}{a} \left\{ \frac{X_{np}^{TE}}{X_{np}^{TM}} \right\}, \quad (3.96)$$

$$k_z = \frac{(2m+1)\pi}{2d}. \quad (3.97)$$

Pode-se obter a frequência de ressonância substituindo as equações (3.96) e (3.97) na equação (3.95):

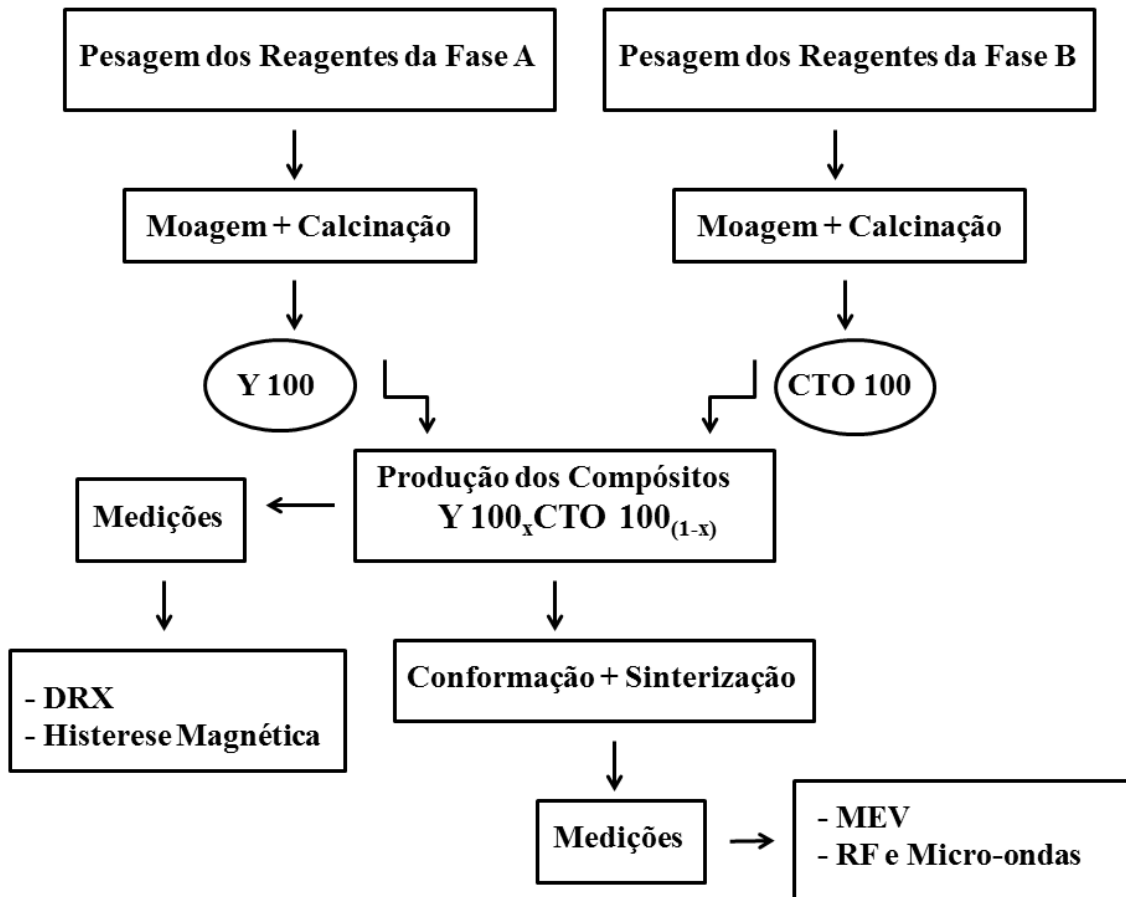
$$f_{npm} = \frac{1}{2\pi a \sqrt{\mu\epsilon}} \sqrt{\left\{ \frac{X_{np}^{TE}}{X_{np}^{TM}} \right\} + \frac{(\pi a)^2}{4d^2} (2m+1)^2}. \quad (3.98)$$

Com isso, observa-se que o ressoador dielétrico cilíndrico oferece grande flexibilidade, pois, através da razão entre o raio (a) e a altura (d) do ressoador, pode-se controlar a frequência de ressonância, uma vez que a permissividade (ϵ) e a permeabilidade (μ) são características do próprio material em estudo.

4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Nesta seção, são apresentados os procedimentos experimentais praticados neste trabalho. São descritos os materiais, equipamentos e métodos empregados para o processamento e caracterização dos materiais cerâmicos sob investigação, bem como a metodologia de preparação de espécies para cada tipo de medição. A Figura 33 ilustra as etapas da metodologia experimental utilizada nesta Tese, para obtenção das matrizes cerâmicas A ($\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$) e B (CaTiO_3) e produção da série de compósitos formados a partir dessas duas fases.

Figura 33 - Fluxograma do procedimento experimental.

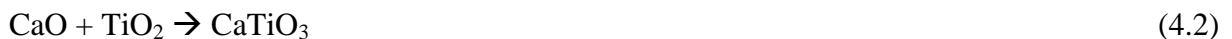
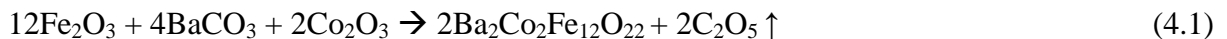


Fonte: Próprio Autor.

4.1 Síntese Cerâmica

A síntese de materiais cerâmicos envolve a seleção e homogeneização dos reagentes; tratamento térmico subsequente, denominado calcinação, visando à síntese de uma fase. Quando realizada pela submissão de uma mistura de óxidos a elevadas temperaturas, é denominado processo de reação de estado sólido ou método cerâmico convencional (FREIRE, 2008; ROCHA, 2006).

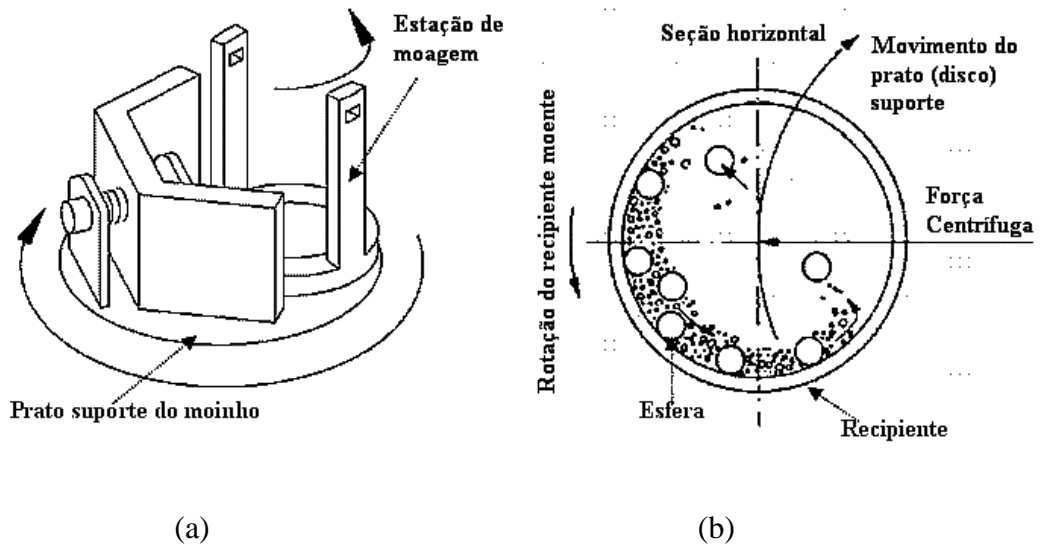
A preparação do pó policristalino da matriz cerâmica $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ (Y 100) foi feita a partir das pesagens dos reagentes BaCO_3 (99,9 %, Aldrich), Co_2O_3 (99,9 %, Aldrich) e Fe_2O_3 (99,9 %, Aldrich). A matriz cerâmica CaTiO_3 (CTO 100) foi produzida a partir das pesagens dos reagentes CaO (99,9 %, Vetec) e TiO_2 (99,9 %, Vetec), obedecendo-se a estequiometria necessária para obtenção das fases desejadas. A reação química que melhor descreve as sínteses, ignorados outros mecanismos que possam envolver reações intermediárias e laterais, é representada em (4.1) e (4.2). Todos os óxidos de partida foram pré-calcinados a 500 °C por 2 horas a uma taxa de 5 °C/min, para retirada de possíveis impurezas e umidade.



Posteriormente, esses reagentes foram macerados juntos e depositados em reatores de poliacetal, e acrescentado esferas de zircônia obedecendo a proporção de 98,7 gramas de esferas para cada 10 g de reagentes, e com esses reatores realizamos a moagem mecânica de alta energia por 1 hora para a fase $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ (Y 100) e 2 horas para a fase CaTiO_3 (CTO 100) em moinho planetário *Fritsch Pulverisette 6* com o objetivo de melhor homogeneizar os reagentes de partida e ativar o pó pela diminuição do tamanho das partículas. Sobre as esferas e os materiais inseridos nos reatores durante esse processo de moagem, agem forças centrífugas originadas da rotação do recipiente sobre seu próprio eixo (e translação em relação ao suporte), e, ainda, devido à rotação (sobre seu próprio eixo) do suporte que o sustenta, conforme ilustrado na Figura 34 (a) (daí a terminologia moinho planetário). O recipiente e o suporte giram em direções divergentes, de forma que as forças centrífugas atuam alternadamente nas mesmas direções e em sentidos opostos aos movimentos experimentados pelos recipientes. Isto resulta num efeito friccional, pela passagem das esferas pelas paredes

internas do recipiente, e num efeito impactante, devido às colisões entre as esferas e as paredes do recipiente, apresentado na Figura 34 (b).

Figura 34 - (a) Estação de moagem e suporte do moinho para os recipientes, (b) movimentos experimentados pelo recipiente durante a moagem mecânica.



Fonte: (FREIRE, 2008).

As moagens foram feitas em condições atmosféricas ambiente com velocidade de rotação de 370 rpm. Os pós resultantes do processo de moagem para as duas fases foram transferidos para diferentes cadinhos de alumina e levados a forno resistivo (marca “Jung”, modelo N1100) para sofrerem calcinação em 1100 °C durante 4 horas a uma taxa de 2 °C/min.

4.2 Difração de raios-X

Os pós resultantes da calcinação foram investigados por difração de raios-X, visando a confirmação das fases desejadas e caracterização de estrutura cristalina. Os dados difratométricos foram obtidos por um difratômetro de raios-X (*Rigaku* modelo *DMAXB*) na geometria parafocal Bragg-Brentano. O difratômetro era composto por um monocromador, um tubo convencional de raios-X (alvo de cobre), ajustado para operar com uma potência máxima de 2 kW, um goniômetro, um conjunto de fendas e um sistema de detecção. Foi utilizada radiação das linhas $K\alpha_1$ do cobre, o qual possui comprimento de onda aproximadamente igual a 1,54056 Å.

As amostras (pós) foram fixadas a uma porta-amostra (de silício) por colagem (com graxa de silicone) e submetidas à incidência de um feixe de raios-X. Completam as condições experimentais empregadas: temperatura ambiente próxima a 25 °C, passo angular (2θ) igual a 0,02°, ângulo inicial (2θ) igual a 20°, ângulo final (2θ) igual a 80° e velocidade angular do feixe igual a 0,5°/min em modo contínuo.

No arquivo de controle de entrada de dados para o refinamento de estruturas pelo método de Rietveld, utilizando-se o programa *DBWS9807a*, foram selecionadas as seguintes instruções no modelo de refinamento:

- raios-X (0);
- função perfil *Pseudo-Voigt* (5);
- número de fases igual a um para a fase isolada identificada (1);
- modelo de fundo (*background*) representado por polinômio de 5ª ordem em 2θ (0);
- nenhuma região excluída (0);
- nenhum conjunto de fatores de espalhamento atômico adicionados manualmente (0);
- difratômetro de raios-X (0);
- função *March-Dollase* como modelo de orientação preferencial (1);
- modelo de assimetria de *Riello* (1);
- modelo de rugosidade combinado (1);
- formato livre para arquivo de entrada contendo os dados de difração observados (1);
- nenhuma correção ou utilização de padrão interno para absorção (0).

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

O programa usado para a análise Rietveld, *DBWS9807a*, tem um arquivo de entrada no formato de texto que contém todos os dados da estrutura de um material similar ao da amostra identificada. Dentro deste arquivo existem sequências de *codewords* que determinam

quais os parâmetros instrumentais e estruturais a serem refinados. A Tabela 1 mostra a sequência usada no processo de refinamento.

Tabela 1 - Sequência de parâmetros no refinamento das amostras.

Codeword	Parâmetros
1	Deslocamento da amostra
2	Fundo (background)
3	Fator de escala
4	W
5	Fator de assimetria
6	NA e NB
7	Parâmetros de rede ($a, b, c ; \alpha, \beta, \gamma$) e orientação preferencial, se existir
8	Posições atômicas (x, y, z) e parâmetros térmicos isotrópicos ou anisotrópicos
9	V e U
10	Fator de ocupação, se necessário

Fonte: Próprio Autor.

O procedimento para realização do refinamento consistiu, primeiramente, em ajustar parâmetros de deslocamento da amostra com relação ao plano do cristal, fundo (background), fator de escala, largura do pico de difração a meia altura (W), fator de assimetria, perfil de pico (NA e NB), parâmetros de rede ($a, b, c ; \alpha, \beta, \gamma$), possível orientação preferencial, posições atômicas (x, y, z), parâmetros térmicos isotrópicos ou anisotrópicos e parâmetros instrumentais (U e V). Devemos ressaltar que não refinamos as posições atômicas especiais, visto que isso é um parâmetro intrínseco da amostra, e muita atenção foi dada ao refinamento dos parâmetros de rede.

Os dados extraídos do arquivo de saída do refinamento Rietveld (RIETVELD, 1969) foi usado para calcular o tamanho médio das partículas (cristalitos). A análise do tamanho do cristalito (D_{hkl}) foi determinada usando a equação de Scherrer (4.3), onde K é o coeficiente de

forma (possuindo valor entre 0,9 e 1), λ é o comprimento de onda (1,5405Å), β é a largura de pico máxima a meia altura (*FWHM* - *full width at half maximum*) para cada fase e θ é o ângulo de difração.

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}. \quad (4.3)$$

O parâmetro β precisa ser corrigido usando a seguinte equação:

$$\beta = \sqrt{W_{\text{exp}}^2 - W_{\text{inst}}^2}, \quad (4.4)$$

em que, W_{exp} e W_{inst} são respectivamente os comprimentos experimentais e instrumentais, obtido do padrão LaB₆ usando a equação:

$$W_{\text{inst}}^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W, \quad (4.5)$$

no qual U , V , W foram obtidos do arquivo de saída extraído do refinamento de Rietveld para a amostra de LaB₆. O tamanho do cristalito foi obtido assumindo o coeficiente $K = 1$ (considerando a forma aproximadamente esférica).

4.3 Fabricação das Pastilhas Cerâmicas

As pastilhas cerâmicas foram preparadas dos pós calcinados, sem a necessidade de acrescentar ligantes como o PVA (Álcool Polivinil, 10 % Vol.) ou TEOS (Tetraetilortosilicato) para reduzir a fragilidade. As amostras foram prensadas (conformadas) em fôrma cilíndrica de aproximadamente 15 mm de diâmetro, sob uma pressão de 166,5 MPa em prensa hidráulica, sinterizadas a 1250 °C durante 4h em refratários e deixadas resfriar a uma taxa de 1,6 °C/min. a temperatura ambiente. Receberam, então, a nomenclatura conforme a Tabela 2.

Tabela 2 - Sumário descritivo das amostras preparadas.

Nomenclatura	Descrição da amostra
CTO 100	CaTiO_3
YCT 10	$(\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22})_{0,10}(\text{CaTiO}_3)_{0,90}$
YCT 15	$(\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22})_{0,15}(\text{CaTiO}_3)_{0,85}$
YCT 20	$(\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22})_{0,20}(\text{CaTiO}_3)_{0,80}$
YCT 25	$(\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22})_{0,25}(\text{CaTiO}_3)_{0,75}$
Y 100	$\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$

Fonte: Próprio Autor.

4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

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

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

4.5 Histerese Magnética

As curvas de histerese magnética das amostras foram obtidas a temperatura ambiente com um magnetômetro de amostras vibrantes. O magnetômetro foi previamente calibrado usando fio de Ni, e a magnetização obtida em unidade de emu/g.

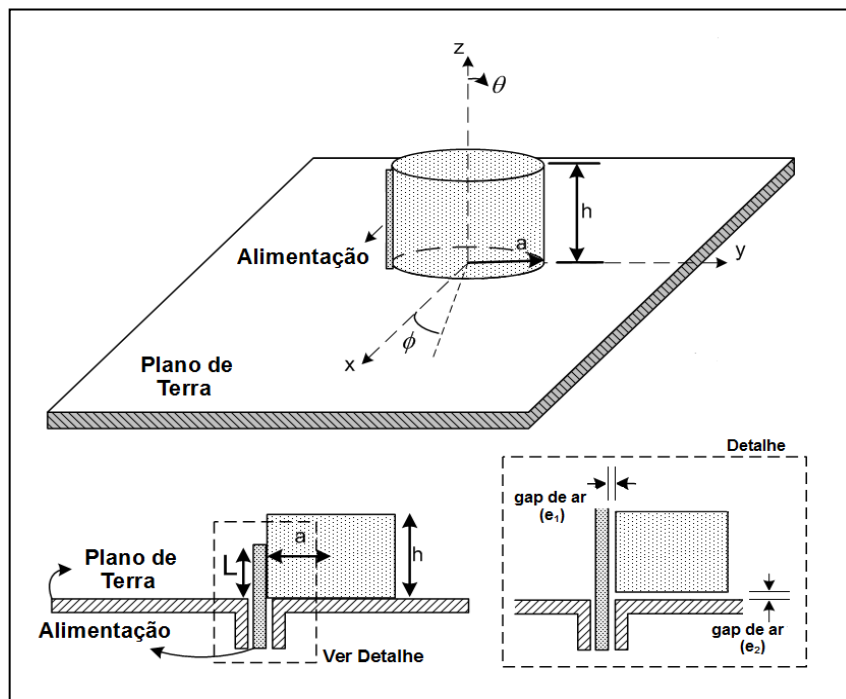
4.6 Medidas em Radiofrequência

As medidas dielétricas foram primeiramente realizadas à temperatura ambiente (303 K), através de um analisador de impedância (*Agilent 4294A*) controlado por computador, varrendo-se a faixa de frequência de 1 Hz a 1 MHz. Este estudo prévio foi importante para o posterior estudo com variação de temperatura (313 a 673 K) em uma faixa de 1 Hz a 1 MHz de frequência. Os critérios atendidos nas medidas realizadas com variação de temperatura foram: menores valores de perdas dielétricas e maiores valores de permissividade dielétrica em radiofrequência, respectivamente, para os compósitos produzidos a partir das fases $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ (Y 100) e CaTiO_3 (CTO 100). Um controlador eletrônico digital microprocessado (*COEL HW4200*), interligado a uma estufa, e acoplado a um analisador de impedância (*Solartron SI 1260*) foram usados nesta segunda parte de experimentos em RF. As amostras foram polidas com lixa fina de papel para tornar a superfície das amostras lisas e paralelas, e tinta condutora de prata foi utilizada para fixação dos eletrodos.

4.7 Medidas em Micro-ondas

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

Figura 35 - (a) Configuração da antena sobre o plano terra; (b) Vista de perfil; (c) Detalhe ampliado do gap de ar.



Fonte: (ROMEY, 2014).

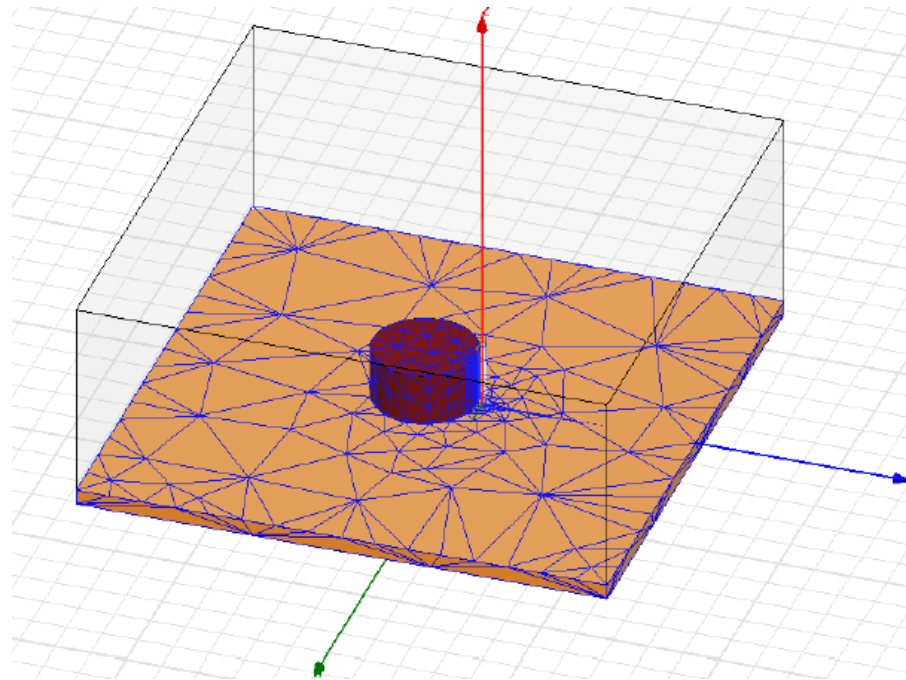
4.8 Simulação Numérica (HFSS)

O programa HFSS (*High Frequency Structure Simulator*), desenvolvido pela ANSYS Inc, calcula os parâmetros S (KAI, 2000) de estruturas passivas e a distribuição tridimensional dos campos dentro de uma estrutura. Os parâmetros S são relações entre ondas que entram e saem nos portos do dispositivo a caracterizar. O S_{11} é o coeficiente de reflexão

de entrada. O S_{12} é o coeficiente de transmissão, o S_{21} é o coeficiente de transmissão inverso e o S_{22} é o coeficiente de reflexão da saída (KAI, 2000; ALMEIDA, 2011).

O HFSS utiliza o método de elementos finitos em seus processos de simulação. Esse método consiste em dividir em pequenas regiões (elementos) o objeto que está sendo analisado, como mostra a Figura 36. Através desse programa, podem-se estimar diversos parâmetros de uma antena, como diagramas de radiação, diretividade e ganho, dentre outros (ALMEIDA, 2011).

Figura 36 - Exemplo dos elementos finitos distribuídos na DRA e no plano de terra.



Fonte: (COSTA, 2007)

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

$$BW = \frac{\Delta f}{f_0} = \frac{s-1}{\sqrt{sQ}}, \quad (4.6)$$

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

A frequência de ressonância do ressoador na antena ($f_r = f_0$) é o valor de frequência em que a perda de retorno é mínima. Os valores de perda de retorno indicam a razão do quanto de energia fornecida para o ressoador é devolvida ao analisador de rede. Valores de perda de retorno próximos à 0 (zero) dB indicam que toda energia é devolvida a fonte (KAJFEZ; GUILLON, 1986; LUCK; LEUNG, 2003).

4.9 Coeficiente de Temperatura da Frequência de Ressonância (τ_f)

O parâmetro que indica a estabilidade térmica do ressoador é conhecido como coeficiente de temperatura da frequência de ressonância (τ_f). Ele indica o quanto a frequência de ressonância varia com a mudança de temperatura. Em dispositivos eletrônicos, como os ressoadores de micro-ondas, o rendimento é melhorado quando os valores de τ_f estão os mais próximos possíveis de zero. Circuitos de micro-ondas devem ter valores baixos para τ_f . A origem desta grandeza está relacionada ao coeficiente de expansão linear α_L , o qual afeta as dimensões do ressoador e sua constante dielétrica com a temperatura (SEBASTIAN, 2008; REANEY; IDDLES, 2006).

A expressão que representa matematicamente τ_f é dada por (SEBASTIAN, 2008):

$$\tau_f = -\alpha_L - \frac{\tau_\epsilon}{2}, \quad (4.7)$$

onde τ_ϵ é o coeficiente de temperatura da permissividade e α_L é o coeficiente de expansão linear do material dielétrico.

Quando a temperatura varia lentamente, pode-se experimentalmente medir τ_f através do deslocamento do pico de frequência de ressonância. Para a obtenção dos dados do τ_f , deve-se manter a mesma configuração de medição que a do método apresentado por (COURTNEY, 1970), ou seja, o ressoador sob temperatura controlada. Desta forma, a variação da frequência de ressonância é graficada em função da temperatura (SEBASTIAN, 2008; KONO *et al.*, 2006; WERSING, 1996). Se, por exemplo, a faixa de aquecimento for de 30 a 80°C, então, τ_f é calculado a partir da inclinação da curva usando a expressão (4.8), (SEBASTIAN, 2008):

$$\tau_f = \frac{f_{80} - f_{30}}{f_{30}(80 - 30)} = \frac{1}{f} \frac{\Delta f}{\Delta T} \cdot 10^6. \quad (4.8)$$

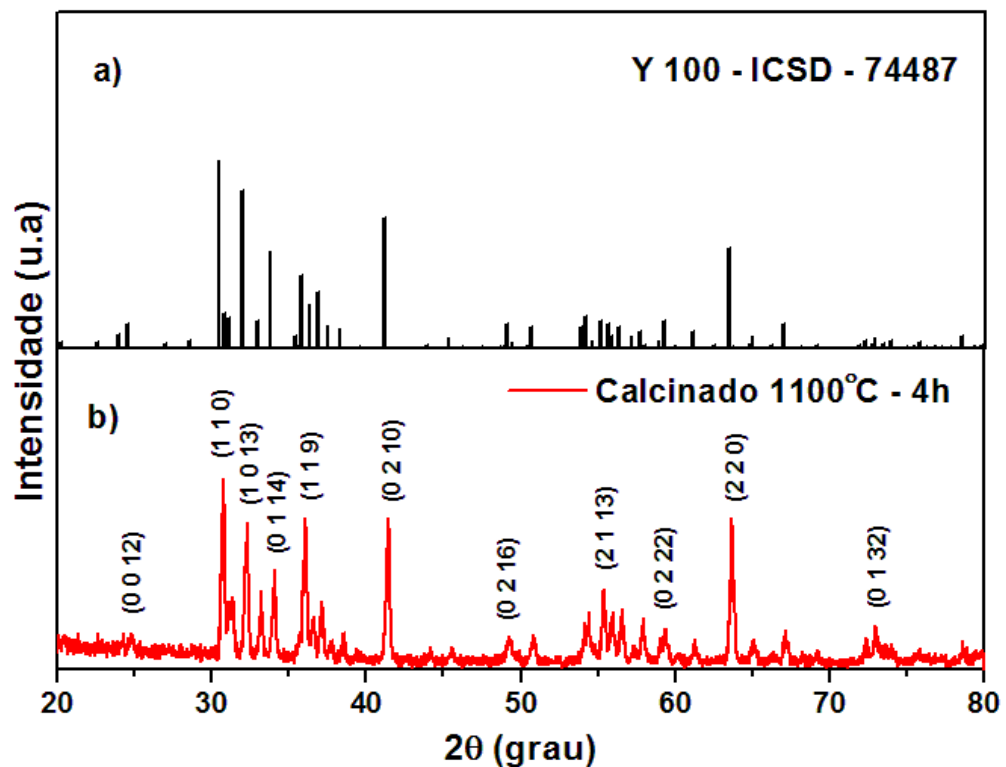
Em geral, f (frequência inicial) é tomada como sendo a frequência de ressonância em temperatura ambiente. O valor de τ_f , nesse caso, é dado em ppm/°C (partes por milhão por graus Célsius). Para aplicações em dispositivos de micro-ondas, onde a estabilidade térmica é característica fundamental, é interessante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

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Identificação de Fase e Análise Rietveld

As Figuras 37 (a) e (b) mostram o difratograma padrão (ICSD) e o obtido do pó calcinado a 1100 °C por 4 horas através da moagem mecânica de alta energia durante 1 hora, respectivamente. A natureza dos padrões de difração mostra a formação da fase isolada $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ (Y 100). A identificação dos picos de difração foi realizada e concorda com a estrutura cristalina hexagonal reportada (BAI *et al.*, 2002; HSIANG, YAO, 2007).

Figura 37 - (a) Difratograma padrão e (b) o obtido através da moagem mecânica por 1h ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$).

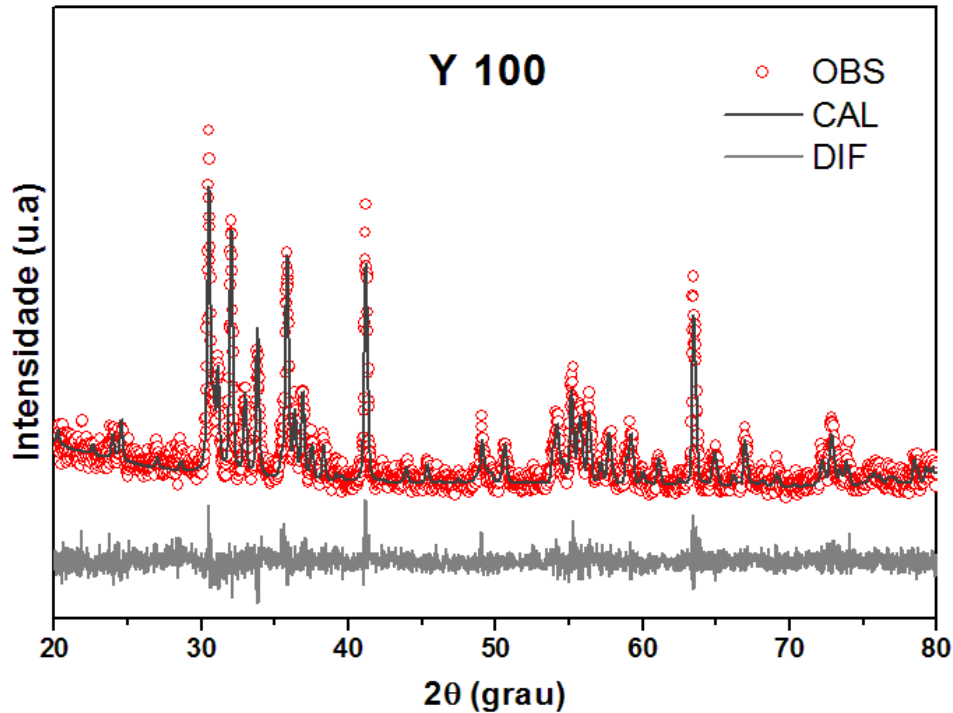


Fonte: Próprio Autor.

A análise quantitativa de fase realizada pelo refinamento Rietveld confirmou a estrutura cristalina hexagonal com parâmetros de rede $a = b = 5,8560 \text{ \AA}$, $c = 43,4970 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 120^\circ$, e volume da cela unitária = $1292,3 \text{ \AA}^3$. O difratograma observado

(OBS), calculado (CAL) e a diferença (DIF = OBS – CAL) é mostrado na Figura 38 para o refinamento Rietveld da amostra Y 100.

Figura 38 - Padrões de Difração do refinamento de Rietveld para $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1,5405 \text{ \AA}$).



Fonte: Próprio Autor.

A Tabela 3 mostra os sítios, as posições atômicas (x , y , z) e o fator de ocupação (S_0) para o índice de convergência $R_{wp} = 16,06 \%$ (*weighted residual erro*), $R_{exp} = 14,51 \%$ (*value expected for R_{wp}*), $S = 1,11$ (*goodness of fit*), onde S é dado pela razão R_{wp} e R_{exp} , obtido com o programa *DBWS9807a* para análise de DRX através do método de Rietveld de refinamento para amostras policristalinas. O tamanho médio dos cristalitos foi de aproximadamente 50 nm.

Tabela 3 - Parâmetros refinados para a hexaferrita ($\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$) modelo usando dados de Difração de Elétrons ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1,5405 \text{ \AA}$) *.

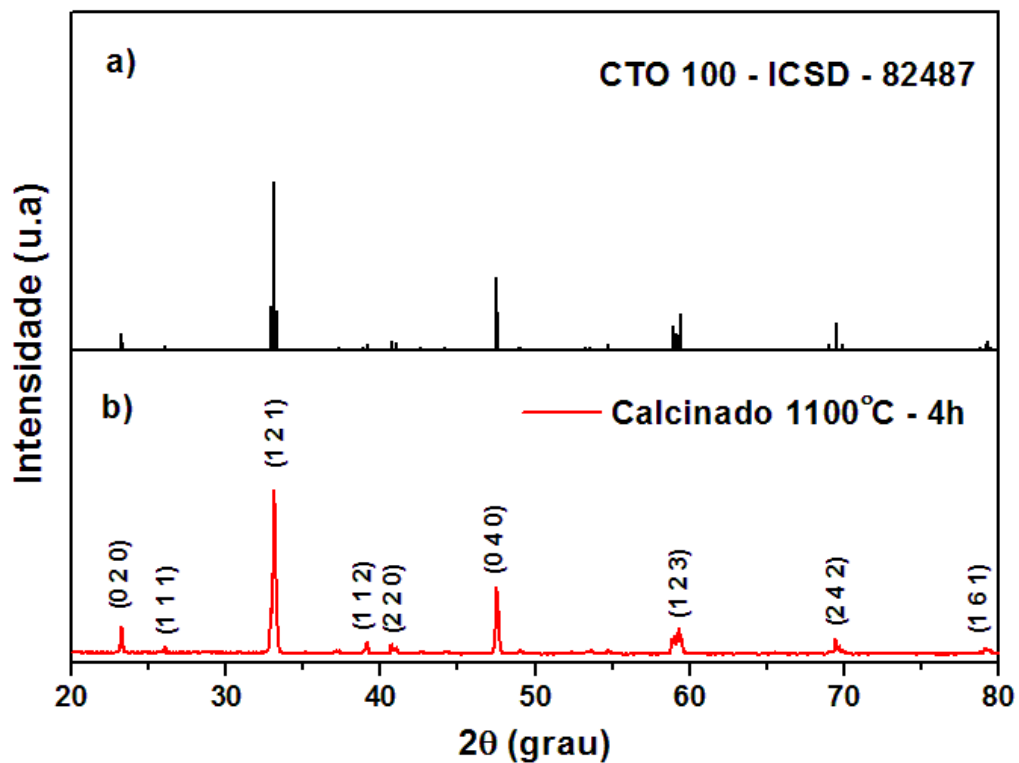
Átomos	Sítio	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>So</i>
Ba ₁	6 c	0	0	0,3	1
Fe ₁ / Co ₁	6 c	0	0	0,3763	0,8571/0,1429
Fe ₂ / Co ₂	6 c	0	0	0,1523	0,8571/0,1429
Fe ₃ / Co ₃	6 c	0	0	0,0656	0,8571/0,1429
Fe ₄ / Co ₄	3 b	0	0	0,5	0,8571/0,1429
Fe ₅ / Co ₅	18 h	0,5043	0,4957	0,1098	0,8571/0,1429
Fe ₆ / Co ₆	3 a	0	0	0	0,8571/0,1429
O ₁	6 c	0	0	0,4197	1
O ₂	6 c	0	0	0,1975	1
O ₃	18 h	0,1603	0,8397	0,0292	1
O ₄	18 h	0,8312	0,1688	0,0846	1
O ₅	18 h	0,1774	0,8226	0,1386	1

* Grupo espacial: R-3 m H (166).

Fonte: Próprio Autor.

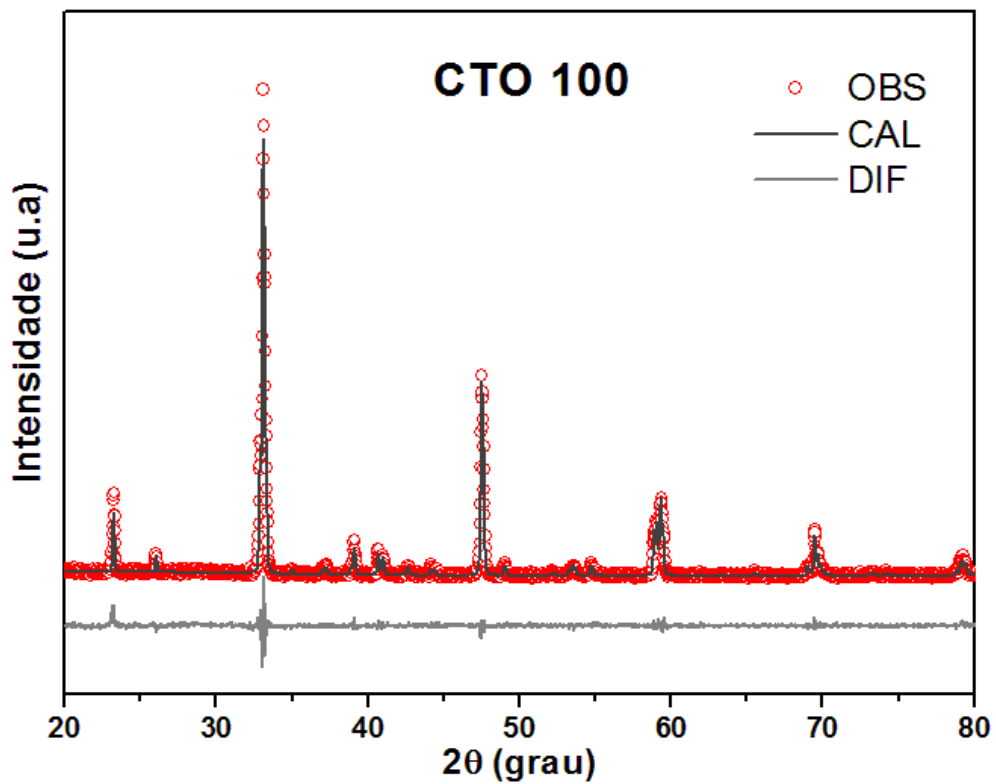
A Figura 39 (a-b) mostra o difratograma padrão (ICSD) e o obtido pelo pó calcinado a 1100 °C por 4h através da moagem mecânica de alta energia durante 2 horas, respectivamente. A natureza dos padrões de difração mostra a formação da fase isolada CaTiO₃ (CTO 100). A identificação dos picos de difração foi realizada e concorda com a estrutura cristalina ortorrômbica reportada (WONG *et al.*, 2013; ALI, YASHIMA, 2005).

Figura 39 - (a) Difratograma padrão e (b) o obtido através da moagem mecânica por 2h (CuK_α, λ = 1,5405 Å).



Fonte: Próprio Autor.

A análise quantitativa de fase realizada pelo refinamento Rietveld confirmou a estrutura cristalina ortorrômbica com parâmetros de rede $a = 5,3765 \text{ \AA}$, $b = 5,4435 \text{ \AA}$, $c = 7,6388 \text{ \AA}$ e $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; volume da cela unitária = $223,7 \text{ \AA}^3$. O difratograma observado (OBS), calculado (CAL) e a diferença (DIF = OBS – CAL) é mostrado na Figura 40, para o refinamento Rietveld da amostra CTO 100.

Figura 40 - Padrões de Difração do refinamento de Rietveld para CaTiO_3 ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1,5405 \text{ \AA}$).

Fonte: Próprio Autor.

A Tabela 4 mostra os sítios, as posições atômicas (x , y , z) e o fator de ocupação (S_0) para o índice de convergência $R_{wp} = 12,43 \%$ (*weighted residual erro*), $R_{exp} = 10,27 \%$ (*value expected for R_{wp}*), $S = 1,21$ (*goodness of fit*), onde S é dado pela razão R_{wp} e R_{exp} , obtido com o programa *DBWS9807a* para análise de DRX através do método de Rietveld de refinamento para amostras policristalinas. O tamanho médio dos cristalitos foi de aproximadamente 83 nm.

Tabela 4 - Parâmetros refinados para (CaTiO₃) modelo usando dados de Difração de Raios-X (CuK_α, λ=1,5405 Å) *.

Átomos	Sítio	x	y	z	So
Ti ₁	4 b	0	0,5	0	1
Ca ₁	4 c	0,0064	0,0356	0,25	1
O ₁	4 c	0,5711	-0,0161	0,25	1
O ₂	8 d	0,2897	0,2888	0,0373	1

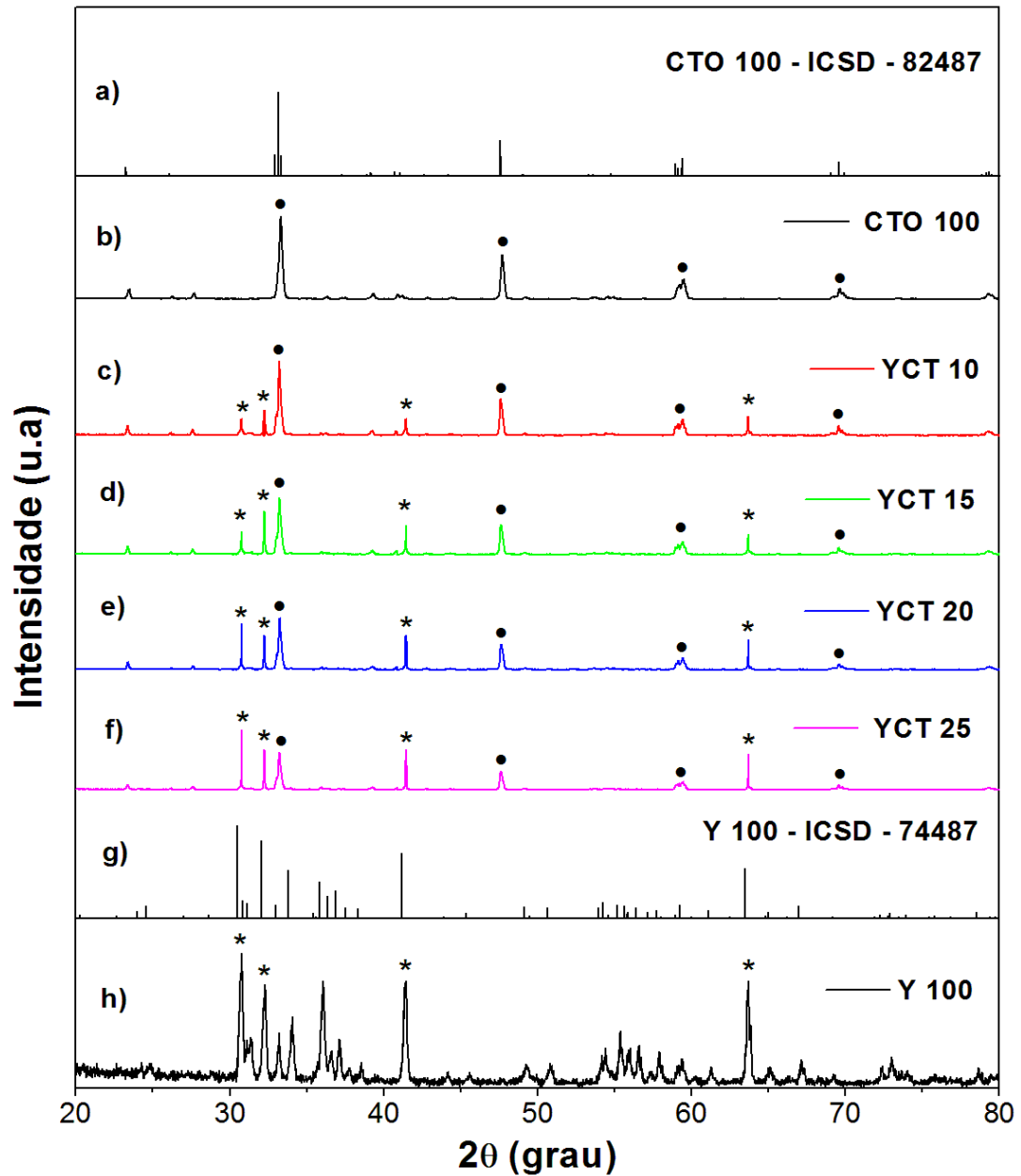
* Grupo espacial: P b n m (62).

Fonte: Próprio Autor.

A Figura 41 mostra os padrões de difração de raios-X, à temperatura ambiente, das amostras: (a) padrão de referência CTO 100 - ICSD - 82487 ; (b) CTO 100; (c) YCT 10; (d) YCT 15; (e) YCT 20 ; (f) YCT 25; (g) padrão de referência Y 100 - ICSD - 74487 e (h) Y 100. Observa-se nos difratogramas que, à medida que a fase Y aumenta, os picos de sua fase começam a aparecer e ganhar intensidade e, conseqüentemente, os picos da fase CTO perdem intensidade. Os picos de difração para todos os padrões concordam com os indexados previamente nas Figuras 37 e 39.

Comparando-se as fases isoladas CTO 100 e Y 100, percebe-se que nenhum deslocamento nas posições dos picos mais intensos foi observado. Observa-se ainda que não existe a presença de picos que não sejam das fases CTO e Y. Com isso, pode-se confirmar a formação de compósitos, onde, em cada fase intermediária, aparecem somente os picos das fases extremas e, que não houve reação entre elas.

Figura 41 - Padrões de difração de raios-X à temperatura ambiente das amostras: (a) padrão de referência CTO 100 – ICSD – 82487 ; (b) CTO 100; (c) YCT 10; (d) YCT 15; (e) YCT 20 ; (f) YCT 25; (g) padrão de referência Y 100 – ICSD – 74487 e (h) Y 100.

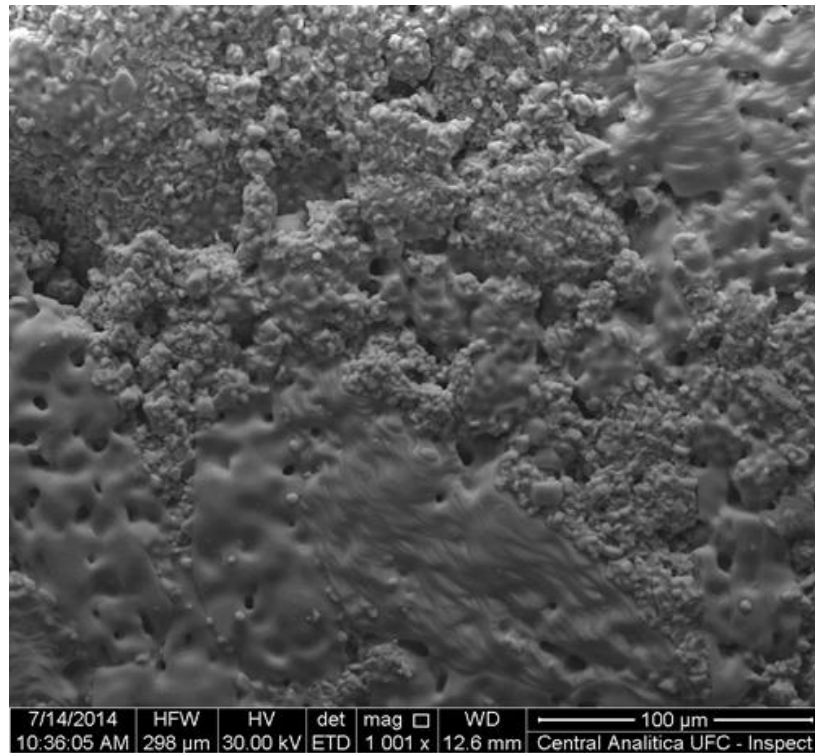


Fonte: Próprio Autor.

5.2 Microestrutura

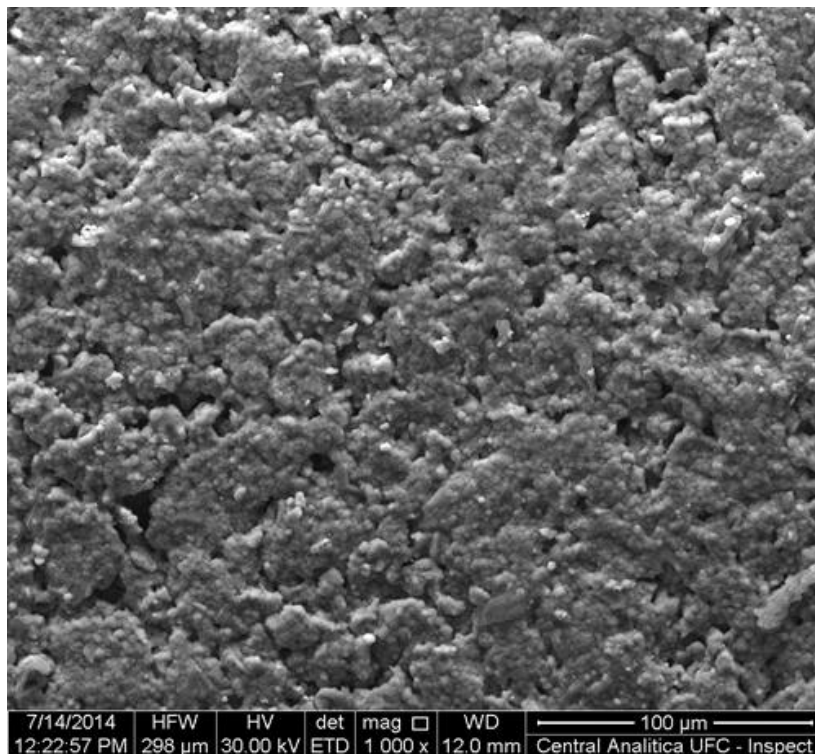
As Figuras 42 a 47 mostram as micrografias obtidas por MEV da superfície das amostras Y 100, CTO 100, YCT 10, YCT 15, YCT 20 e YCT 25, respectivamente, com fator de ampliação igual a 1000X.

Figura 42 - Micrografia da amostra Y 100 com um fator de ampliação 1000X.



Fonte: Próprio Autor.

Figura 43 - Micrografia da amostra CTO 100 com um fator de ampliação 1000X.

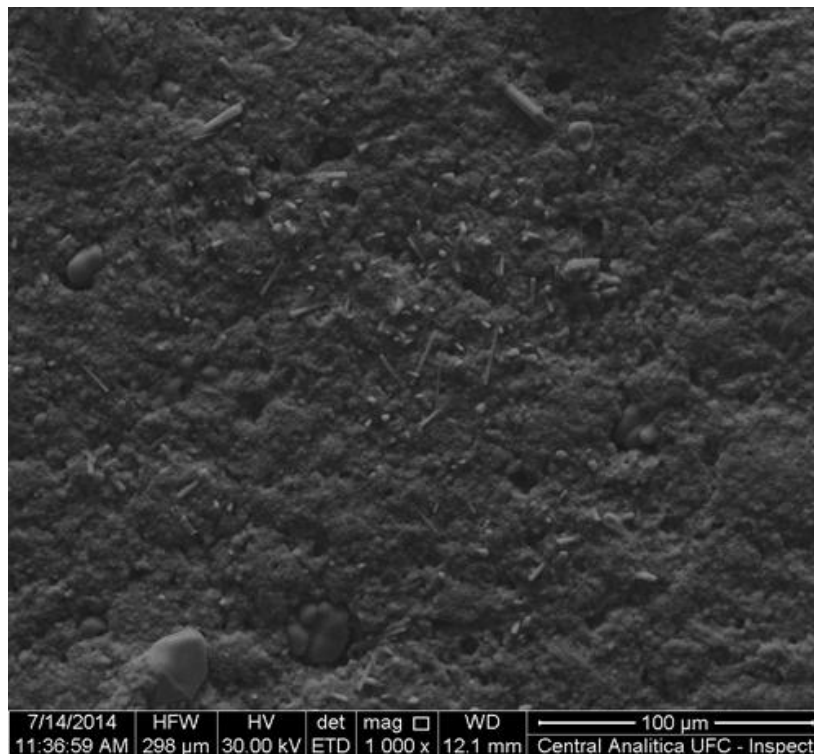


Fonte: Próprio Autor.

Para as amostras Y 100 e CTO 100 (Figura 42 e Figura 43), observamos que a morfologia dos grãos é bem difusa e aparentemente do tipo laminar, e se distribuem não uniformemente e de forma bem densa em toda a superfície das amostras, apresentando vacâncias ou porosidades de tamanho médio bem menor que os grãos que formam a estrutura das amostras.

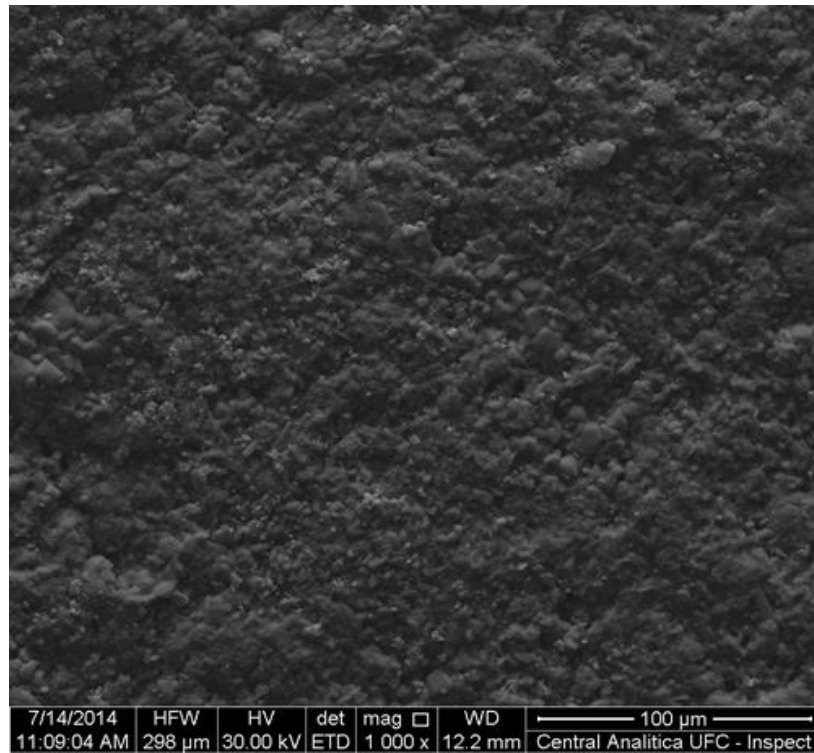
As fases isoladas de Y 100 e CTO 100 agregaram-se na formação da morfologia dos outros compósitos em estudo (Figuras 44 a 47), preservando suas características laminares de forma menos acentuada. Além disso, as micrografias mostram que o tamanho dos grãos das amostras variou distintamente e a porosidade diminuiu à medida que a fase Y 100 aumentou e, conseqüentemente, a fase CTO 100 diminuiu na série de compósitos. O compósito YCT 20 (Figura 46) apresenta a morfologia mais bem densificada e com grãos uniformemente distribuídos ao longo da superfície. Algumas fraturas ou irregularidades ao longo das superfícies das amostras podem ser atribuídas ao polimento ou conformação na confecção das mesmas. E, por fim, pode-se reafirmar novamente a formação dos compósitos, visto que nenhuma morfologia estranha as fases isoladas Y 100 ($\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$) e CTO 100 (CaTiO_3) apareceram nas demais amostras.

Figura 44 - Micrografia da amostra YCT 10 com um fator de ampliação 1000X.



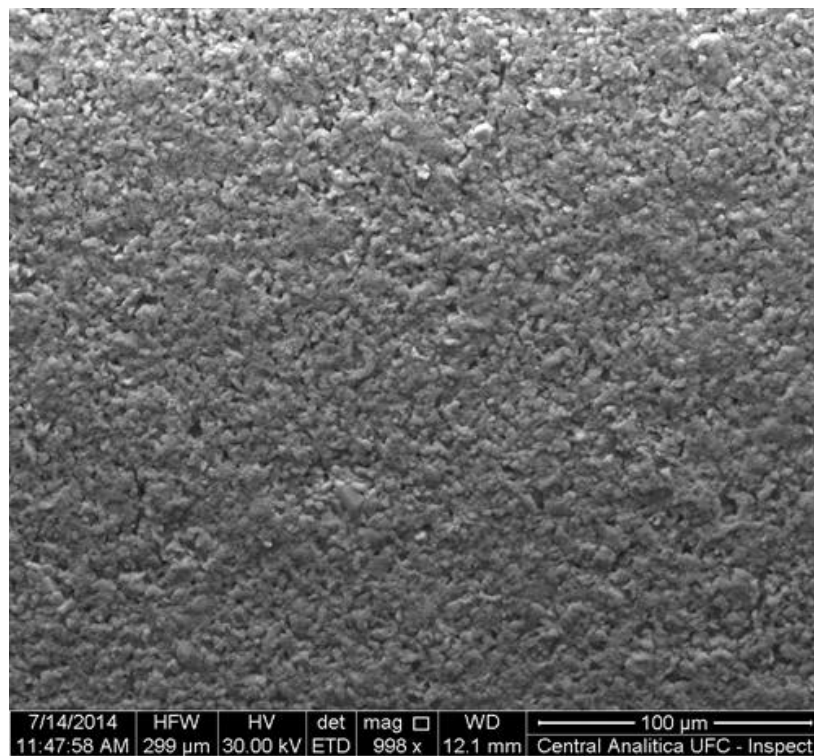
Fonte: Próprio Autor.

Figura 45 - Micrografia da amostra YCT 15 com um fator de ampliação 1000X.



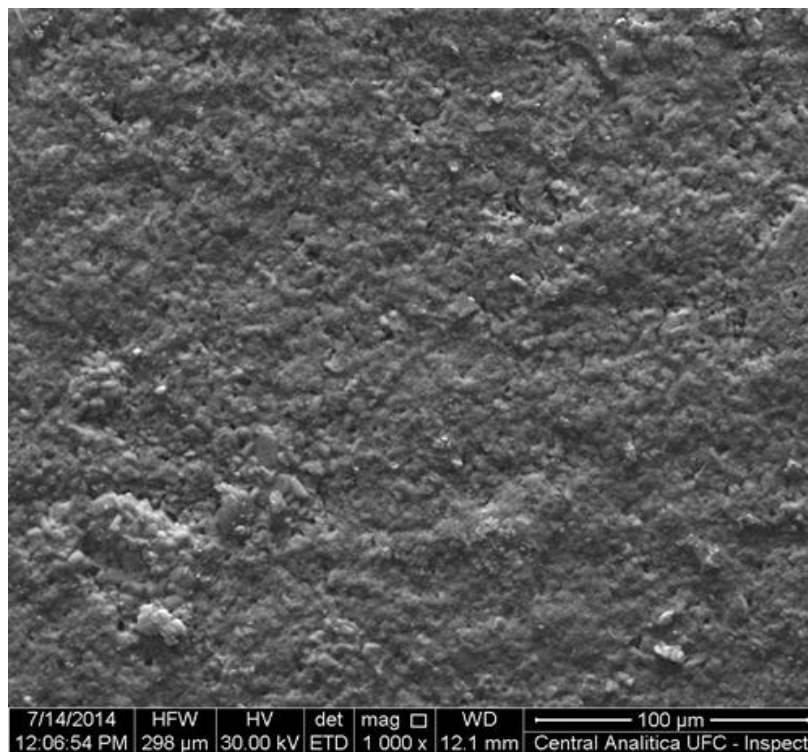
Fonte: Próprio Autor.

Figura 46 - Micrografia da amostra YCT 20 com um fator de ampliação 1000X.



Fonte: Próprio Autor.

Figura 47 - Micrografia da amostra YCT 25 com um fator de ampliação 1000X.



Fonte: Próprio Autor.

5.3 Análise Magnética

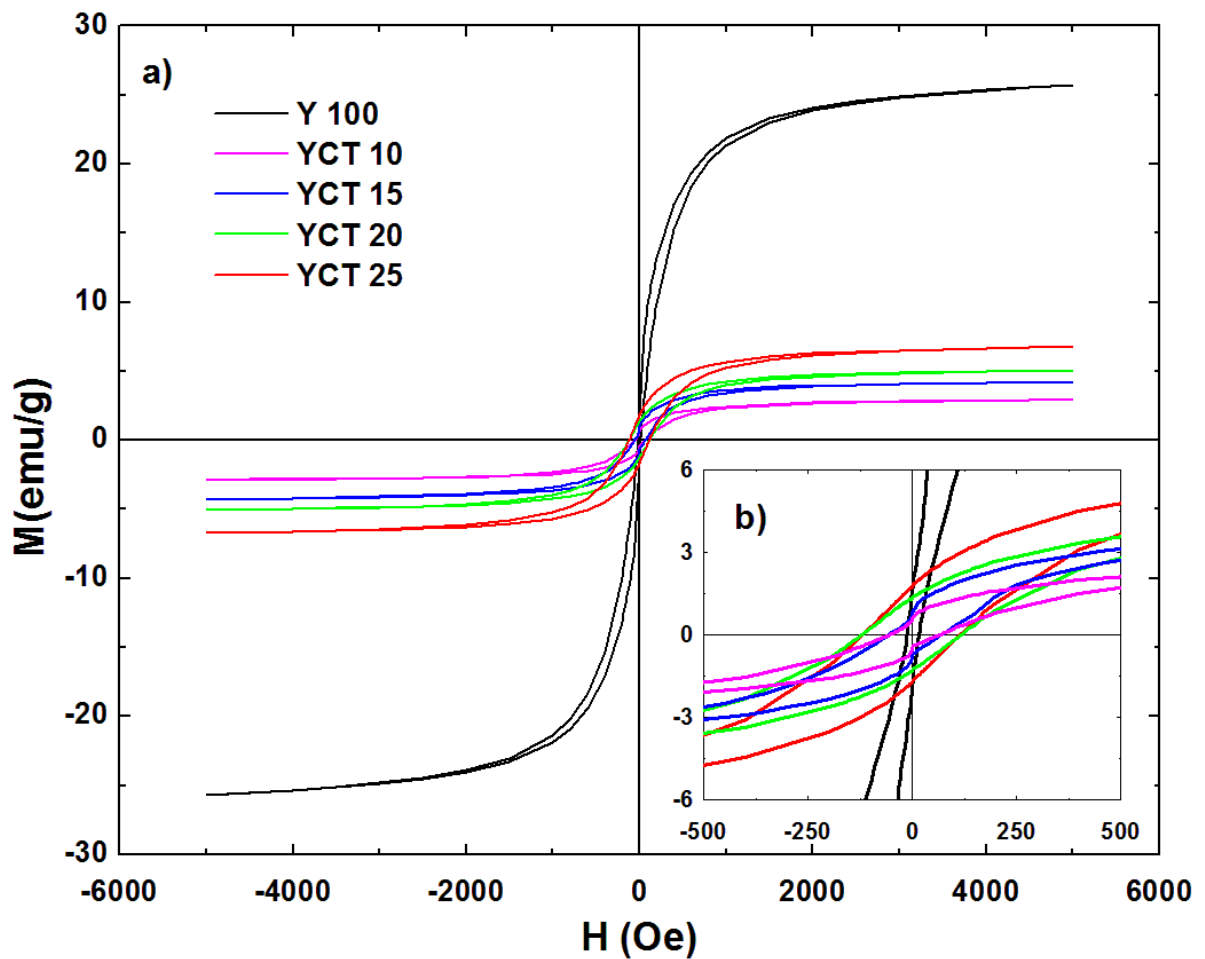
A Figura 48 mostra a magnetização em função do campo aplicado (curva de histerese) para os compósitos estudados, à temperatura ambiente. Pela forma das curvas (Figura 48 a), atribui-se às amostras um material do tipo ferrimagnético ‘mole’ devido aos valores obtidos (Tabela 5) para a força coersiva (H_c), magnetização para o valor de campo máximo $M(H_{MAX})$ e magnetização remanescente (M_r). Observa-se que, na região com predominância de deslocamentos dos domínios magnéticos (Figura 48 b), há ausência de efeitos relativos à anisotropia magnética para os compósitos investigados, pois nota-se uma uniformidade de simetria em torno do ponto central ($M = 0$ e $H = 0$).

Tabela 5 - Valores obtidos para análise magnética.

Amostras	$M(H_{MAX})$ (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (Oe)	H_{MAX} (kOe)
Y 100	25,71	1,61	13,53	4,90
YCT 10	2,91	0,58	122,18	4,90
YCT 15	4,27	0,78	121,82	4,90
YCT 20	5,04	1,34	56,36	4,90
YCT 25	6,74	1,56	55,74	4,90

Fonte: Próprio Autor.

Figura 48 - Curvas de histerese magnética para as amostras: Y 100; YCT 10; YCT 15; YCT 20 e YCT 25.



Fonte: Próprio Autor.

Como pode ser visto na Tabela 5, a coersividade, magnetização para o valor de campo máximo e magnetização remanescente para a mostra Y 100 é 13,53 Oe, 25,71 emu/g e 1,61 emu/g, respectivamente. Enquanto os demais compósitos possuem força coersiva na faixa de 13,53-122,18 Oe e magnetização para o valor de campo máximo e remanescente na faixa de 2,91-25,71 emu/g e 0,58-1,61 emu/g, respectivamente.

O maior valor de magnetização para o valor de campo máximo foi observado para a mostra Y 100, igual a 25,71 emu/g (ver na Tabela 5). A diferença entre os valores na força coersiva está relacionada ao tamanho das partículas dos compósitos. Quanto maior o tamanho das partículas, menor a coersividade. Pode-se afirmar, também, que ao se comparar as áreas das curvas de histereses obtidas experimentalmente para os compósitos, a fase isolada Y 100 apresentou a menor área e, conseqüentemente, a menor perda magnética.

5.4 Espectroscopia Complexa de Impedância

5.4.1 Análise Dielétrica à Temperatura Ambiente

Os valores da permissividade ϵ'_r e tangente de perdas dielétricas $\tan\delta_e$ das amostras em 100 Hz, 10 kHz e 1 MHz são listados na Tabela 6, para temperatura ambiente (303 K). Pode-se observar que as fases isoladas CTO 100 e Y 100 possuem valores de permissividade dielétrica e tangente de perdas dielétricas iguais a 171,9 e $2,18 \times 10^{-4}$, e 19,9 e $6,67 \times 10^{-2}$ em 1 MHz, respectivamente.

O maior valor de permissividade dielétrica observável foi de 365,9 para o compósito YCT 25, em 100 Hz, se comparado aos outros compósitos, tanto na mesma frequência, como para as demais frequências maiores que 10 kHz e 1 MHz. Nota-se também que, à medida que a frequência aumenta, temos a diminuição dos valores de permissividade dielétricas para todas as amostras, com exceção da fase pura do CaTiO_3 (CTO 100), que mantém seu valor acima de 170, além de baixos valores de tangente de perdas dielétricas variando entre $2,65 \times 10^{-3}$ a $2,18 \times 10^{-4}$, concordando com a previa literatura estudada (SEBASTIAN, 2008). Portanto, os compósitos obtidos possuem altos valores de permissividade dielétrica, ou seja, $\epsilon'_r > 7$ (COSTA, 2007) em baixa e alta frequência, além de perdas dielétricas pequenas, da ordem de 10^{-1} e 10^{-2} , o que os tornam atrativos para fabricação de dispositivos que operem em RF, atendendo assim também a expectativa de estudo desta Tese em vincular propriedades

específicas de materiais cerâmicos diferentes na obtenção de um novo material promissor (compósito) e com possíveis aplicações futuras em RF e micro-ondas.

Tabela 6 - Permissividade dielétrica (ϵ'_r) e tangente de perdas dielétrica ($\tan\delta_e$) em radiofrequência para as amostras sinterizadas a 1250°C por 4h à temperatura ambiente.

Amostras	100 Hz		10 kHz		1 MHz	
	ϵ'_r	$\tan\delta_e$	ϵ'_r	$\tan\delta_e$	ϵ'_r	$\tan\delta_e$
CTO 100	170,8	$2,65 \times 10^{-3}$	170,3	$7,75 \times 10^{-4}$	171,9	$2,18 \times 10^{-4}$
YCT 10	193,1	$4,43 \times 10^{-2}$	164,4	$7,45 \times 10^{-2}$	132,7	$5,01 \times 10^{-2}$
YCT 15	215,1	$4,13 \times 10^{-2}$	192,2	$3,89 \times 10^{-2}$	158,4	$1,21 \times 10^{-1}$
YCT 20	267,6	$1,54 \times 10^{-1}$	208,4	$6,31 \times 10^{-2}$	154,1	$1,70 \times 10^{-1}$
YCT 25	365,9	$1,69 \times 10^{-1}$	267,5	$7,90 \times 10^{-2}$	177,6	$2,33 \times 10^{-1}$
Y 100	40,6	$1,48 \times 10^0$	22,7	$1,20 \times 10^{-1}$	19,9	$6,67 \times 10^{-2}$

Fonte: Próprio Autor.

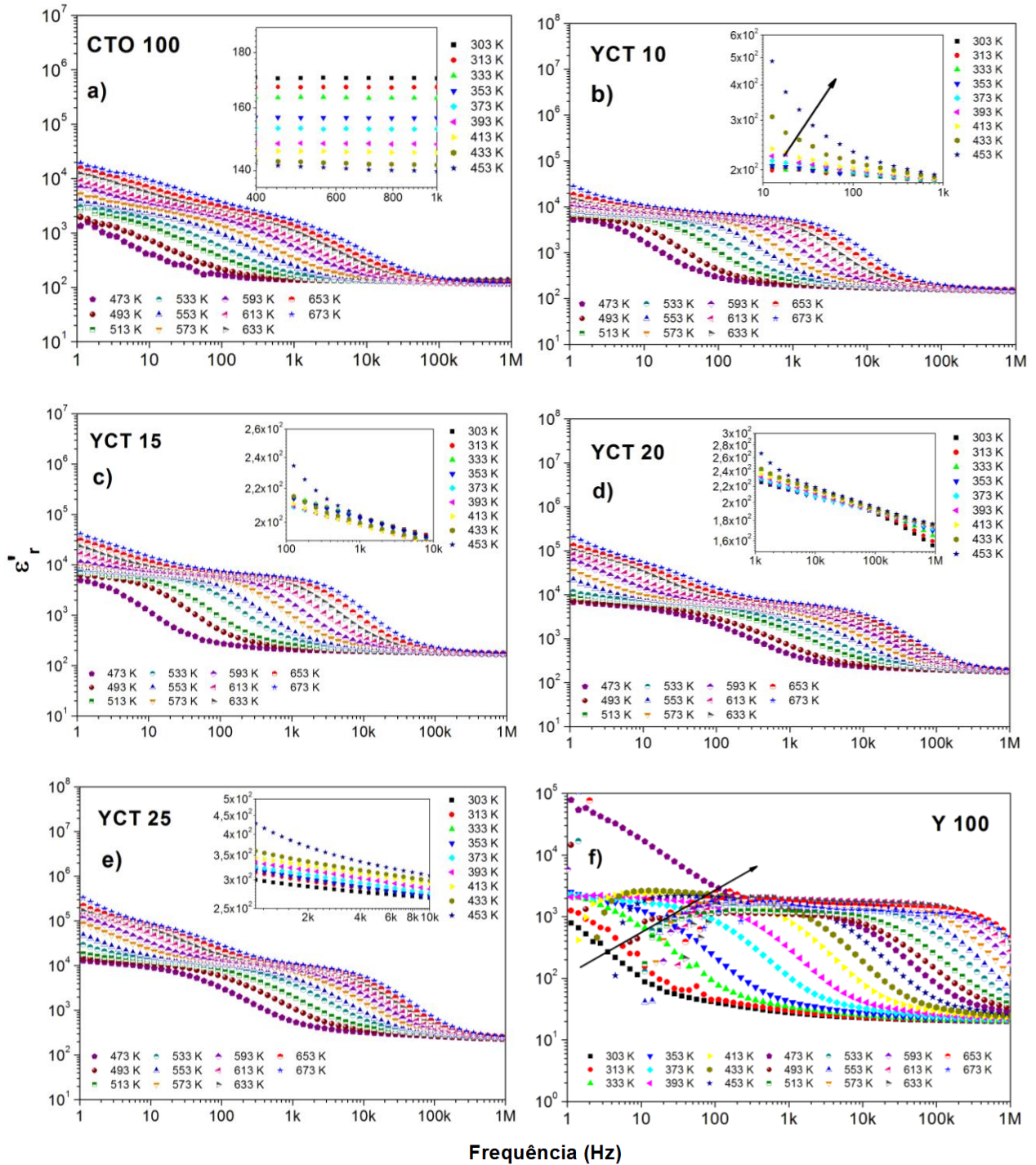
5.4.2 Análise Dielétrica em Função da Temperatura

Nessa seção, mostraremos e descreveremos o comportamento das propriedades dielétricas em função da variação de temperatura (303-673 K). A Figura 49 mostra a variação da permissividade dielétrica em função da frequência e da temperatura para a série de amostras investigadas: (a) CTO 100, (b) YCT 10, (c) YCT 15, (d) YCT 20, (e) YCT 25 e (f) Y 100.

Pode-se observar para todas as amostras que o valor da permissividade dielétrica real, ou constante dielétrica, diminui com o aumento da frequência e aumenta para valores maiores de temperatura. As setas nas Figuras 49(b) e 49(f) indicam um efeito dispersivo para os menores e maiores valores de temperatura em baixa frequência, respectivamente, o que poderia ser atribuído a possíveis cargas espaciais no processo de polarização interfacial de Maxwell (MAXWELL, 1973). Esse comportamento da permissividade dielétrica pode ser

explicado qualitativamente por suposição que o mecanismo no processo de polarização das electrocerâmicas é similar ao do processo de condução.

Figura 49 - Variação da permissividade dielétrica em função da frequência e da temperatura para as amostras a) CTO 100, b) YCT 10, c) YCT 15, d) YCT 20, e) YCT 25 e f) Y 100.



Fonte: Próprio Autor.

Tabela 7 - Valores de permissividade dielétrica e tangente de perdas dielétricas em função da temperatura em 1 kHz.

Amostras	CTO 100		YCT 10		YCT 15		YCT 20		YCT 25		Y 100	
	ϵ'_r	$\tan\delta_e$	ϵ'_r	$\tan\delta_e$	ϵ'_r	$\tan\delta_e$	ϵ'_r	$\tan\delta_e$	ϵ'_r	$\tan\delta_e$	ϵ'_r	$\tan\delta_e$
373 K	138,4	$1,07 \times 10^{-1}$	196,8	$3,12 \times 10^{-1}$	207,9	$2,25 \times 10^{-1}$	438,8	$1,22 \times 10^0$	567,6	$1,40 \times 10^0$	1320,4	$1,65 \times 10^1$
393 K	140,6	$2,16 \times 10^{-1}$	206,8	$5,48 \times 10^{-1}$	227,8	$5,63 \times 10^{-1}$	700,4	$1,23 \times 10^0$	1128,2	$1,47 \times 10^0$	1096,6	$4,59 \times 10^1$
413 K	151,4	$4,63 \times 10^{-1}$	233,7	$1,06 \times 10^0$	252,1	$9,07 \times 10^{-1}$	1441,7	$9,59 \times 10^{-1}$	2000,2	$1,25 \times 10^0$	1176,3	$6,98 \times 10^1$
433 K	172,5	$7,11 \times 10^{-1}$	283,1	$1,60 \times 10^0$	332,1	$1,54 \times 10^0$	2091,9	$7,97 \times 10^{-1}$	3654,7	$9,29 \times 10^{-1}$	1462,8	$9,21 \times 10^1$
453 K	235,1	$1,01 \times 10^0$	438,2	$2,01 \times 10^0$	479,5	$1,83 \times 10^0$	3027,7	$6,29 \times 10^{-1}$	5105,3	$7,55 \times 10^{-1}$	1590,5	$1,29 \times 10^2$
473 K	337,3	$1,11 \times 10^0$	764,2	$1,86 \times 10^0$	971,6	$1,63 \times 10^0$	3790,7	$5,39 \times 10^{-1}$	6910,7	$5,97 \times 10^{-1}$	1772,1	$1,82 \times 10^2$
493 K	525,7	$1,08 \times 10^0$	1463,8	$1,42 \times 10^0$	1675,9	$1,28 \times 10^0$	4556,9	$4,73 \times 10^{-1}$	7999,4	$5,44 \times 10^{-1}$	1847,5	$2,67 \times 10^2$
513 K	741,7	$1,01 \times 10^0$	2438,1	$1,03 \times 10^0$	2932,1	$8,78 \times 10^{-1}$	5074,1	$4,69 \times 10^{-1}$	8985,8	$5,57 \times 10^{-1}$	1904,4	$3,93 \times 10^2$
533 K	1049,2	$9,43 \times 10^{-1}$	3596,4	$7,32 \times 10^{-1}$	3951,1	$6,50 \times 10^{-1}$	5548,3	$5,51 \times 10^{-1}$	9570,9	$6,40 \times 10^{-1}$	1871,2	$5,94 \times 10^2$
553 K	1300,3	$9,55 \times 10^{-1}$	4469,8	$5,61 \times 10^{-1}$	4813,7	$5,02 \times 10^{-1}$	5910,1	$6,91 \times 10^{-1}$	10226,1	$8,43 \times 10^{-1}$	1757,4	$1,01 \times 10^3$
573 K	1636,8	$1,33 \times 10^0$	5102,5	$4,97 \times 10^{-1}$	5368,6	$4,65 \times 10^{-1}$	6452,4	$1,04 \times 10^0$	10838,6	$1,15 \times 10^0$	1612,2	$1,62 \times 10^3$

Fonte: Próprio Autor.

A Tabela 7 mostra os valores da permissividade dielétrica e da tangente de perdas dielétricas para as amostras analisadas em função da temperatura (273-573 K), para a frequência de 1 kHz obtidos dos dados das Figuras 49 e 51. A escolha da faixa de temperatura se deu em virtude do estudo prévio das temperaturas de transições, que mostrou serem acima dos 273K. Pode-se afirmar que, à medida que a concentração da fase $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ (Y 100) aumenta na composição dos compósitos, há um aumento dos valores de permissividade dielétrica para cada valor de temperatura estudado na Tabela. Além disso, percebe-se o aumento dos valores da permissividade dielétrica e tangente de perdas dielétricas com o aumento da temperatura para as amostras CTO 100, YCT 10, YCT 15, YCT 20, YCT 25 e Y 100. O maior valor obtido para a permissividade dielétrica foi de 10838,6 para o compósito YCT 25, com valor de 1,15 para tangente de perdas dielétricas em 573 K.

A variação da permissividade dielétrica em função da temperatura em 100 Hz, 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz e 1 MHz para as amostras é mostrada na Figura 50, para uma melhor investigação acerca de possíveis transições de fase. Nota-se a ausência de picos indicando possíveis transições de fases magnéticas para todas as amostras, com exceção da fase pura Y 100, Figura 50(f) que apresenta um pico em, aproximadamente, 625 K, para uma transição de fase ferrimagnética para paramagnética. Tal fenômeno é previsto pela literatura (SMIT; WIJN, 1959), pois a temperatura de Curie (T_c) para a eletrocerâmica $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ (Y 100) é de 613 K. Ou seja, para valores próximos ou maiores que essa temperatura, temos um desalinhamento dos momentos de dipolo magnético. As setas indicam como as curvas evoluem com o aumento da frequência e da temperatura, ilustrando dispersões em baixas frequências que desaparecem à medida que a frequência aumenta, pois temos amostras mais condutivas.

As Figuras 51(a) a (f) apresentam a variação da tangente de perdas dielétricas com a frequência e temperatura, para a série CTO 100, YCT 10, YCT 15, YCT 20, YCT 25 e Y 100, respectivamente. Observamos que: 1) o valor da tangente de perda dielétrica tende a diminuir com o aumento da frequência e atinge valores menores para frequências próximas de 1 MHz para as 6 (seis) amostras investigadas; 2) o valor da tangente de perda dielétrica aumenta com o aumento da temperatura para as 6 (seis) amostras estudadas; 3) nota-se também que, à medida que a concentração da fase $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ (Y 100) aumenta, ocorre um aumento da ordem da tangente de perda dielétrica, como pode ser visualizado nas Figuras 51(b), 51(c), 51(d) e 51(e); 4) as setas nas Figuras 51(b), 51(c) e 51(f) indicam dispersões em baixa frequência com o aumento da temperatura, o que pode ser atribuído a cargas espaciais, e 5) as

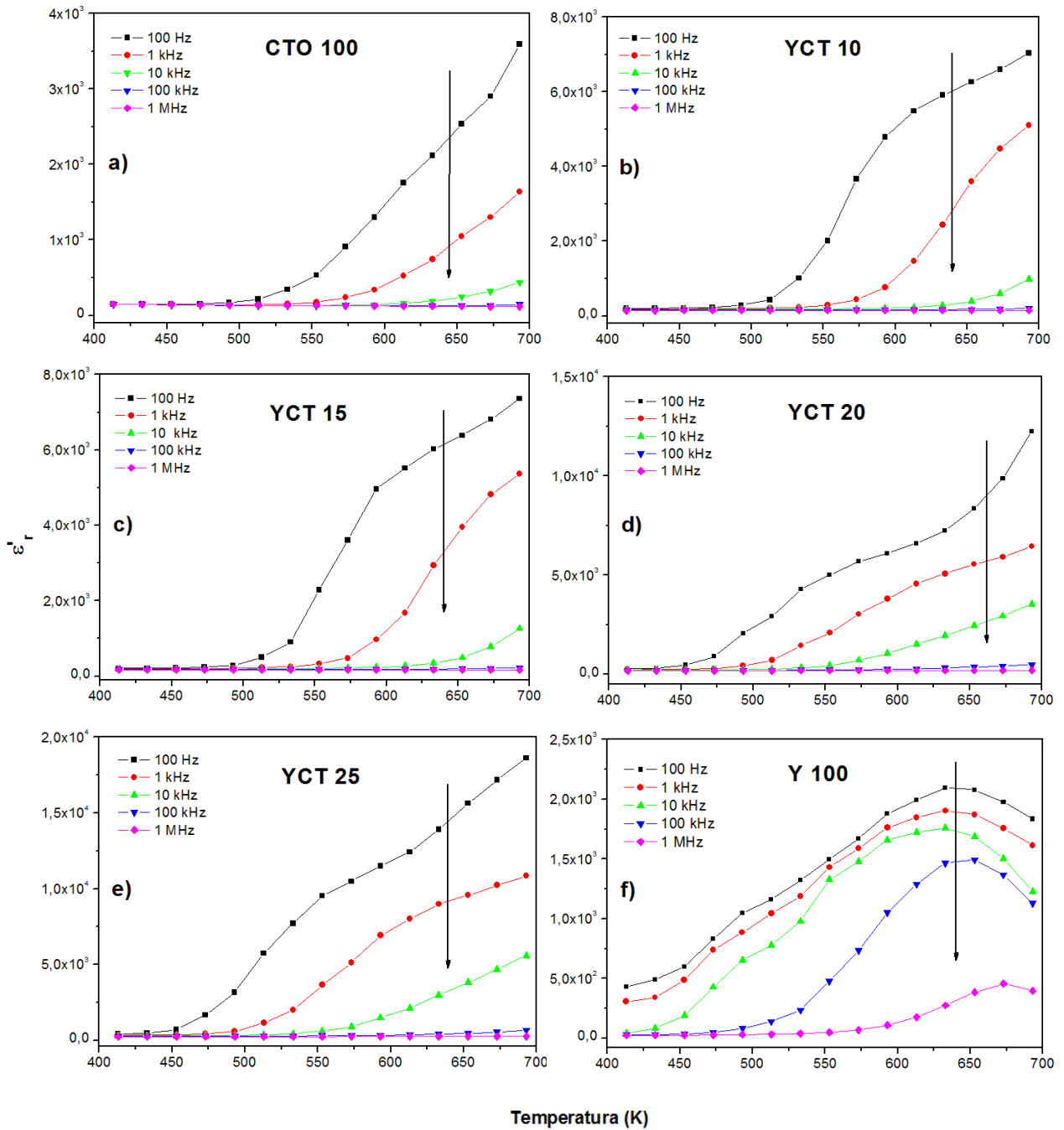
setas nas Figuras 51(b), 51(c), 51(d) e 51(e) indicam um pico de perdas próximo de 10 kHz que deslocado de seu valor máximo em frequência para aproximadamente 100 kHz com o respectivo aumento da temperatura. Tal comportamento aponta para características de materiais do tipo ferroelétrico relaxor. Esse comportamento não foi percebido nos gráficos de permissividade dielétrica com variação de frequência e temperatura (Figuras 49 e 50). Em virtude disso, estudou-se o comportamento da tangente de perda dielétrica em função da temperatura para 100 Hz, 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz e 1 MHz como mostra a Figura 52. Nota-se, através das setas nas Figuras 52(a), 52(b), 52(c), 52(d) e 52(e) a forte dependência do máximo do pico com a frequência.

Pesquisas voltadas a entenderem esses sistemas indicam que esse máximo difuso não corresponde a uma transição de fase estrutural, mas representa um fenômeno de relaxação dielétrica. Ou seja, esses materiais são caracterizados por apresentarem a chamada transição de fase difusa. Esse tipo de fenômeno relaxor pertence a uma grande variedade de ferroelétricos e merece uma atenção especial do ponto de vista da resposta dielétrica sob diferentes condições de excitações elétricas externas. Porém, a descrição não é fácil, pois a fenomenologia para o estudo na literatura não está completamente fundamentado.

Sob tais considerações, a finalidade do presente trabalho não é de adentrar nessa perspectiva e, sim, prosseguir no estudo das demais propriedades dielétricas para a série de compósitos para futuras aplicações em RF e micro-ondas. O importante foi comprovar a não transição de fase estrutural envolvida nas amostras de nosso estudo em função da temperatura.

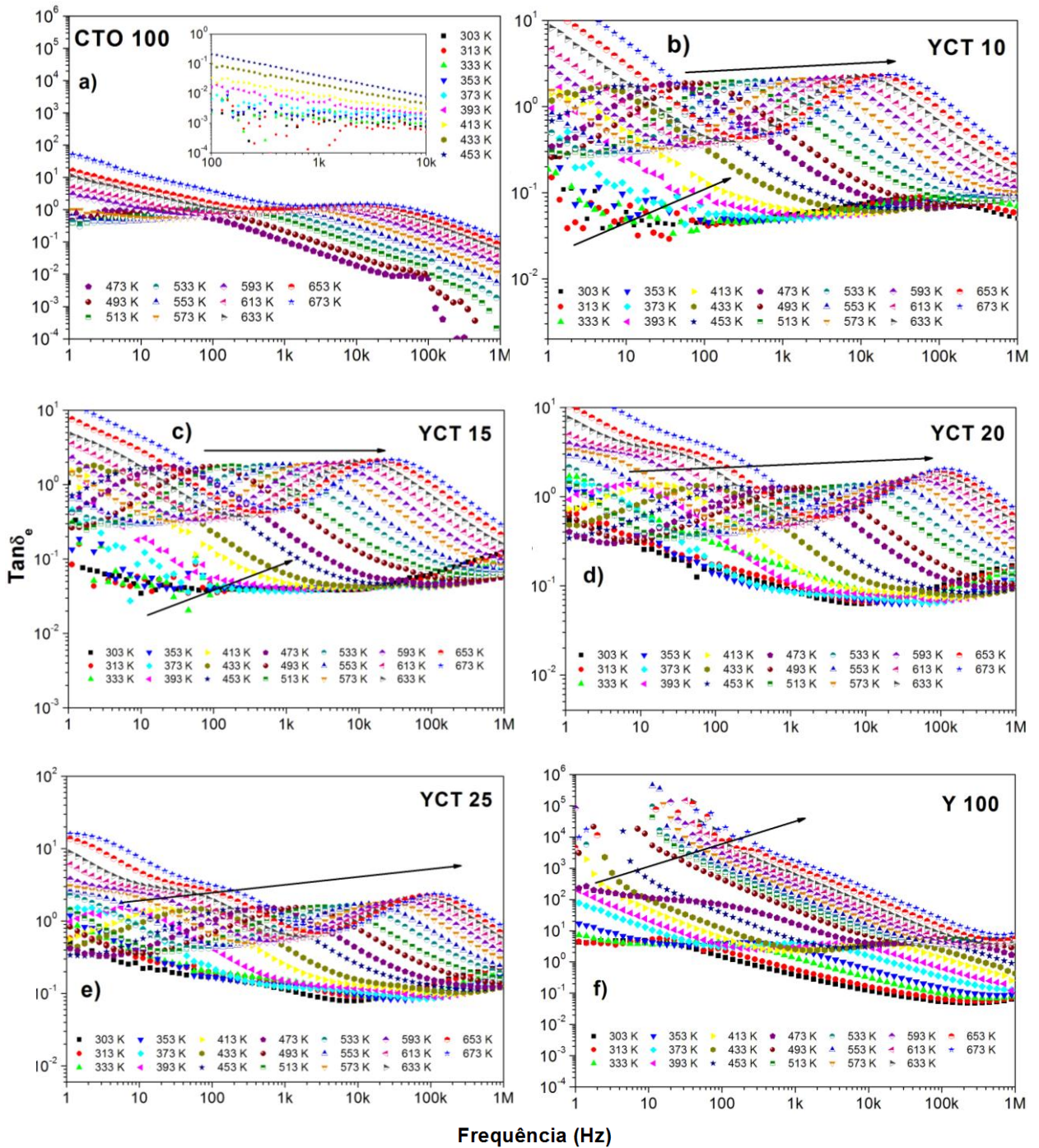
Particularmente, a fase isolada $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ (Y 100) da Figura 52(f) não apresenta essa característica relaxora, o que é bem entendido em se tratando de uma cerâmica magnética do tipo ferrimagnética, diferentemente do CaTiO_3 (CTO 100), que é uma cerâmica ferroelétrica. A seta na Figura 52 (f) representa apenas uma dispersão com o aumento da temperatura, que tende a diminuir com o aumento da frequência.

Figura 50 - Variação da permissividade dielétrica em função da temperatura em 100 Hz, 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz, 1 MHz para as amostras a) CTO 100, b) YCT 10, c) YCT 15, d) YCT 20, e) YCT 25 e f) Y 100.



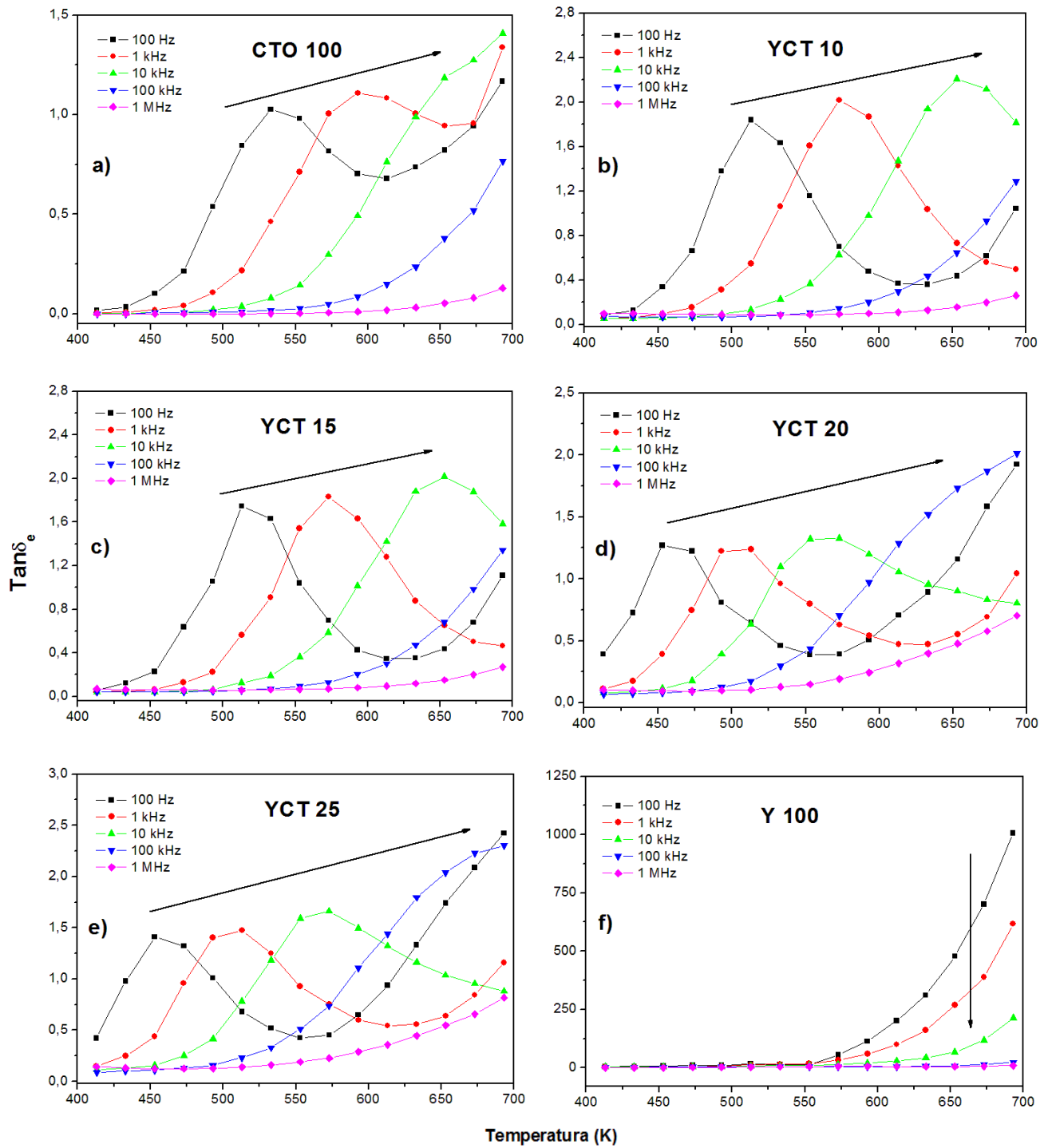
Fonte: Próprio Auto.

Figura 51 - Variação da tangente de perda dielétrica em função da frequência e da temperatura para as amostras a) CTO 100, b) YCT 10, c) YCT 15, d) YCT 20, e) YCT 25 e f) Y 100.



Fonte: Próprio Autor.

Figura 52 - Variação da tangente de perda dielétrica em função da temperatura em 100 Hz, 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz, 1 MHz para as amostras a) CTO 100, b) YCT 10, c) YCT 15, d) YCT 20, e) YCT 25 e f) Y 100.



Fonte: Próprio Autor.

A dependência da condutividade AC com a frequência e a temperatura é mostrada na Figura 53 para as amostras CTO 100, YCT 10, YCT 15, YCT 20, YCT 25 e Y 100. Existe dispersão nos valores da condutividade com relação à frequência, visivelmente a partir de 100 Hz para as 6 (seis) amostras. Pode-se observar, também, que existe um aumento nos valores da condutividade com o aumento da temperatura para a série de amostras estudadas. O mecanismo de transporte elétrico pode ser explicado pela ativação térmica dos portadores de carga entre dois sítios separados por uma barreira de energia.

Dos resultados obtidos na Figura 53 para a condutividade DC (1 Hz) em todas as temperaturas, as amostras seguem a relação de Arrhenius ($\sigma = \sigma_0 \exp\left[-\frac{E_a}{kT}\right]$), onde σ_0 é o chamado fator pré-exponencial, E_a a energia de ativação, k a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta. A relação de Arrhenius foi utilizada na obtenção da energia de ativação para a fase isolada $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ (Y 100). Observa-se na Figura 53 (f) que temos um comportamento bem definido da condutividade em 1 Hz. Para os demais compósitos, têm-se pequenas dispersões para valores baixos de frequência e temperatura.

Essa dispersão na condutividade elétrica para eletrocerâmicas policristalinas pode ser explicada com base no fenômeno de polarização interfacial, que se forma devido a estruturas não homogêneas das hexaferritas.

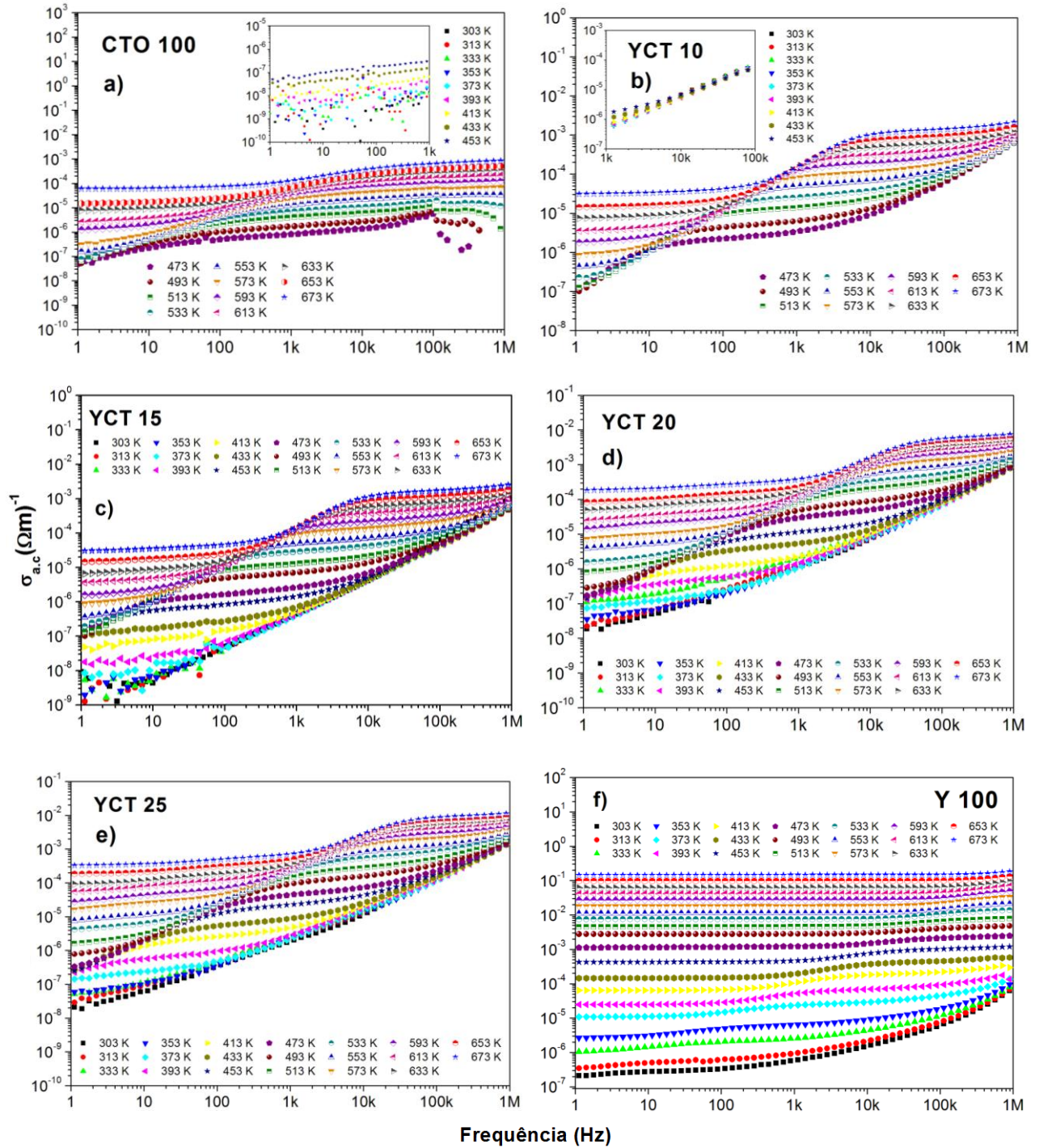
De acordo com o modelo de Maxwell e Wagner, e a teoria de Koops (KOOPS, 1951), as eletrocerâmicas são consideradas capacitores de múltiplas camadas, as quais consistem de densas camadas condutivas (grãos) com σ_1 , ε_1 e d_1 (condutividade, constante dielétrica e espessura, respectivamente) separadas por finas camadas resistivas (contorno de grão) com (σ_2 , ε_2 e d_2).

O inverso da impedância desse capacitor de múltiplas camadas pode ser expressa por:

$$Z^{-1} = R^{-1} + j\omega C. \quad (5.1)$$

De acordo com (5.1), acima de certa frequência, o inverso da impedância desse capacitor e, conseqüentemente, a σ_{ac} , aumenta com o aumento da frequência. Em (5.1), R e C são a resistência e capacitância equivalente em paralelo do material, respectivamente.

Figura 53 - Variação da condutividade ac em função da frequência e da temperatura para as amostras a) CTO 100, b) YCT 10, c) YCT 15, d) YCT 20, e) YCT 25 e f) Y 100.



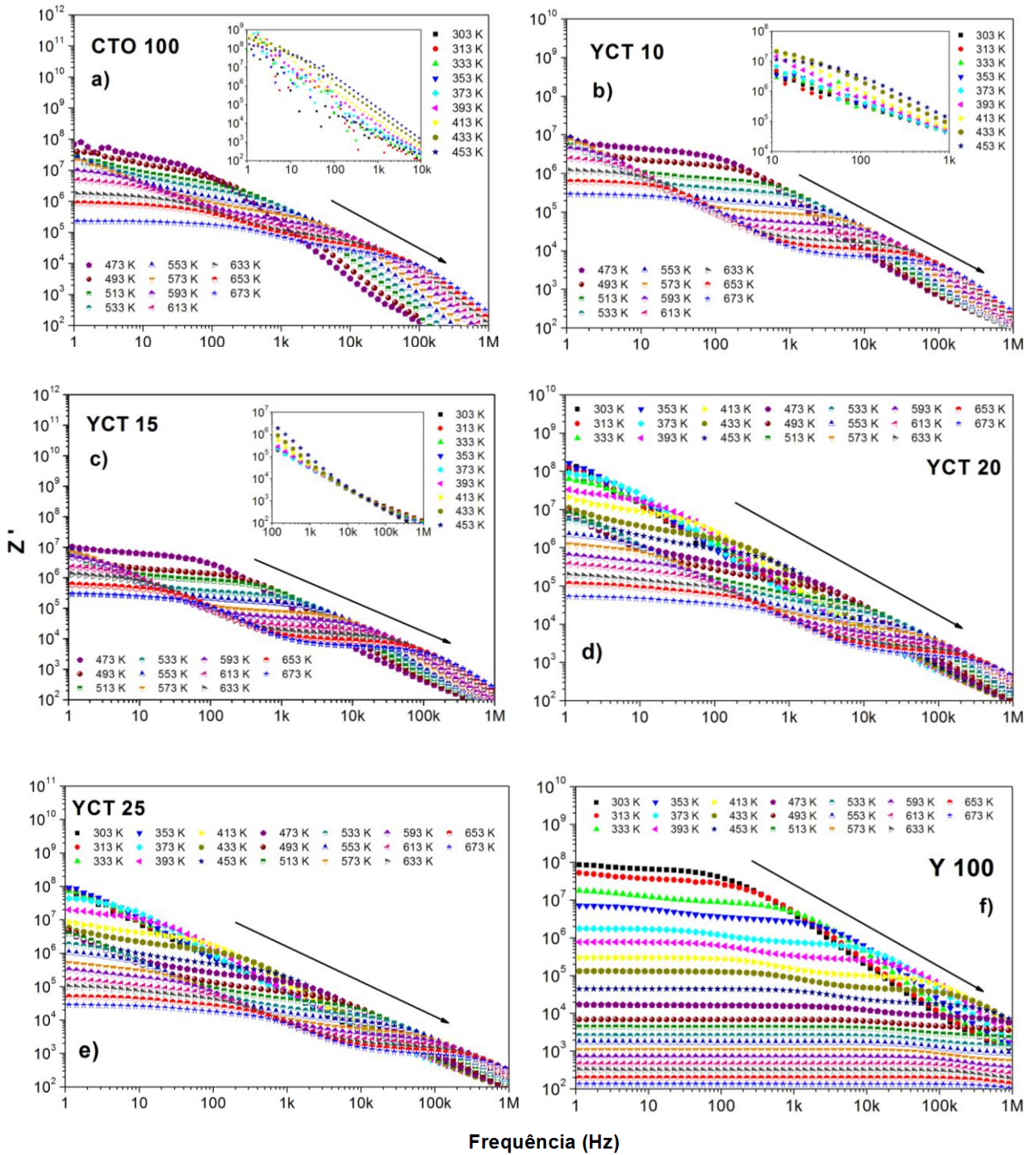
Fonte: Próprio Autor.

As variações das partes real e imaginária da impedância em função da temperatura e frequência são mostrada nas Figuras 54 e 55. A Figura 54 apresenta a parte real da impedância (Z') e sua dependência com a variação de temperatura (303-673 K) e frequência para as amostras CTO 100, YCT 10, YCT 15, YCT 20, YCT 25 e Y 100. Pode-se observar que a parte real da impedância ou resistência diminui com o aumento da temperatura, e também existe uma diminuição dos valores de Z' com o aumento da frequência. A diminuição do valor da impedância com o aumento da frequência já era previsto, devido ao aumento na condutividade AC com o aumento da frequência observado na Figura 53. As setas nas Figuras 54 (a) a (f) indicam a convergência dos valores da impedância real no domínio de alta frequência devido à liberação de possíveis cargas espaciais, ou, conseqüentemente, a diminuição da barreira de energia de separação dos portadores de cargas nos materiais (ASHOK KUMAR *et al.*, 2006).

A Figura 55 representa a variação da parte imaginária da impedância (Z'') para diferentes temperaturas, para a série CTO 100, YCT 10, YCT 15, YCT 20, YCT 25 e Y 100. Este gráfico é adequado para avaliação da frequência de relaxação da maioria dos componentes resistivos em RF. Nessas curvas de perdas, temos importantes características observadas: 1) o aparecimento de picos indicados pelas setas nas Figuras 55 (a) a (f); 2) a posição dos picos desloca-se para os valores de frequência maior com o aumento da temperatura; 3) os valores de Z'' diminuem e deslocam-se para o valor das maiores frequências com o aumento da temperatura; 4) o primeiro pico à esquerda é tipicamente mais largo, e o segundo pico à direita tipicamente mais estreito e simétrico e 5) a altura dos picos diminuem com o aumento da temperatura. A convergência de todas as curvas acima de 100 kHz pode ser devido à liberação de cargas espaciais.

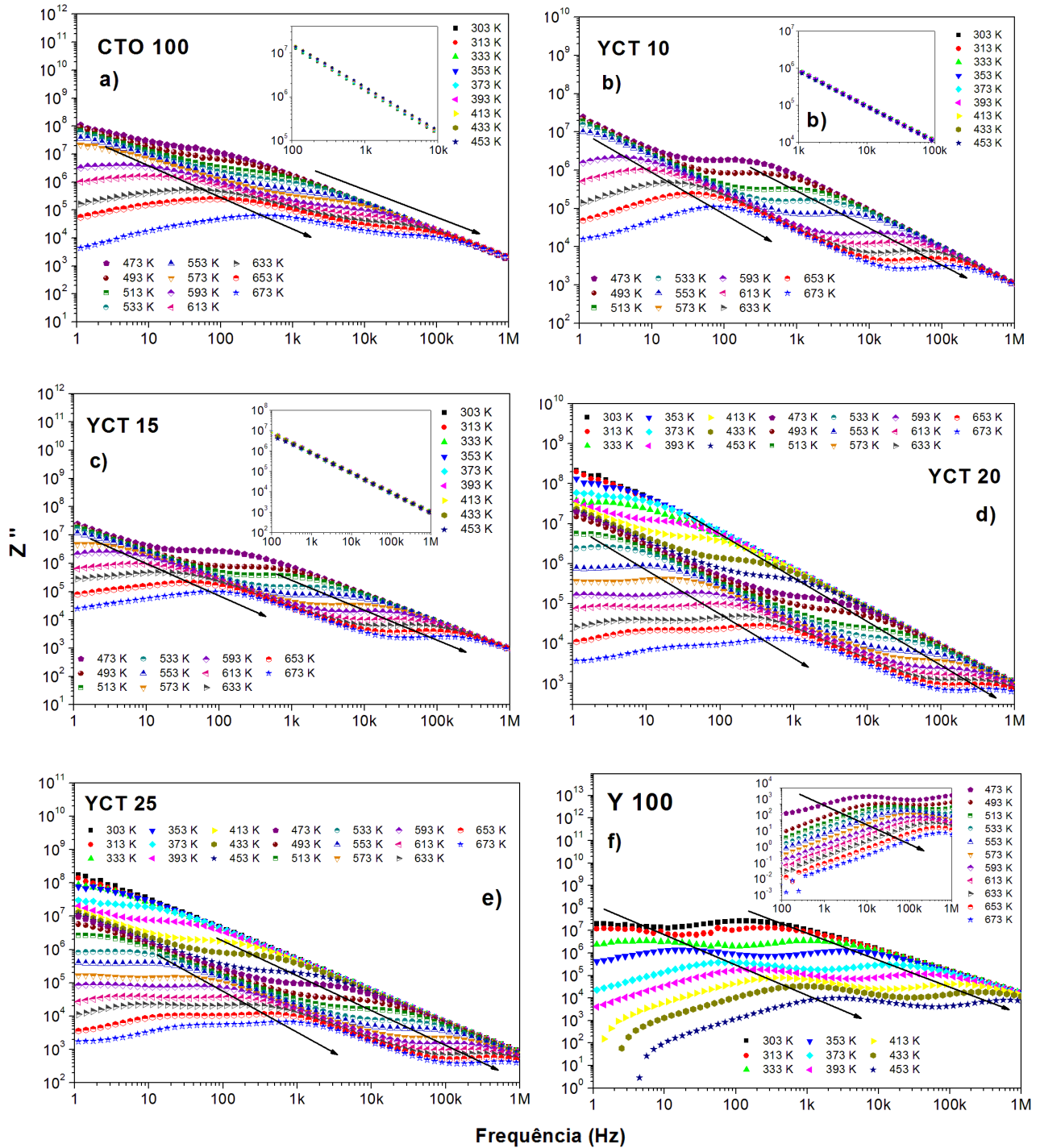
Os valores de Z' e σ_{dc} para as amostras CTO 100, YCT 10, YCT 15, YCT 20, YCT 25 e Y 100 em 1 Hz é dado na Tabela 8. Pode-se observar que existe uma diminuição dos valores de impedância com o aumento da temperatura para diferentes concentrações dos compósitos, e a condutividade aumenta com o aumento da temperatura. Para a adição da fase Y 100, percebem-se os menores valores de impedância para os demais compósitos.

Figura 54 - Variação da parte real da impedância em função da frequência e da temperatura para as amostras a) CTO 100, b) YCT 10, c) YCT 15, d) YCT 20, e) YCT 25 e f) Y 100.



Fonte: Próprio Autor.

Figura 55 - Variação da parte imaginária da impedância em função da frequência e da temperatura para as amostras a) CTO 100, b) YCT 10, c) YCT 15, d) YCT 20, e) YCT 25 e f) Y 100.



Fonte: Próprio Autor.

Tabela 8 - Valores de Z' e σ_{dc} em função da temperatura em 1 Hz.

Amostras	CTO 100		YCT 10		YCT 15		YCT 20		YCT 25		Y 100	
	Z' (M Ω)	σ_{dc} (10^{-6}) ($\Omega.m$) ⁻¹	Z' (M Ω)	σ_{dc} (10^{-6}) ($\Omega.m$) ⁻¹	Z' (M Ω)	σ_{dc} (10^{-6}) ($\Omega.m$) ⁻¹	Z' (M Ω)	σ_{dc} (10^{-6}) ($\Omega.m$) ⁻¹	Z' (M Ω)	σ_{dc} (10^{-6}) ($\Omega.m$) ⁻¹	Z' (M Ω)	σ_{dc} (10^{-6}) ($\Omega.m$) ⁻¹
373 K	68,9	5,04x10 ⁻²	7,1	8,71x10 ⁻²	11,01	1,19x10 ⁻²	10,2	1,61x10 ⁻¹	5,4	3,01x10 ⁻¹	0,02	0,001
393 K	67,1	1,24x10 ⁻²	6,2	8,92x10 ⁻²	9,3	9,15x10 ⁻²	9,6	2,72x10 ⁻¹	4,1	7,95x10 ⁻¹	0,007	0,002
413 K	30,4	6,56x10 ⁻²	5,1	1,53x10 ⁻¹	8,5	1,13x10 ⁻¹	8,4	7,90x10 ⁻¹	3,8	1,6	0,004	0,004
433 K	27,5	6,86x10 ⁻²	4,1	1,97x10 ⁻¹	8,2	2,15x10 ⁻¹	5,2	1,5	1,9	3,9	0,002	0,007
453 K	26,1	1,24x10 ⁻¹	3,7	4,14x10 ⁻¹	6,5	3,58x10 ⁻¹	2,2	3,8	1,1	7,4	0,001	0,011
473 K	23,9	3,10x10 ⁻¹	3,2	8,32x10 ⁻¹	6,7	8,83x10 ⁻¹	1,2	7,1	0,5	0,2	0,0007	0,017
493 K	9,6	1,22	3,0	1,8	4,9	1,5	0,6	0,1	0,3	0,3	0,0004	0,027
513 K	4,8	2,64	2,4	3,5	2,3	3,5	0,4	0,2	0,1	0,6	0,0003	0,041
533 K	1,6	7,71	1,2	7,4	1,3	6,5	0,2	0,5	0,09	0,9	0,0002	0,061
553 K	0,8	0,1	0,6	0,1	0,6	0,1	0,1	0,8	0,04	8,5	0,0001	0,098
573 K	0,2	0,6	0,2	0,3	0,3	0,3	0,05	0,9	0,02	24,1	0,0001	0,143

Fonte: Próprio Autor.

As Figuras 56, 57, 58, 59, 60 e 61 mostram os gráficos da parte real (Z') vs. parte imaginária (Z'') da impedância obtidos experimentalmente e por simulação numérica para as amostras CTO 100, YCT 10, YCT 15, YCT 20, YCT 25 e Y 100, respectivamente. Dois semicírculos aparecem para os compósitos YCT 20, YCT 25 e a fase isolada Y 100, para as 4 (quatro) curvas em diferentes temperaturas. Os menores diâmetros em baixas frequências representam pequenas resistências e diminuem com aumento da temperatura. A frequência que faz separação entre o efeito de baixa e alta frequência desloca-se para à esquerda, ou seja, menores valores de impedância (resistência) com o aumento da temperatura.

Os semicírculos no contexto dos gráficos de impedância comumente descrevem os efeitos de grão e contorno de grão. 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 conectadas em série. Uma ramificação relaciona-se com grão “*bulk*” e outra com o contorno de grão “*grain boundary*” para a amostra. Os elementos correspondentes no circuito são R_g , C_g e R_{gb} , C_{gb} para grão e contorno de grão “*grain boundary*”, respectivamente.

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

$$Z_g = \frac{R_g}{1 + i\omega R_g C_g}, \quad (5.4)$$

$$Z_{gb} = \frac{R_{gb}}{1 + i\omega R_{gb} C_{gb}}. \quad (5.5)$$

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

$$Z' = \frac{R_g}{1 + (\omega R_g C_g)^2} + \frac{R_{gb}}{1 + (\omega R_{gb} C_{gb})^2}, \quad (5.6)$$

$$Z'' = \frac{\omega R_g C_g}{1 + (\omega R_g C_g)^2} + \left(R_{gb} \frac{\omega R_{gb} C_{gb}}{1 + (\omega R_{gb} C_{gb})^2} \right). \quad (5.7)$$

Cada elemento RC dá origem a um arco de semicírculo no plano complexo de impedância. A posição relativa do arco depende da resistência e capacitância.

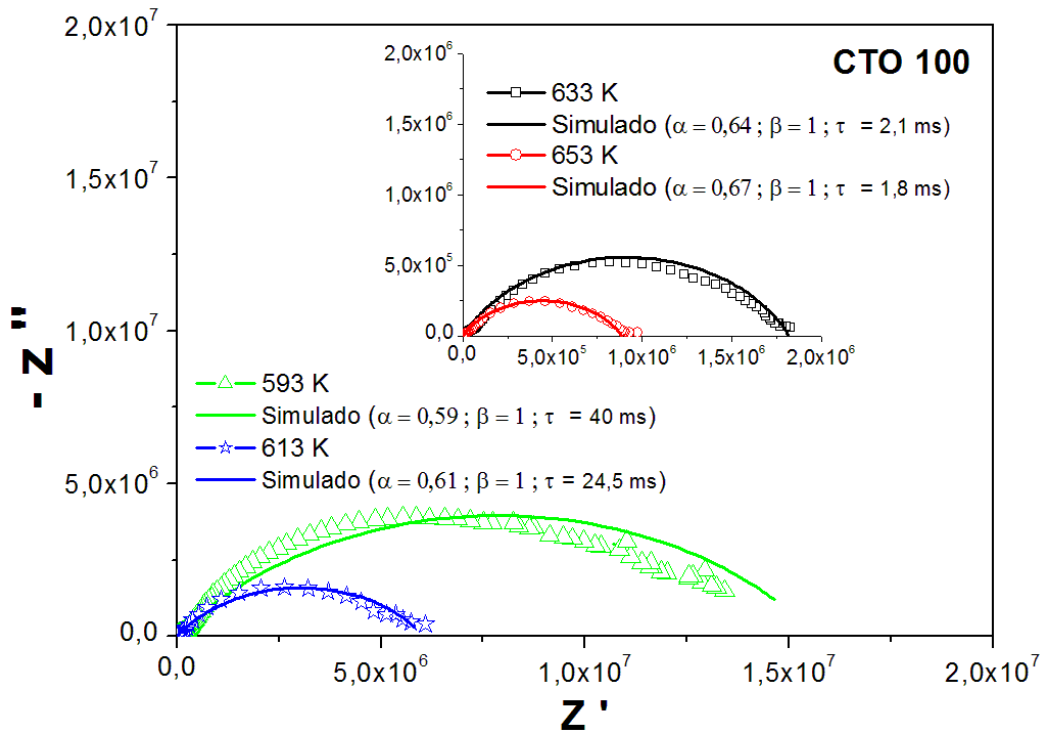
A resistência e capacitância do contorno de grão é comumente maior que a do grão, e isso é observado na série de amostras. O primeiro semicírculo corresponde ao efeito de grão em alta frequência, e o segundo semicírculo ao efeito do contorno de grão (fenômeno de condução) em baixa frequência. A simulação numérica desempenhou um papel importante na classificação dos modelos teóricos que descrevem o comportamento dielétrico da série de amostras investigadas.

Observa-se, nas Figuras 56, 57 e 58 para os parâmetros obtidos através da simulação numérica, que as amostras CTO 100, YCT 10 e YCT 15 encaixam-se dentro do modelo empírico de Cole-Cole para $\beta = 1$ e α variando conforme a equação mais geral de Havriliak-Negami (3.50). As demais amostras YCT 20, YCT 25 e a fase isolada Y 100 adequam-se conforme a modelagem empírica de Havriliak-Negami para valores de α e β que variam entre 0 e 1. A fase CaTiO_3 (CTO 100) teve um tempo de relaxação variando entre 40 e 1,8 ms para valores de α variando de 0,59 a 0,67, ou seja, o tempo de relaxação diminuiu enquanto α aumentou conforme o aumento da temperatura, concordando com o modelo teórico-empírico (ver Figura 56).

O mesmo comportamento repetiu-se para os compósitos YCT 10 e YCT 15, porém, percebe-se um maior aumento no tempo de relaxação à medida que a concentração da fase $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ (Y 100) aumentou nos compósitos. O compósito YCT 10 teve um tempo de relaxação variando entre 50,3 e 5,1 ms para valores de α variando de 0,79 a 0,82. O compósito YCT 15 teve um tempo de relaxação variando entre 60,9 e 4,5 ms para valores de α variando de 0,67 a 0,74.

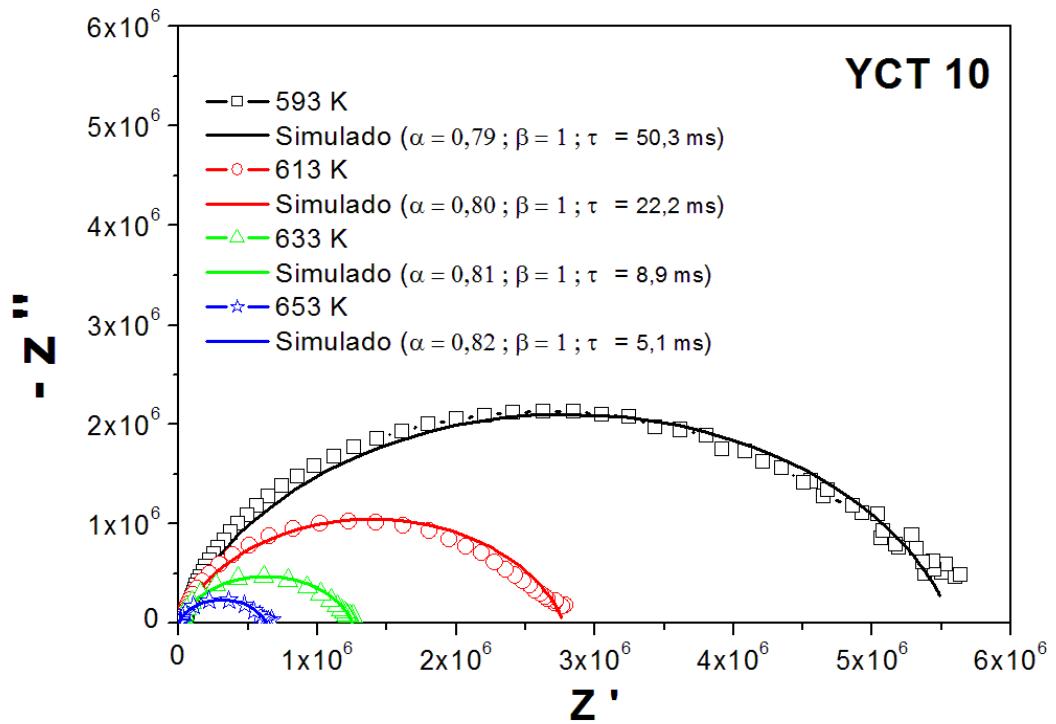
O restante dos compósitos YCT 20, YCT 25 e a fase isolada Y 100 apresentaram dois semicírculos, que representam dois diferentes tempos de relaxação que diminuem com o aumento da temperatura. Nota-se, também, que os valores de α aumentam, enquanto os valores de β diminuem conforme se aumenta a temperatura. Esse comportamento concorda com os prévios modelos teóricos descritos anteriormente no presente trabalho. Os valores de alfa e beta variaram de 0,82 a 0,85 e 0,88 a 0,85, respectivamente, para o compósito YCT 20, enquanto que para o compósito YCT 25, de 0,83 a 0,86 e 0,90 a 0,86, respectivamente. A amostra Y 100 apresentou valores de alfa variando entre 0,84 e 0,89 para valores de beta entre 0,94 e 0,92 (ver Figura 61).

Figura 56 - Variação de Z'' vs. Z' para diferentes temperaturas para a amostra CTO 100.



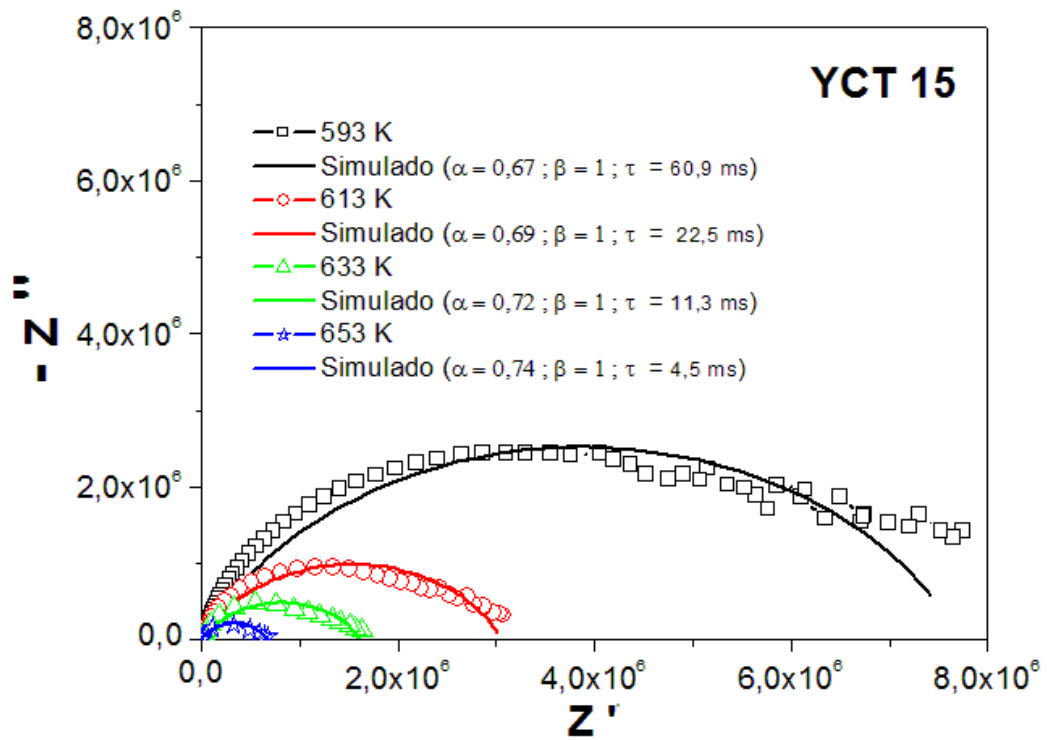
Fonte: Próprio Autor.

Figura 57 - Variação de Z'' vs. Z' para diferentes temperaturas para a amostra YCT 10.



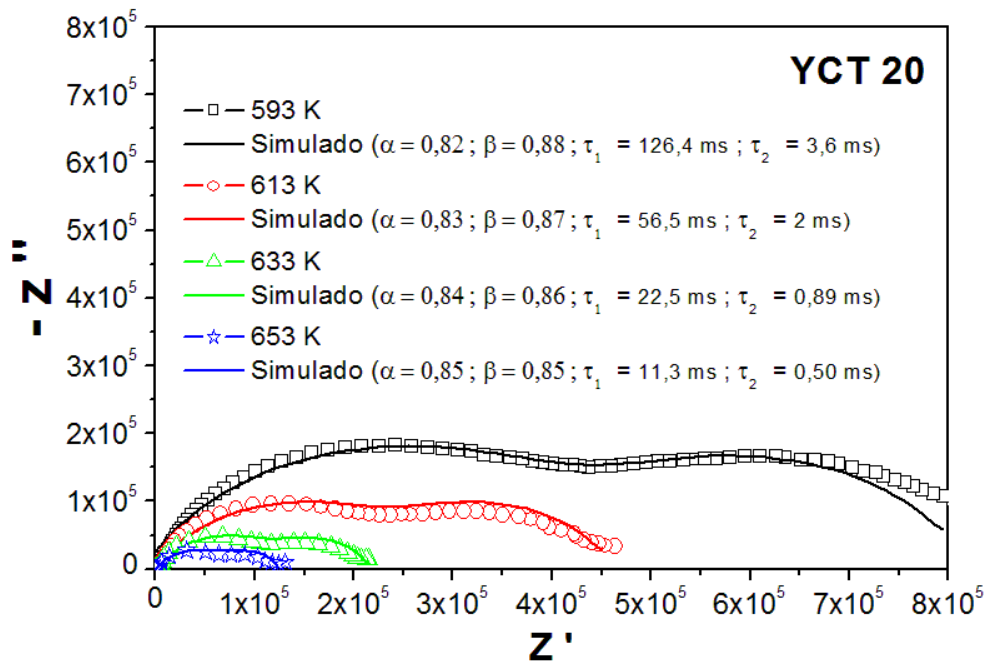
Fonte: Próprio Autor.

Figura 58 - Variação de Z'' vs. Z' para diferentes temperaturas para a amostra YCT 15.



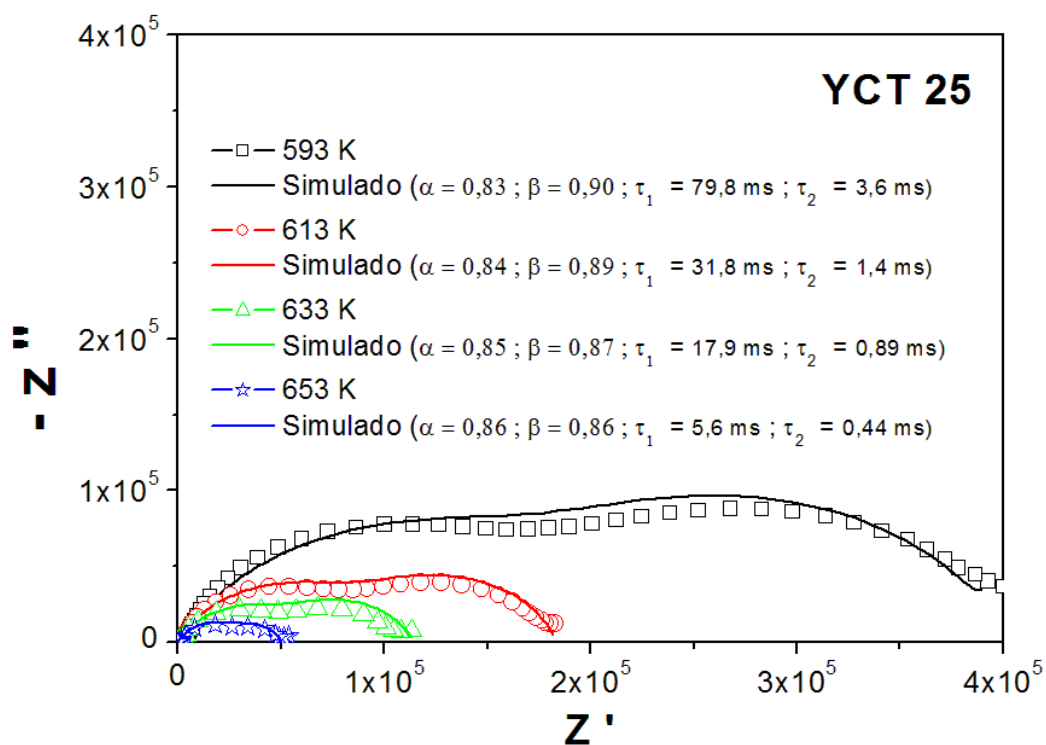
Fonte: Próprio Autor.

Figura 59 - Variação de Z'' vs. Z' para diferentes temperaturas para a amostra YCT 20.



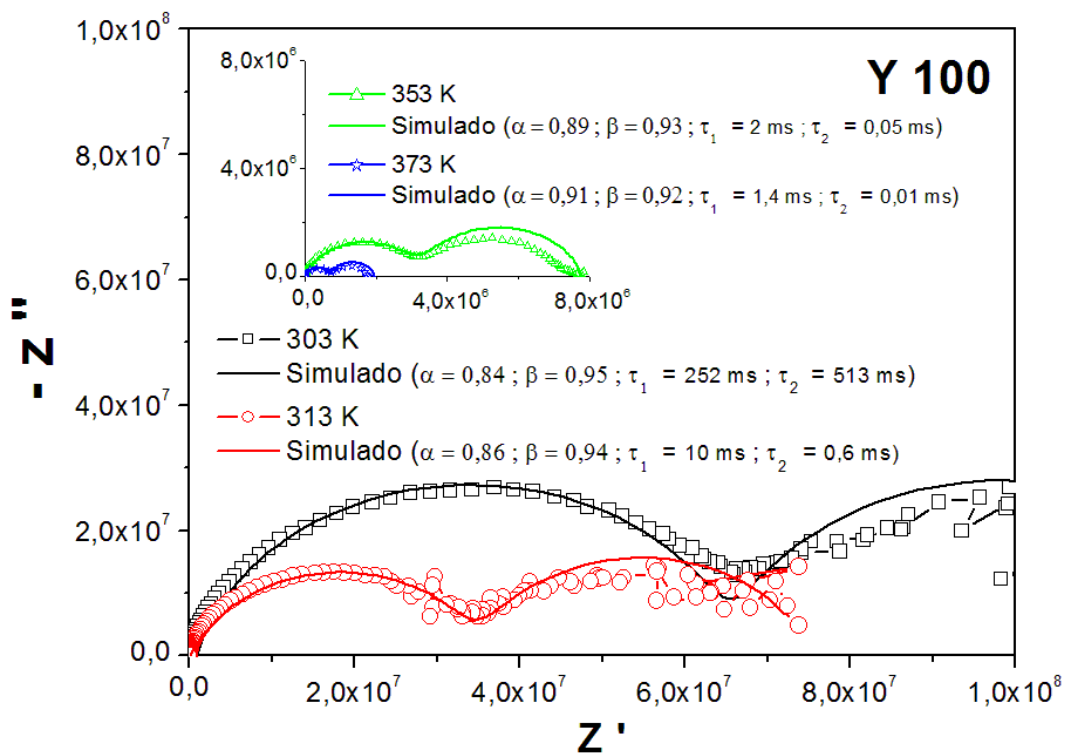
Fonte: Próprio Autor.

Figura 60 - Variação de Z'' vs. Z' para diferentes temperaturas para a amostra YCT 25.



Fonte: Próprio Autor.

Figura 61 - Variação de Z'' vs. Z' para diferentes temperaturas para a amostra Y 100.



Fonte: Próprio Autor.

Parâmetros no processo de transporte elétrico do material podem ser analisados via módulo complexo. Esse formalismo representa uma boa aproximação baseada na análise de polarização. As curvas do módulo dielétrico são mais expressivas para sistemas dielétricos com menores valores de capacitância. A variação das partes real e imaginária do módulo complexo, M' e M'' em função da frequência e da temperatura para as amostras CTO 100, YCT 10, YCT 15, YCT 20, YCT 25 e Y 100 é mostrado nas Figuras 62 e 63, respectivamente usando-se as Eqs. (5.2 e 5.3).

$$M' = \frac{\varepsilon_r'}{a}, \quad (5.2)$$

$$M'' = \frac{\varepsilon_r''}{a}, \quad (5.3)$$

em que $a = (\varepsilon_r')^2 + (\varepsilon_r'')^2$.

Na Figura 62, o valor de M' é muito pequeno (aproximadamente nulo) na região de baixa frequência. À medida que a frequência vai aumentando, o valor de M' aumenta e tende a atingir um valor máximo de $M_\infty = 1/\varepsilon_\infty$ para todas as amostras da série. Esse comportamento pode ser atribuído à ausência de força restauradora governando a mobilidade dos portadores de carga sob a ação de um campo elétrico induzido. Esse fenômeno reforça o fenômeno de condução devido ao longo tempo de mobilidade dos portadores de carga.

Na Figura 63 observamos os valores de M'' em função da frequência e da temperatura, onde aparecem picos de relaxação para todas as amostras. Os padrões de picos fornecem uma variedade de informações relativas no processo de transporte dos portadores de carga, tais como, mecanismos de transporte elétrico, relaxação dielétrica e dinâmica de íons em relação à frequência e a temperatura. O deslocamento dos picos de M'' para altas frequências pode ser atribuído ao movimento dos íons que estão espacialmente confinados dentro de poços de potenciais (PADMASREE; KANCHAN; KULKARNI, 2006). Essas características podem indicar que fenômenos relativos à polarização de eletrodos podem ser negligenciados no material (CHOWDARI; GOPALKRISHNNAN, 1987). Além disso, esse tipo de comportamento reforça os fenômenos condutivos devido ao longo tempo de mobilidade dos portadores de carga.

Os efeitos de condutividade podem ser suprimidos analisando-se os dados na representação do módulo dielétrico. O módulo dielétrico torna-se próximo devido a sua reciprocidade com a permissividade dielétrica complexa, e é um análogo dielétrico para estudar esses fenômenos (MCCRUM; READ; WILLIAMS, 1967). Do ponto de vista físico, o módulo dielétrico corresponde à relaxação do campo elétrico nos materiais quando o deslocamento elétrico permanece constante. A utilidade da representação do módulo dielétrico na análise das propriedades de relaxação tem sido demonstrada para cerâmicas policristalinas e, até, eletrocerâmicas (LIU *et al.*, 2003; LEON; LUCIA; SANTAMARÍA, 1998; RICHERT; WAGNER, 1998).

A dependência da parte imaginária do módulo dielétrico M'' com a frequência exibe um valor de máximo na Figura 63 para as amostras CTO 100, YCT 10, YCT 15, YCT 20, YCT 25 e Y 100. Observamos que as posições dos picos deslocam-se para valores maiores de frequência à medida que o valor da temperatura aumenta (ilustrado pelas setas na Figura 63).

A região de frequência abaixo do valor máximo de pico determina uma faixa na qual os portadores de carga movem-se sob longas distâncias respeitando a escala microestrutural em questão. Para as frequências acima do valor máximo de pico (alta frequência) os portadores de cargas encontram-se confinados em poços de potencial, movendo-se em curtas distâncias. A região onde o pico aparece é um indicativo de transição de faixa de mobilidade longa para a curta, com o aumento da frequência e temperatura para os portadores de carga envolvidos no processo. Este tipo de comportamento do espectro do módulo dielétrico é sugestivo da dependência com a temperatura do mecanismo de condução elétrica (transporte de carga) do sistema investigado. As vizinhanças do pico máximo indicam uma propagação de relaxação com diferentes tempos constante, e um processo de relaxação do tipo Não-Debye no material. A frequência f_{\max} correspondente ao valor de pico máximo M'' carrega o provável tempo de relaxação τ_{σ} obedecendo à condição $\omega\tau = 1$, e sua variação com a temperatura é mostrado nas Figuras 56 a 61.

Dos dados obtidos na Figura 53 para os valores de condutividade DC para todas as temperaturas, e dos resultados observados na Figura 63 (valor da frequência de pico máximo), obtemos a Figura 64. A natureza da variação de σ_{dc} (1 Hz) vs. $10^3/T$ e f_{\max} (pico máximo, Figura 63) vs. $10^3/T$ com a temperatura obedece a relação de Arrhenius ($\sigma = \sigma_0 \exp\left[-\frac{E_a}{kT}\right]$ ou

$f = f_0 \exp\left[\frac{E_a}{kT}\right]$), onde, σ_0 e f_0 são fatores pré-exponenciais, E_a é a energia de ativação, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta.

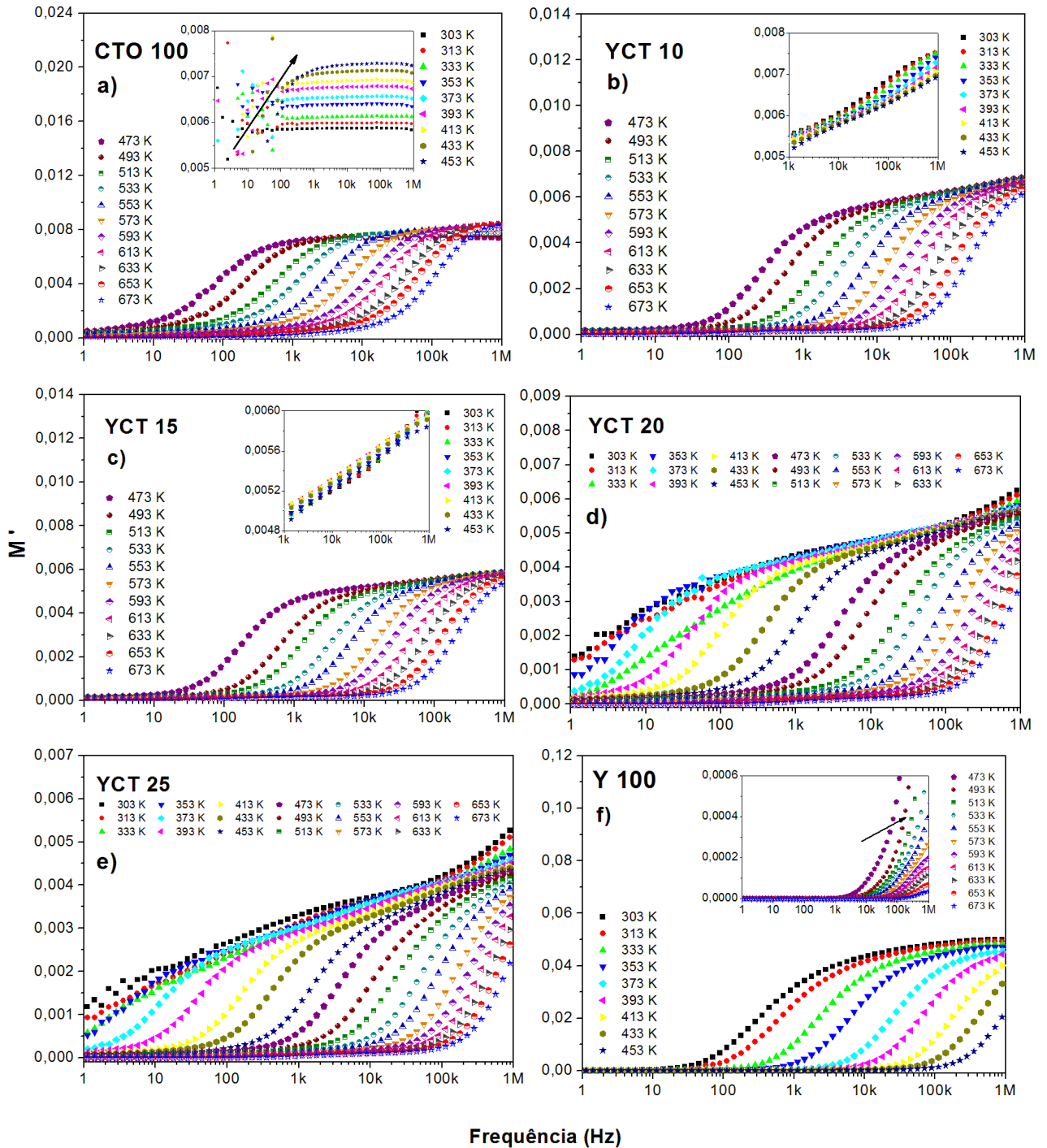
A energia de ativação calculada através do espectro do módulo é comparada ao valor obtido da condutividade somente para a fase Y 100, Figura 64(f), que apresentou uma condutividade DC bem definida em 1 Hz. Os valores comparados da energia de ativação para ambos os espectros indicam que, nesse processo de condução e relaxação, temos o mesmo tipo de portadores de carga envolvidos (BARIK; MAHAPATRA; GHOUDHARY, 2006) para a fase isolada $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ (Y 100). Na Tabela 9, temos os valores da energia de ativação obtidos do módulo (parte imaginária do módulo dielétrico) e a energia de ativação calculada da condutividade DC em 1 Hz, a diferentes temperaturas, para as amostras CTO 100, YCT 10, YCT 15, YCT 20, YCT 25 e Y 100.

Tabela 9 - Energias de ativação.

	CTO 100	YCT 10	YCT 15	YCT 20	YCT 25	Y 100
Energia de ativação obtida através do módulo dielétrico	1,01 eV	0,89 eV	0,95 eV	0,73 eV	0,74 eV	0,65 eV
Energia de ativação obtida através da condutividade DC	---	---	---	---	---	0,65 eV

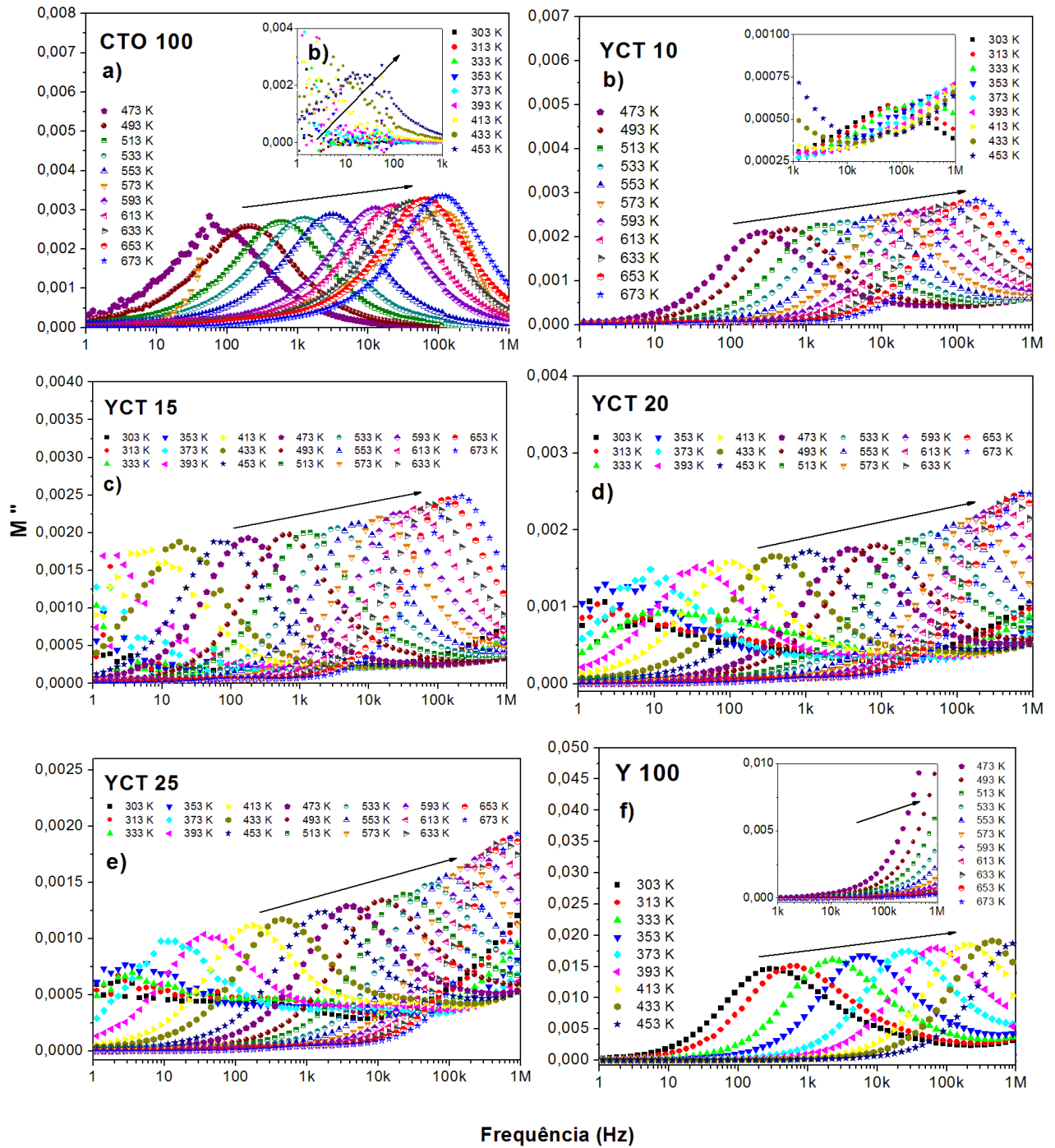
Fonte: Próprio Autor.

Figura 62 - Variação do módulo dielétrico real em função da frequência e da temperatura para as amostras a) CTO 100, b) YCT 10, c) YCT 15, d) YCT 20, e) YCT 25 e f) Y 100.



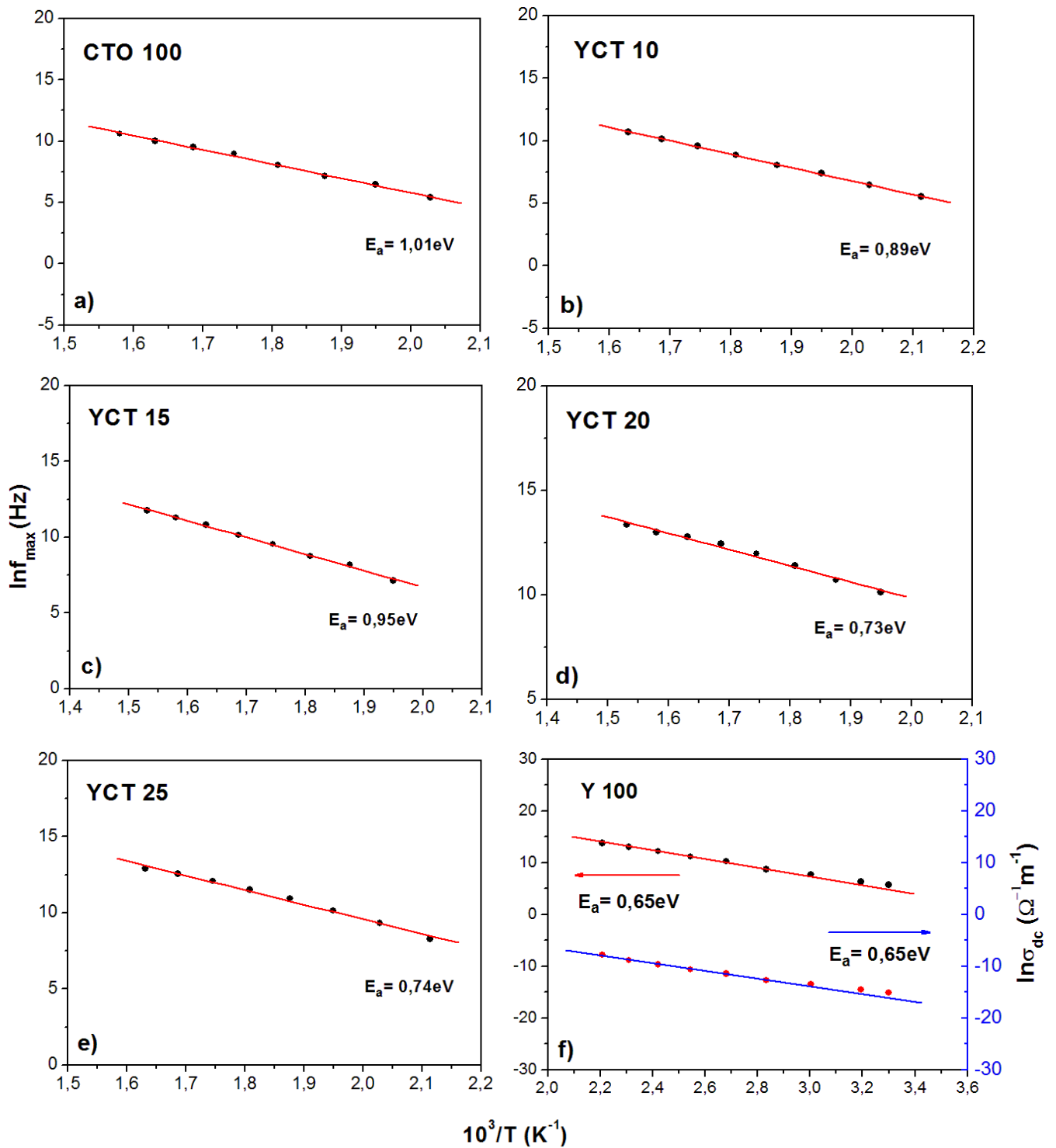
Fonte: Próprio Autor.

Figura 63 - Variação do módulo dielétrico imaginário em função da frequência e da temperatura para as amostras a) CTO 100, b) YCT 10, c) YCT 15, d) YCT 20, e) YCT 25 e f) Y 100.



Fonte: Próprio Autor.

Figura 64 - Variação de f_{\max} vs. $10^3/T$ e σ_{dc} vs. $10^3/T$ para as amostras a) CTO 100, b) YCT 10, c) YCT 15, d) YCT 20, e) YCT 25 e f) Y 100.



Fonte: Próprio Autor.

5.5 Análise Dielétrica em Micro-ondas

Nesta secção, será discutido e apresentado o comportamento dielétrico em micro-ondas da série de amostras CTO 100, YCT 10, YCT 15, YCT 20, YCT 25 e Y 100, atuando com antenas ressoadoras dielétricas. Parâmetros importantes para esse tipo de dispositivo, como perda de retorno, ganho, diretividade e padrão de radiação, serão estimados através de simulação numérica via o software HFSS (*Ansoft's High Frequency Structure Simulator*).

Experimentalmente, obteve-se para todas as amostras a perda de retorno em função da frequência e a impedância de entrada, através de um analisador de rede (HP8716ET) em torno do primeiro modo $HEM_{11\delta}$. Utilizando o HFSS, foi obtida a perda de retorno numérica da antena ressoadora dielétrica em função da frequência. Os dados utilizados na simulação encontram-se na Tabela 10, onde o e_1 é a lacuna de ar (*gap*) vertical entre a DRA cilíndrica e o excitador, e o e_2 é a lacuna de ar entre a DRA e o plano terra.

Tabela 10 - Parâmetros utilizados na simulação com o HFSS.

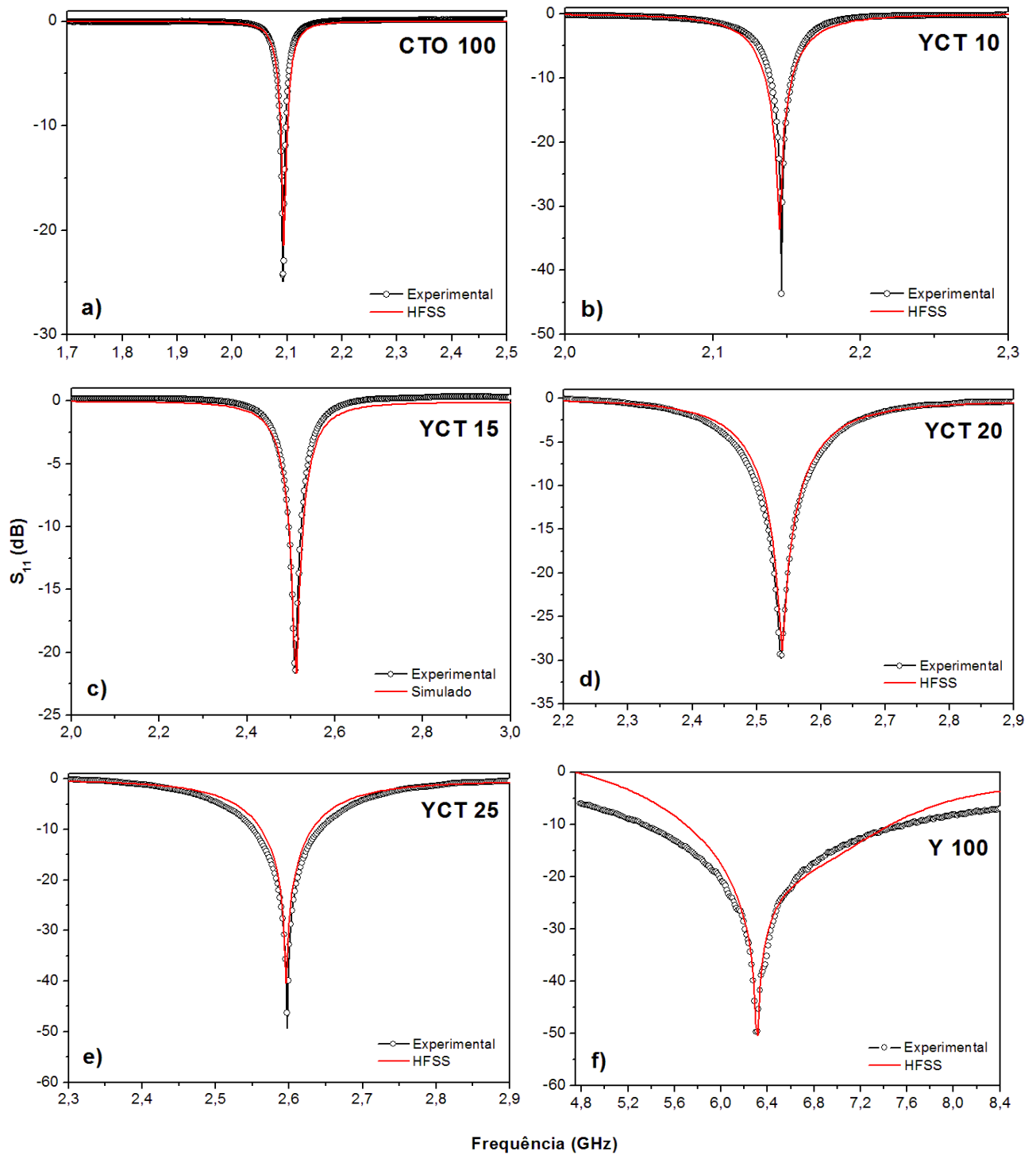
<i>DRA</i>	$f_{HEM_{11\delta}}$ (GHz)	ϵ_r	μ_r	$Tang_{\delta e}$	$Tang_{\delta m}$	e_1 (μm)	e_2 (μm)	a (mm)	h (mm)
<i>CTO 100</i>	2,094	117,2	1	$1,2 \times 10^{-4}$	0	86	10	6,16	6,05
<i>YCT 10</i>	2,145	110	1,14	$4,9 \times 10^{-3}$	$1,2 \times 10^{-3}$	45	10	6,27	5,84
<i>YCT 15</i>	2,512	71,2	1,14	$5,2 \times 10^{-3}$	$7,6 \times 10^{-3}$	45	10	6,45	5,96
<i>YCT 20</i>	2,541	70	1,15	$1,2 \times 10^{-2}$	$2,4 \times 10^{-2}$	14,5	10,2	6,44	6,34
<i>YCT 25</i>	2,596	66	1,15	$2,7 \times 10^{-2}$	$2,7 \times 10^{-2}$	18	11	6,47	6,25
<i>Y 100</i>	6,315	14,4	1,25	$2,4 \times 10^{-1}$	$2,9 \times 10^{-2}$	16,2	10	6,41	6,49

Fonte: Próprio Autor.

As Figuras 65 (a) a (f) mostram a perda de retorno experimental e simulada para as amostras CTO 100, YCT 10, YCT 15, YCT 20, YCT 25 e Y 100, respectivamente. Percebe-se que, em ambas as curvas, os valores medidos e simulados ficaram bem ajustados na faixa de frequência analisada. Todas as amostras apresentaram perda de retorno abaixo de -20 dB, portanto, isso sugere um possível uso desses ressoadores dielétricos, visto que, segundo a

literatura científica, (PETOSA, 2007) ressoadores com perdas abaixo de -10 dB podem ser utilizadas como antenas.

Figura 65 - Perda de retorno (experimental e simulada) para as amostras a) CTO 100, b) YCT 10, c) YCT 15, d) YCT 20, e) YCT 25 e f) Y 100.



Fonte: Próprio Autor.

Pode-se observar nas Figuras 65 (a) a (f) que, à medida que a concentração da fase isolada $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ (Y 100) aumenta nos compósitos, há um deslocamento da frequência de ressonância para valores maiores, aumentando a largura de banda dos compósitos. Esse deslocamento da frequência é acompanhado pela diminuição dos valores da permissividade dielétrica e aumento dos valores da perda dielétrica (Tabela 10). Os compósitos tiveram seus valores de permissividade dielétrica variando entre 110 e 66 e tangente de perda dielétrica entre $4,9 \times 10^{-3}$ e $2,7 \times 10^{-2}$, permeabilidade magnética com valores de 1,14 e 1,15 e tangente de perda magnética variando de $1,2 \times 10^{-3}$ a $2,7 \times 10^{-2}$.

A Tabela 11 fornece os valores da frequência de ressonância ($f_{\text{HEM}_{11\delta}}$), perda de retorno (S_{11}), resistência do pico de ressonância, resistência na frequência de ressonância e largura de banda (BW) experimentais (EXP.) e simulados (SIM.) das DRAs estudadas. Comprova-se que foram obtidos erros menores que 1% na estimativa das frequências de ressonância, porém, o pequeno deslocamento na frequência do pico de ressonância produz erros acima de 10% nos valores da perda de retorno.

Analisando-se a Tabela 11, percebe-se que os compósitos apresentaram ressonâncias na faixa de frequência de 2,1 a 2,6 GHz, ou seja, na banda S (2,0 a 4,0 GHz). Além disso, verifica-se que de acordo com os dados experimentais, as antenas produzidas estão na faixa de 15 a 89 MHz, portanto, podendo ser classificadas como antenas de banda larga. A largura de banda dos compósitos variou de 0,7% a 3,4% com a adição da fase isolada $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ (Y 100).

Os bons ajustes obtidos dos valores da resistência na frequência de ressonância podem ser bem vistos nas Figuras 66 a 71 para as amostras CTO 100, YCT 10, YCT 15, YCT 20, YCT 25 e Y 100, respectivamente. Tiveram-se erros menores que 7%, que corroboraram na determinação dos parâmetros a serem analisados das DRAs e da linha de transmissão.

As Figuras 66 a 71 mostram a parte real e imaginária da impedância experimental e simulada com o HFSS. Claramente nota-se o bom ajuste das curvas para todas as amostras, o que valida os valores dos parâmetros obtidos para a linha de transmissão que serão discutidos na Tabela 12.

Tabela 11 - Frequência de ressonância ($f_{HEM11\delta}$), perda de retorno (S_{11}), resistência do pico de ressonância, resistência na frequência de ressonância e largura de banda (BW) experimentais (EXP.) e simulados (SIM.) das DRAs.

<i>DRA</i>	<i>$f_{HEM11\delta}(GHz)$</i>			<i>$S_{11}(dB)$</i>			<i>Resistência do Pico de Ressonância (Ω)</i>			<i>Resistência (Ω) $f_{HEM11\delta}$</i>			<i>BW (%)</i>		
	EXP	SIM	E_r (%)	EXP	SIM	E_r (%)	EXP	SIM	E_r (%)	EXP	SIM	E_r (%)	EXP	SIM	E_r (%)
<i>CTO 100</i>	2,093	2,094	0,05	-24,904	-21,488	-15,90	57,297	63,773	10,15	50,671	51,831	2,24	0,526	0,621	15,30
<i>YCT 10</i>	2,146	2,145	-0,05	-43,647	-33,631	-29,78	50,288	51,904	3,11	50,095	49,987	-0,22	0,698	0,839	16,81
<i>YCT 15</i>	2,509	2,512	0,12	-21,666	-21,671	0,02	42,557	42,843	0,67	42,246	42,844	1,40	1,116	1,353	17,52
<i>YCT 20</i>	2,537	2,541	0,16	-29,634	-28,865	-2,66	57,161	57,671	0,88	53,457	52,800	-1,24	2,756	2,400	-14,83
<i>YCT 25</i>	2,597	2,596	-0,04	-49,258	-40,416	-21,88	59,868	65,668	8,83	50,091	49,837	-0,51	3,427	2,619	-30,85
<i>Y 100</i>	6,301	6,315	0,22	-50,312	-50,480	0,33	---	---	---	50,203	53,481	6,13	33,232	27,078	-22,73

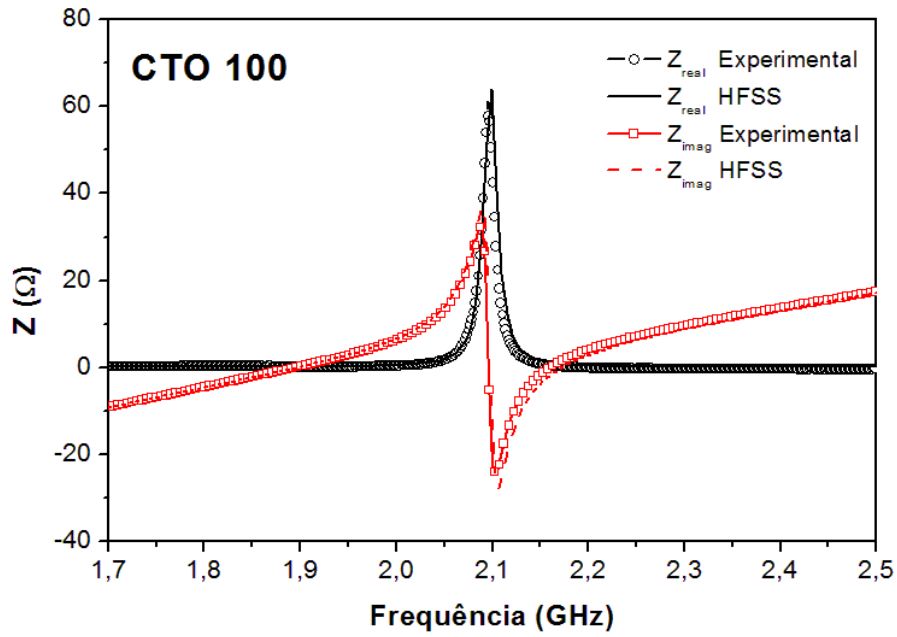
Fonte: Próprio Autor.

Tabela 12 - Características da linha de transmissão obtidas através da simulação.

<i>DRA</i>	<i>R</i> (Ω)		<i>X</i> (Ω)		<i>VSWR</i>		$ \Gamma $		<i>Ângulo</i> (Rad)		<i>e_r</i> (%)	
	EXP	SIM	EXP	SIM	EXP	SIM	EXP	SIM	EXP	SIM	EXP	SIM
<i>CTO 100</i>	50,671	51,831	3,936	4,231	1,082	1,095	0,039	0,045	1,362	1,121	99,84	99,80
<i>YCT 10</i>	50,095	49,987	1,287	0,759	1,026	1,015	0,012	0,077	1,484	1,580	99,98	99,99
<i>YCT 15</i>	42,246	42,844	0,721	0,514	1,184	1,167	0,084	0,076	3,041	3,064	99,29	99,40
<i>YCT 20</i>	53,457	52,800	0,646	0,834	1,070	1,057	0,034	0,028	0,178	0,221	99,88	99,92
<i>YCT 25</i>	50,091	49,837	1,012	1,303	1,020	1,026	0,010	0,013	1,471	1,682	99,99	99,98
<i>Y 100</i>	50,203	53,481	-0,016	-9,415	1,041	1,213	0,020	0,096	-0,078	-1,125	99,98	99,07

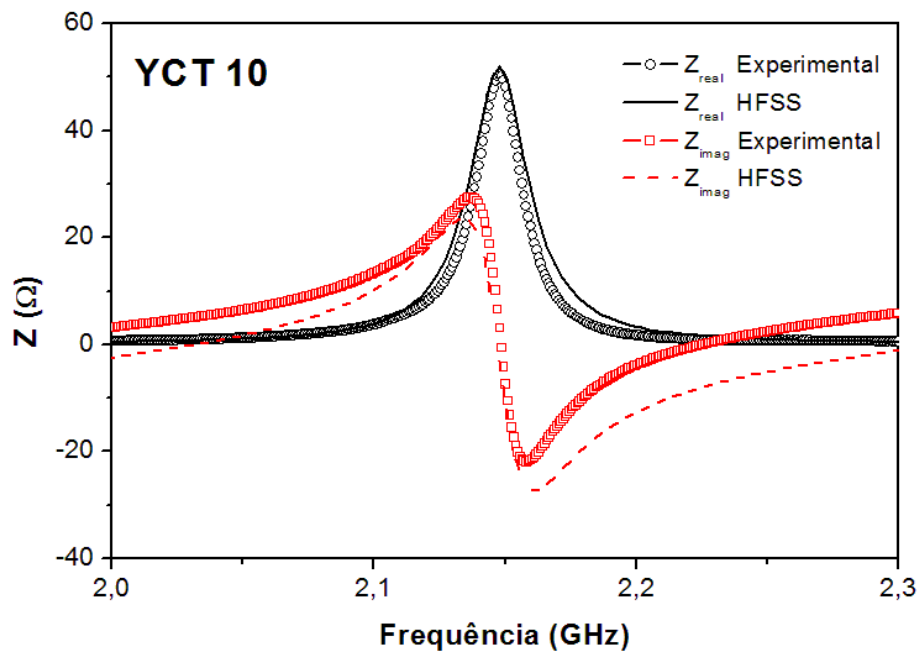
Fonte: Próprio Autor.

Figura 66 - Impedância de entrada (experimental e simulada) para a amostra CTO 100.



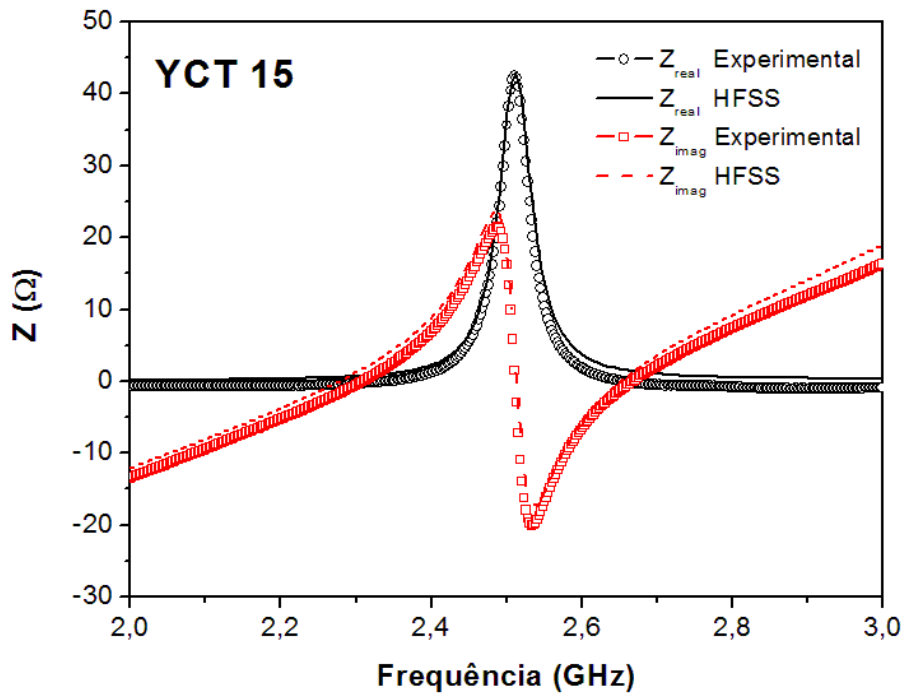
Fonte: Próprio Autor.

Figura 67 - Impedância de entrada (experimental e simulada) para a amostra YCT 10.



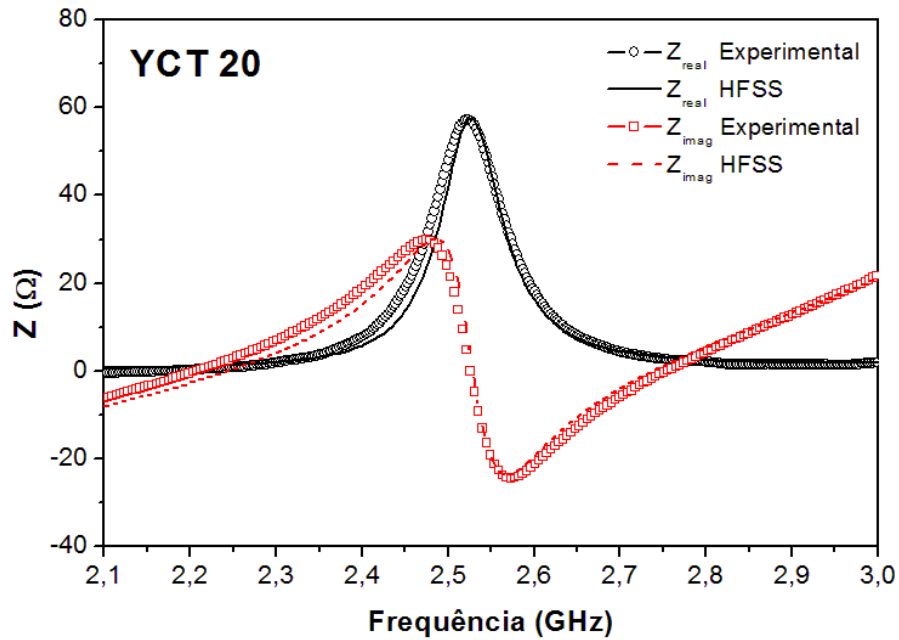
Fonte: Próprio Autor.

Figura 68 - Impedância de entrada (experimental e simulada) para a amostra YCT 15.



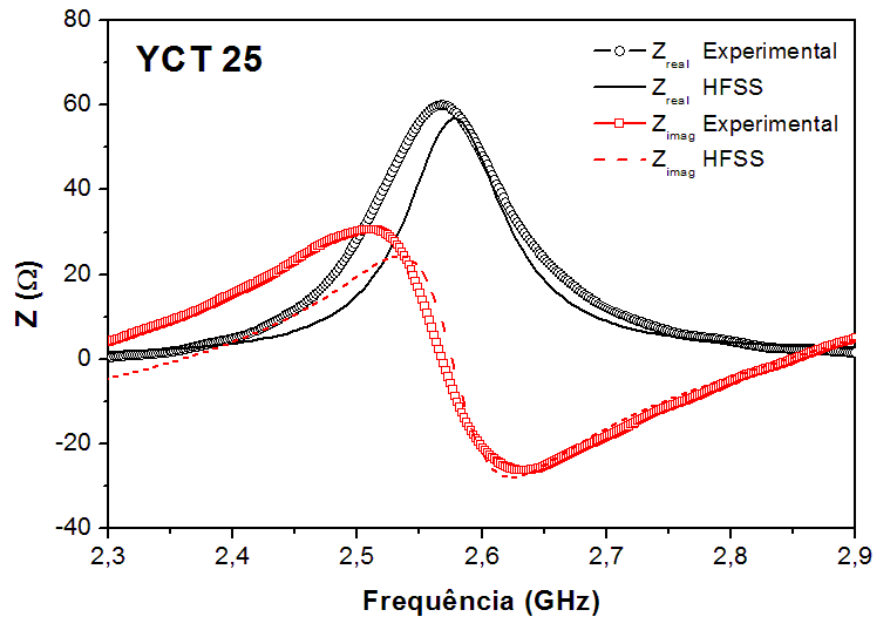
Fonte: Próprio Autor.

Figura 69 - Impedância de entrada (experimental e simulada) para a amostra YCT 20.



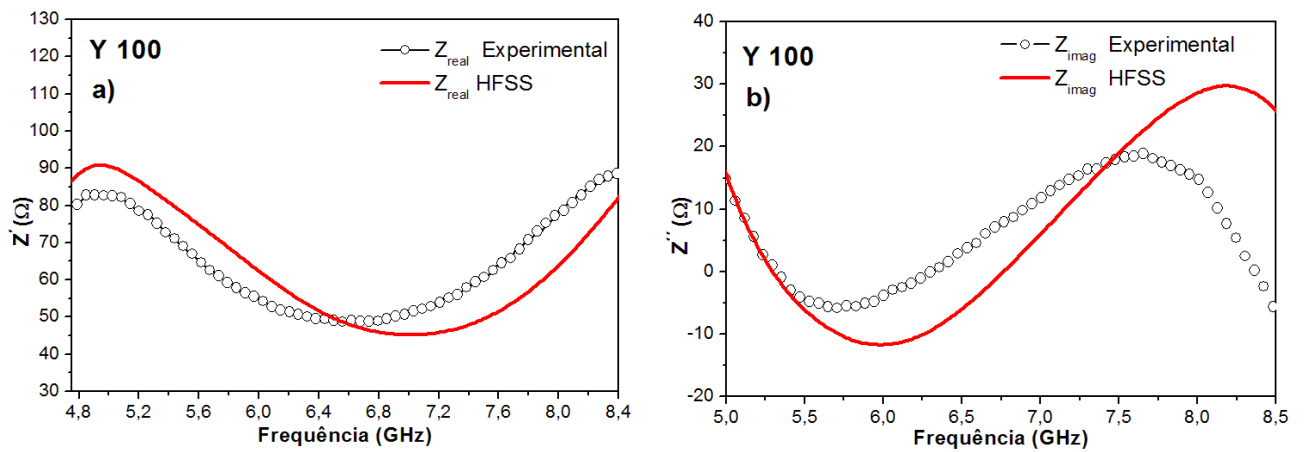
Fonte: Próprio Autor.

Figura 70 - Impedância de entrada (experimental e simulada) para a amostra YCT 25.



Fonte: Próprio Autor.

Figura 71 - Impedância de entrada (experimental e simulada) para a amostra Y 100.



Fonte: Próprio Autor.

As Figuras 72 (a) a (f) mostram as cartas de Smith para as amostras desenvolvidas. Verifica-se, novamente, um bom ajuste entre as curvas experimentais e simuladas, o que resulta na proximidade das curvas de impedância real e imaginária. Além disso, as amostras tornam-se mais indutivas que capacitivas a medidas que saem de zonas de baixa impedância para zonas de alta impedância.

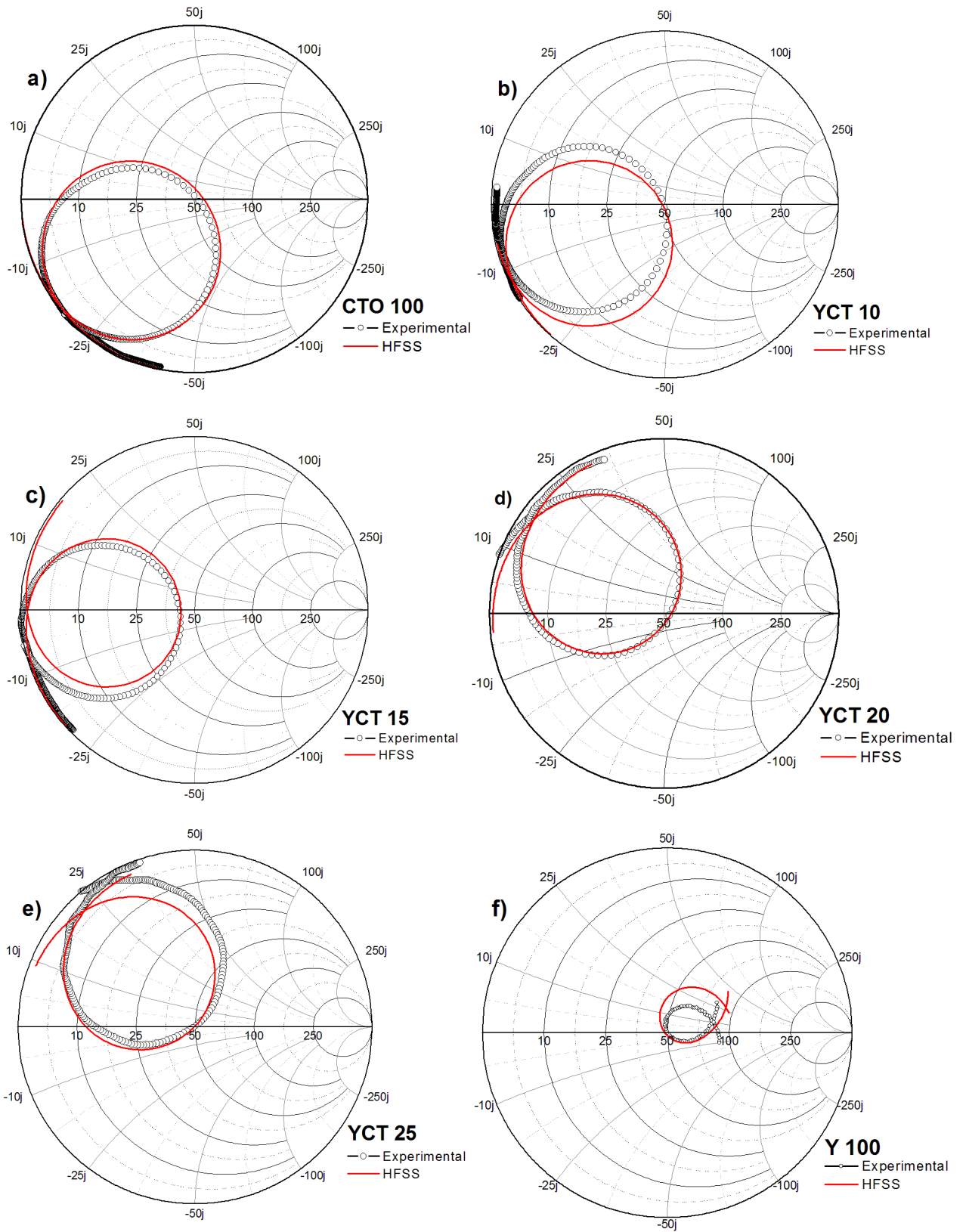
Além da impedância de entrada verificada na carta de Smith, foi analisado o coeficiente de reflexão de onda estacionária (*VSWR*) para todas as amostras. Esse parâmetro traz informação sobre a potência transmitida e refletida pela antena. Quando ele é igual a 1, significa que toda a potência é transmitida pela antena sem que haja reflexão. Esse parâmetro, juntamente com o módulo do coeficiente de reflexão $|\Gamma|$, eficiência de reflexão (e_r), resistência e reatância, são apresentados na Tabela 12. Analisando essa Tabela, percebe-se que todas as amostras apresentaram o valor do módulo do coeficiente de reflexão abaixo de 0,096, o que pode ser interpretado como uma baixíssima perda por reflexão. A eficiência de reflexão calculada foi acima de 99%. Além disso, analisando as demais amostras, percebe-se que todos os valores obtidos para o coeficiente de onda estacionária de tensão (*VSWR*) estão muito próximos a 1, o que indica que essas amostras possuem inúmeras possíveis aplicações (KAI, 2000).

As características de irradiação não puderam ser avaliadas experimentalmente. Porém, as características de impedância real e imaginária, além da perda de retorno, apresentam valores experimentais próximos dos simulados. Desta forma, pode-se aceitar que as características de irradiação geradas pelo HFSS devem ser próximas a experimental.

Nas Figuras 73, 74, 75, 76, 77 e 78 são ilustrados os diagramas de irradiação das amostras CTO 100, YCT 10, YCT 15, YCT 20, YCT 25 e Y 100, respectivamente. Pode-se observar que, em todas as amostras, a maior irradiação encontra-se na direção $\theta = 0$, similarmente ao que se observa para um dipolo magnético curto, que nada mais é que a indicação de operação das DRAs no modo $HEM_{11\delta}$. Além disso, observa-se uma simetria dos campos em relação ao excitador em $\theta = 0$.

As Figuras 79 (a) a (f) e 80 (a) a (f) ilustram o ganho total e a diretividade simulados pelo HFSS, para a série de amostras produzidas no estudo de suas aplicações como antenas ressoadoras dielétricas operando em micro-ondas.

Figura 72 - carta de Smith (experimental e simulada) para as amostras a) CTO 100, b) YCT 10, c) YCT 15, d) YCT 20, e) YCT 25 e f) Y 100.



Fonte: Próprio Autor.

A partir dos diagramas de irradiação, calculam-se os parâmetros de cada uma das antenas ressoadoras dielétricas, conforme lista a Tabela 13.

Tabela 13 - Parâmetros de radiação gerados pelo HFSS.

<i>DRA</i>	<i>G</i>	<i>D</i>	<i>e_{CD}</i>	<i>P_{rad}</i>		<i>P_{in}</i>	
	(<i>dB</i>)	(<i>dB</i>)	(%)	(<i>dB</i>)	(<i>mW</i>)	(<i>dB</i>)	(<i>mW</i>)
<i>CTO 100</i>	4,644	4,694	98,85	-20,121	9,726	-20,069	9,842
<i>YCT 10</i>	4,262	4,792	88,92	-20,478	8,956	-19,973	10,061
<i>YCT 15</i>	4,056	4,686	86,54	-20,692	8,527	-20,064	9,853
<i>YCT 20</i>	3,332	3,919	85,03	-20,635	8,639	-19,930	10,162
<i>YCT 25</i>	2,411	2,889	83,43	-20,746	8,421	-19,964	10,082
<i>Y 100</i>	1,712	2,731	62,67	-22,110	6,151	-20,080	9,817

Fonte: Próprio Autor.

Na Tabela 13 são apresentados os ganhos (*G*), as diretividade (*D*), as eficiências de condução-dielétrica (*e_{CD}*) e as potências irradiada (*P_{rad}*) e de entrada (*P_{in}*) das amostras. Analisando os dados da Tabela, percebe-se que o maior ganho total foi de 4,644 para a fase isolada CaTiO₃ (CTO 100). Percebe-se que o incremento da fase Ba₂Co₂Fe₁₂O₂₂ (Y 100) provoca uma diminuição dos valores do ganho total em relação aos demais compósitos, em virtude do baixo ganho característico da fase Y 100. A série de compósitos estudados apresentaram valores de eficiência de condução-dielétrica variando entre 88,92 a 83,43. Outro aspecto notório para os compósitos produzidos é que os mesmos possuem um baixo consumo, no máximo 10,2 mW, tornando este tipo de antena de baixas perdas atrativa para uso em dispositivos embarcados.

Pesquisas mostram que antenas que apresentam baixo ganho, como as que foram apresentadas, têm aplicação em dispositivos de antenas onidirecionais de baixo ganho para aplicação em sistemas de comunicações via satélite, internet sem fio, radar, forno de micro-ondas e recepção de rádio, entre outras (ROMEUE, 2014). A maioria das aplicações em micro-ondas ocorrem na faixa de frequência compreendida entre 1 e 40 GHz (PETOSA, 2007).

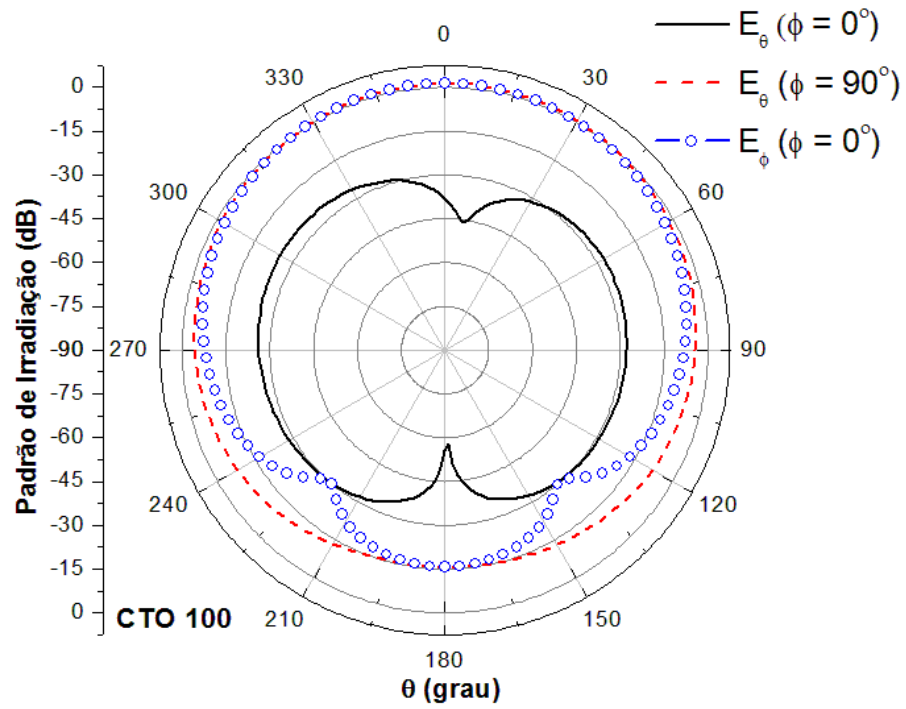
O coeficiente de temperatura da frequência de ressonância (τ_f) foi obtido das Figuras 81 a 86 e, indicados na Tabela 14. O valor idealizado para τ_f é zero, pois representará a estabilidade térmica tão necessária para sistemas de comunicação em micro-ondas (KUCHEIKO *et al.*, 1997; LIU *et al.*, 2003; TONG *et al.*, 2005; HA *et al.*, 2006; CHEN *et al.*, 2009; CHEN, 2010). A fase CTO 100 apresentou um $\tau_f = 691,5$ ppm/°C, e a fase Y 100 apresentou um $\tau_f = -459,3$ ppm/°C. Portanto foi possível obter compósitos mais estáveis com a temperatura para a frequência de ressonância. O valores do coeficiente de temperatura da frequência de ressonância para os compósitos produzidos variaram entre 468,9 a 559,4 ppm/°C, ou seja, valores mais baixos se comparados aos valores das fases isoladas. Portanto a fabricação de um novo material (compósito) a partir de valores cruzados de τ_f positivo e negativo mostra-se eficiente para aplicações futuras.

Tabela 14 - Valores obtidos para o τ_f .

Amostras	τ_f (ppm/°C)
CTO 100	691,5
YCT 10	469,9
YCT 15	555,6
YCT 20	559,4
YCT 25	496,7
Y 100	-459,3

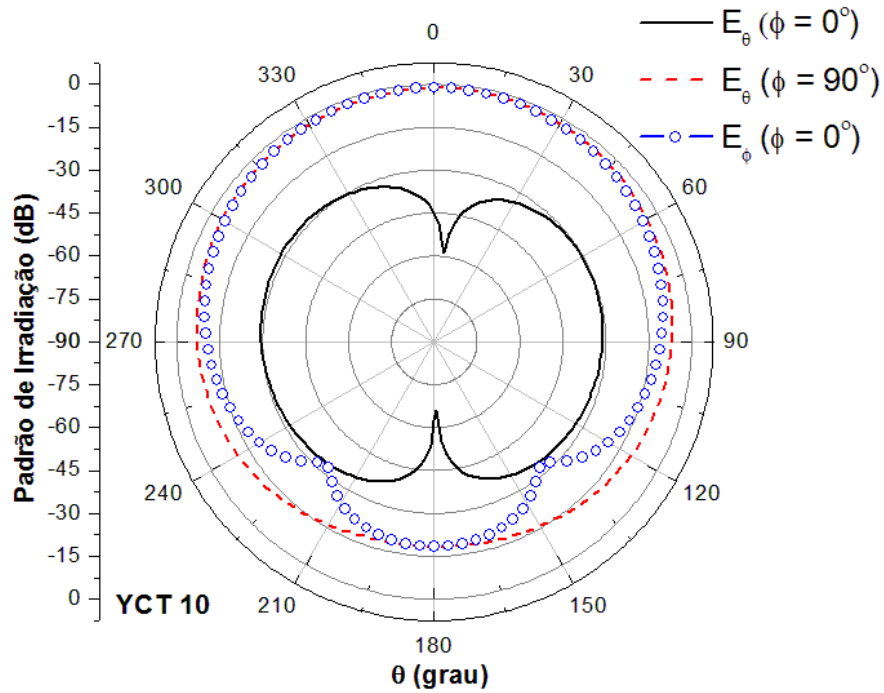
Fonte: Próprio Autor.

Figura 73 - Perfil de irradiação simulado para a amostra CTO 100.



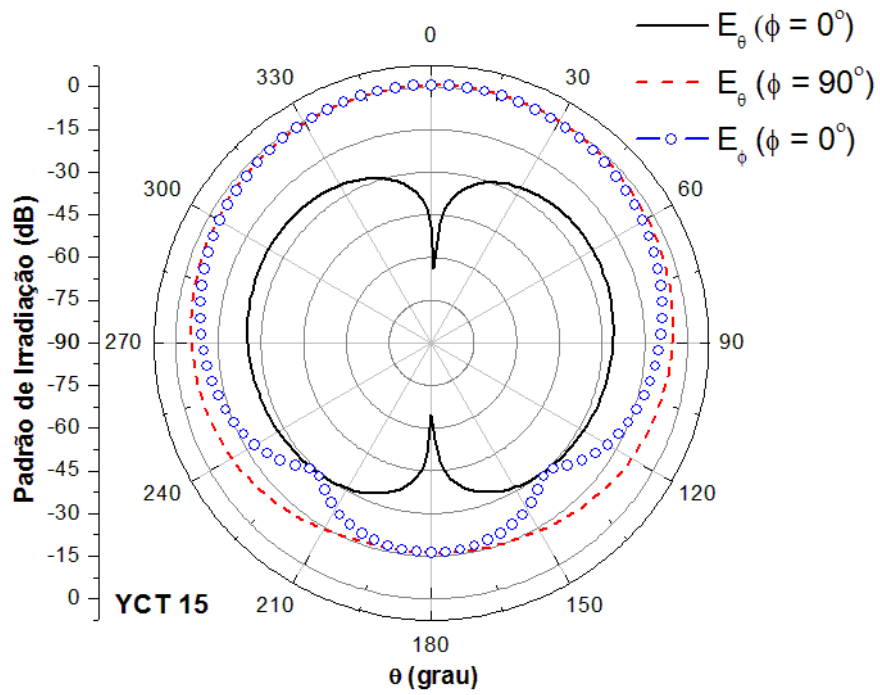
Fonte: Próprio Autor.

Figura 74 - Perfil de irradiação simulado para a amostra YCT 10.



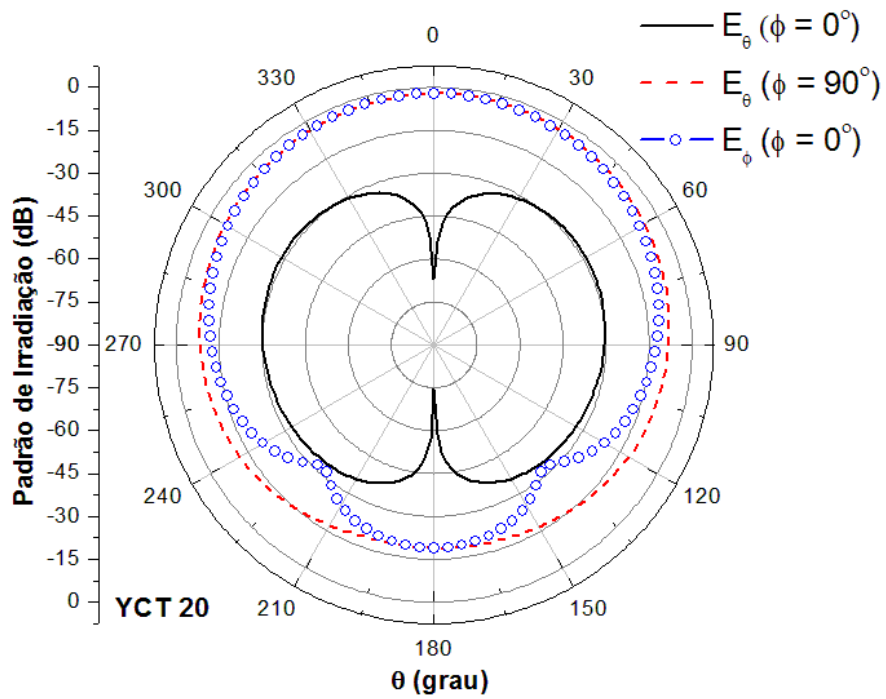
Fonte: Próprio Autor.

Figura 75 - Perfil de irradiação simulado para a amostra YCT 15.



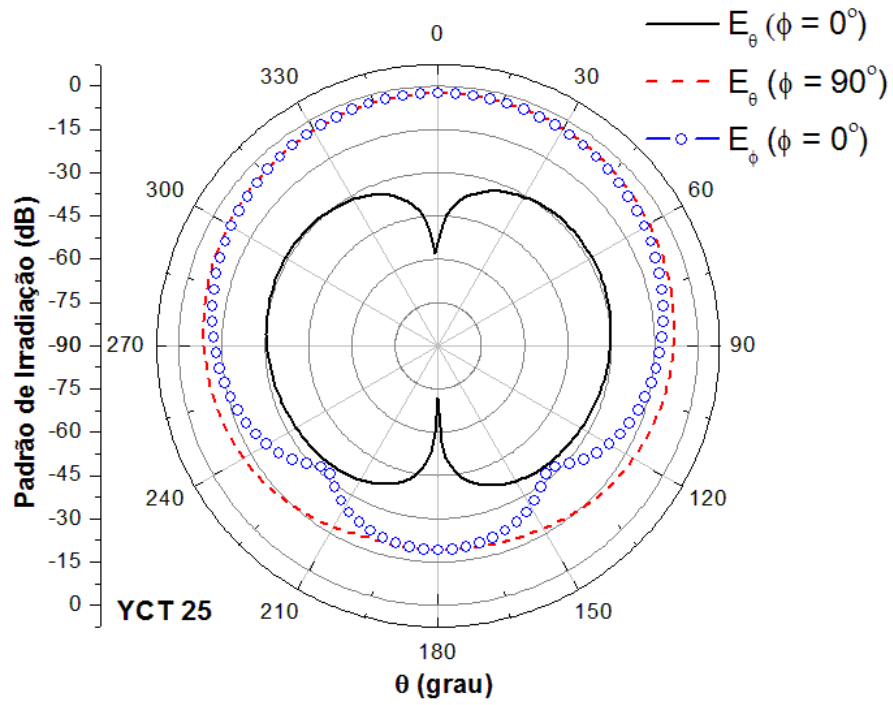
Fonte: Próprio Autor.

Figura 76 - Perfil de irradiação simulado para a amostra YCT 20.



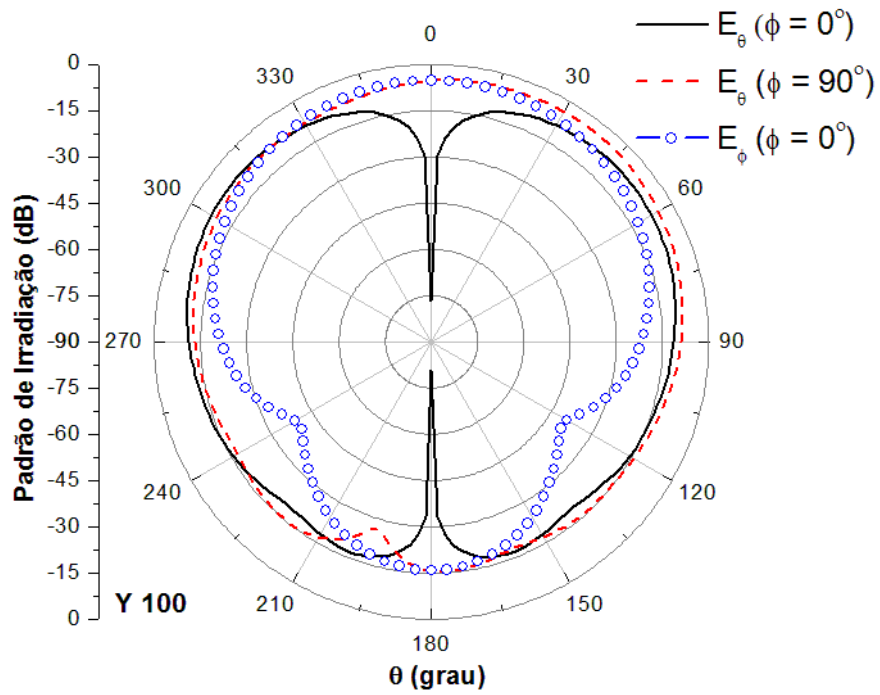
Fonte: Próprio Autor.

Figura 77 - Perfil de irradiação simulado para a amostra YCT 25.



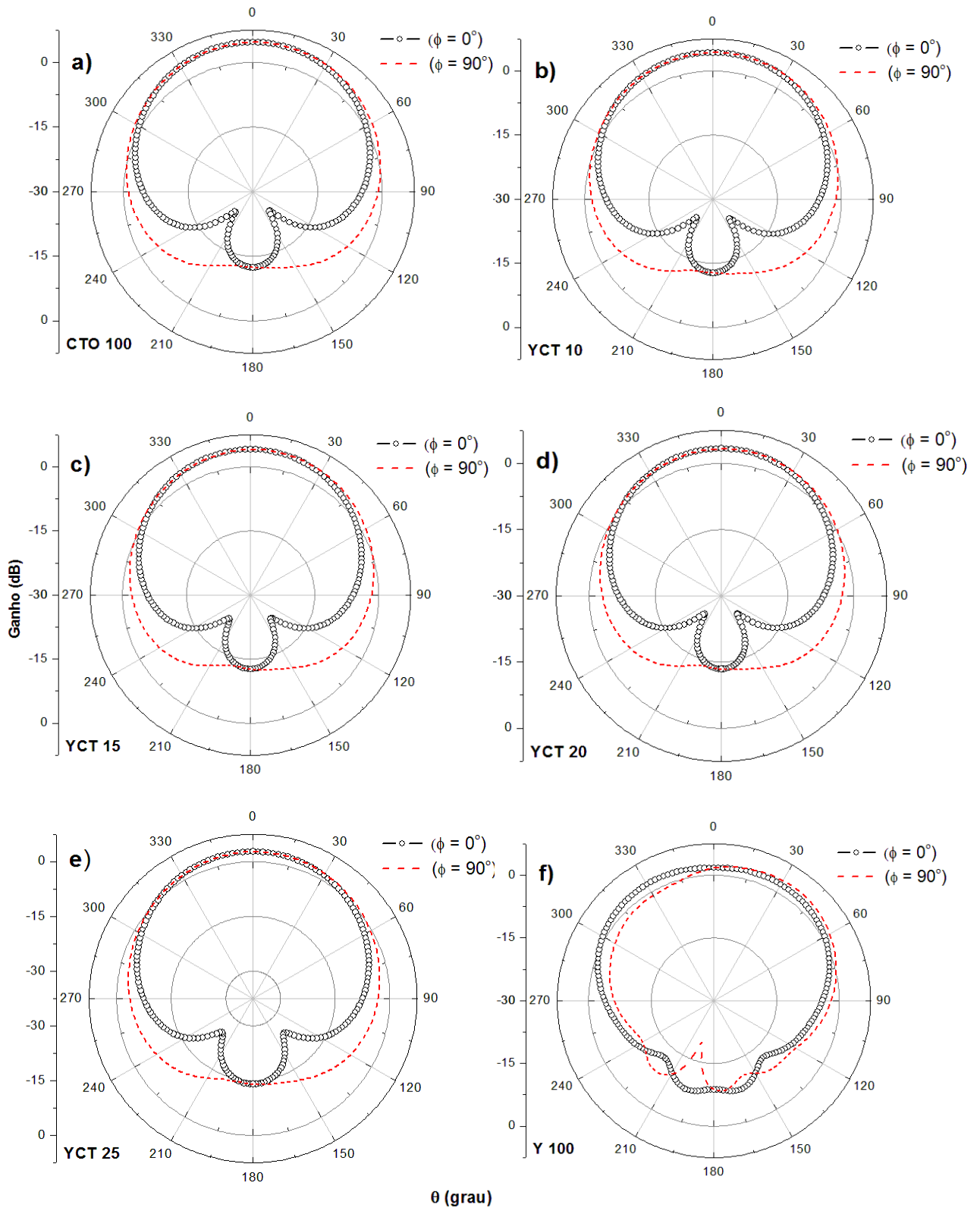
Fonte: Próprio Autor.

Figura 78 - Perfil de irradiação simulado para a amostra Y 100.



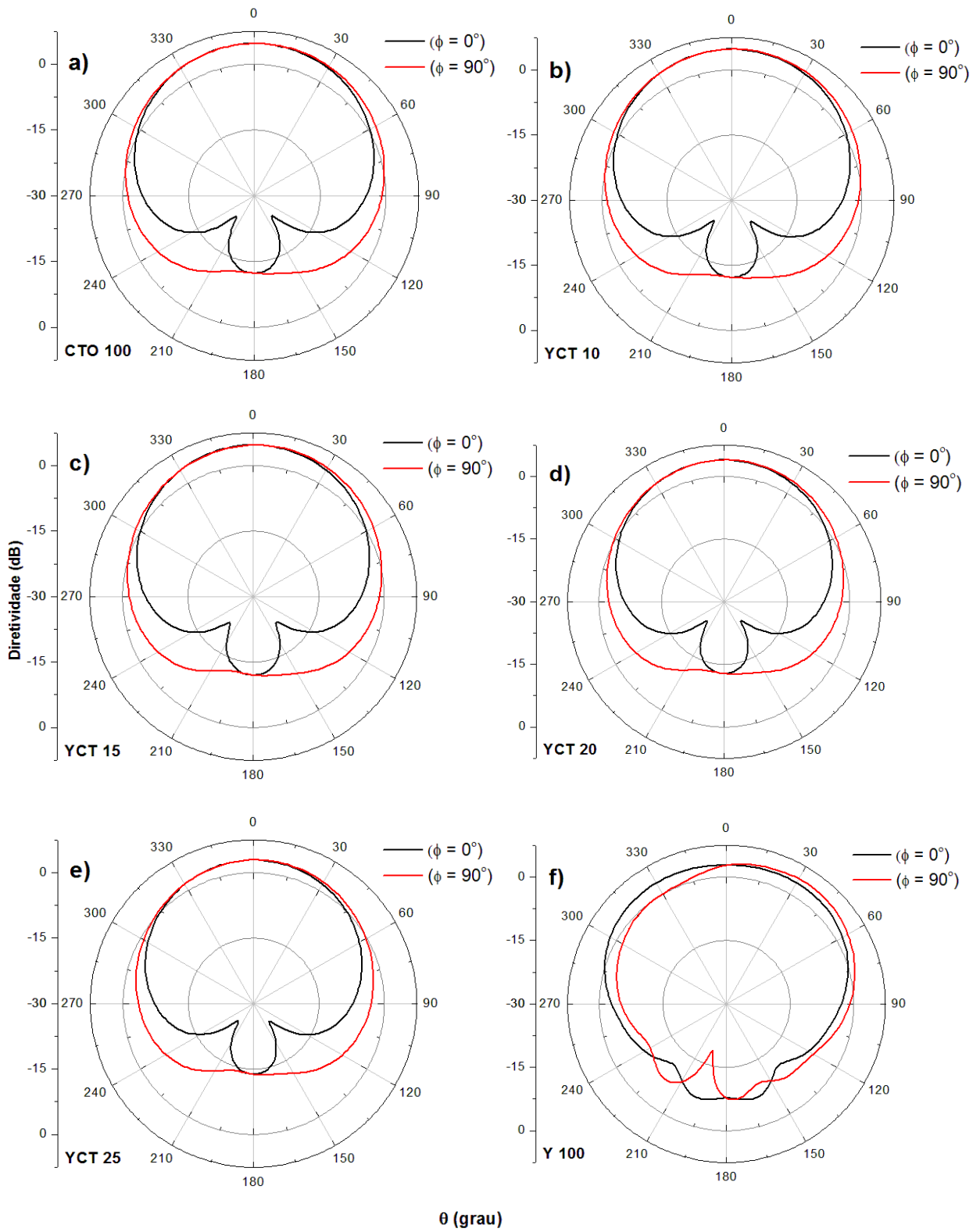
Fonte: Próprio Autor.

Figura 79 - Diagrama do ganho total simulado para as amostras a) CTO 100, b) YCT 10, c) YCT 15, d) YCT 20, e) YCT 25 e f) Y 100.



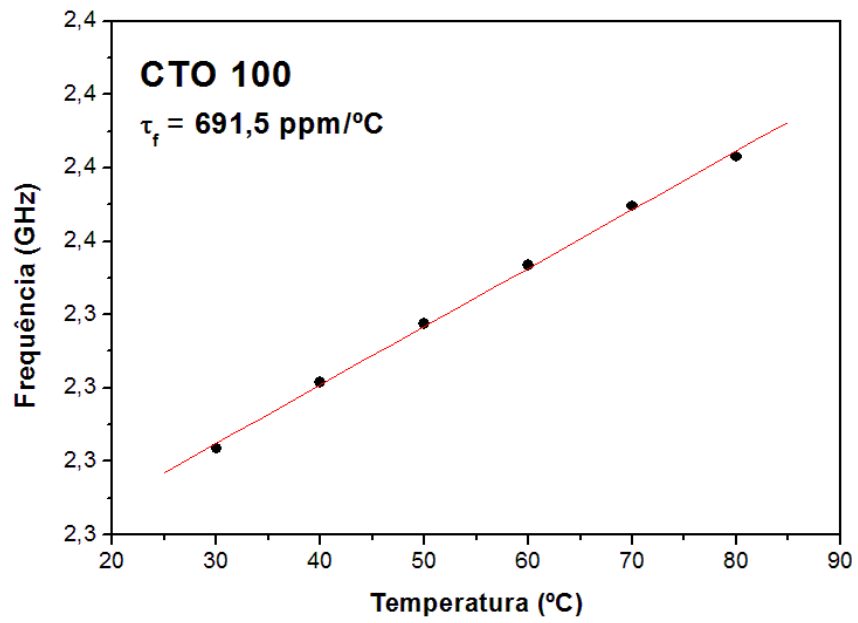
Fonte: Próprio Autor.

Figura 80 - Diagrama da diretividade simulado para as amostras a) CTO 100, b) YCT 10, c) YCT 15, d) YCT 20, e) YCT 25 e f) Y 100.



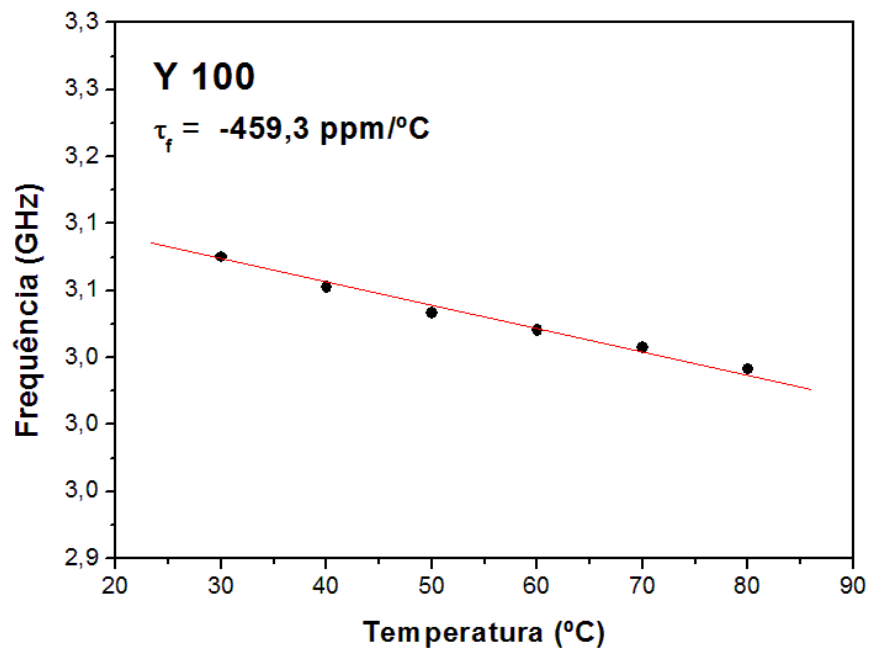
Fonte: Próprio Autor.

Figura 81 - Coeficiente de temperatura da frequência de ressonância (τ_f) para a amostra CTO 100.

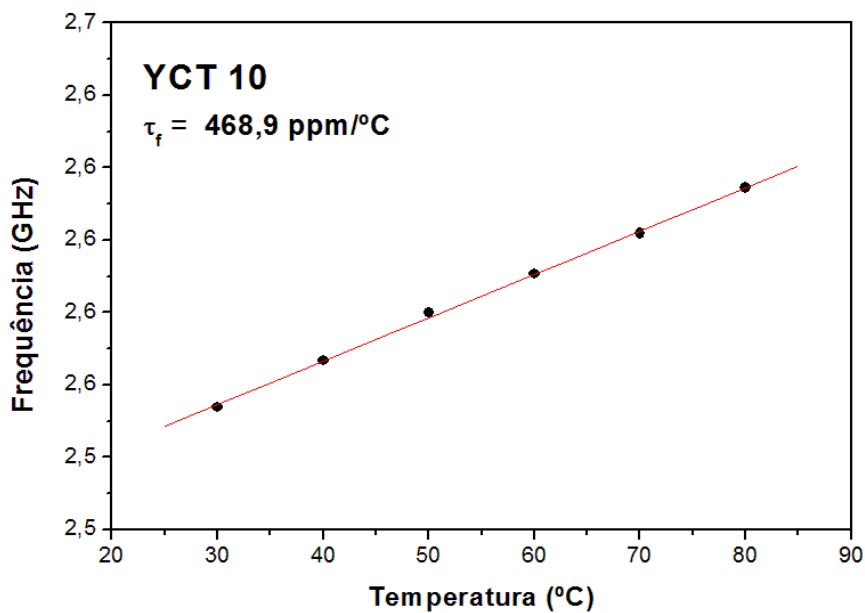


Fonte: Próprio Autor.

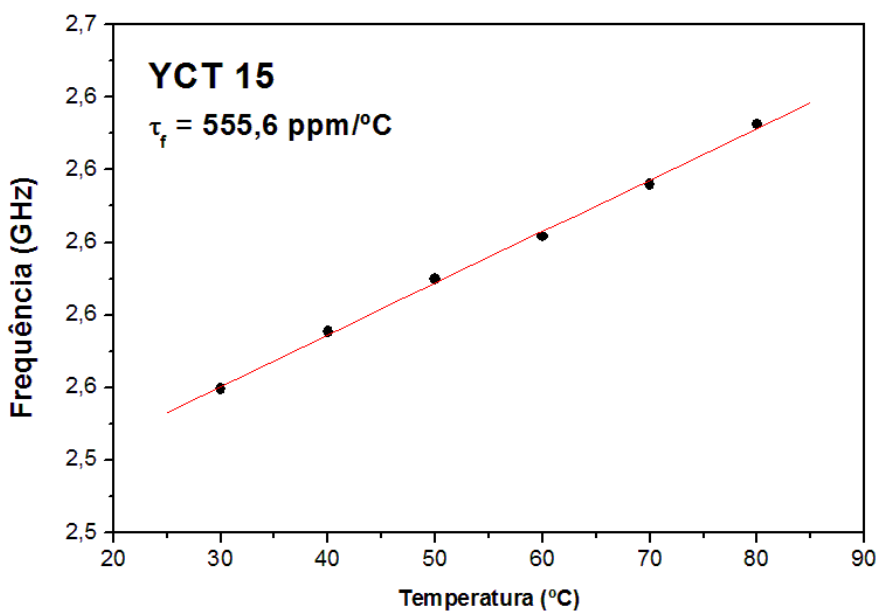
Figura 82 - Coeficiente de temperatura da frequência de ressonância (τ_f) para a amostra Y 100.



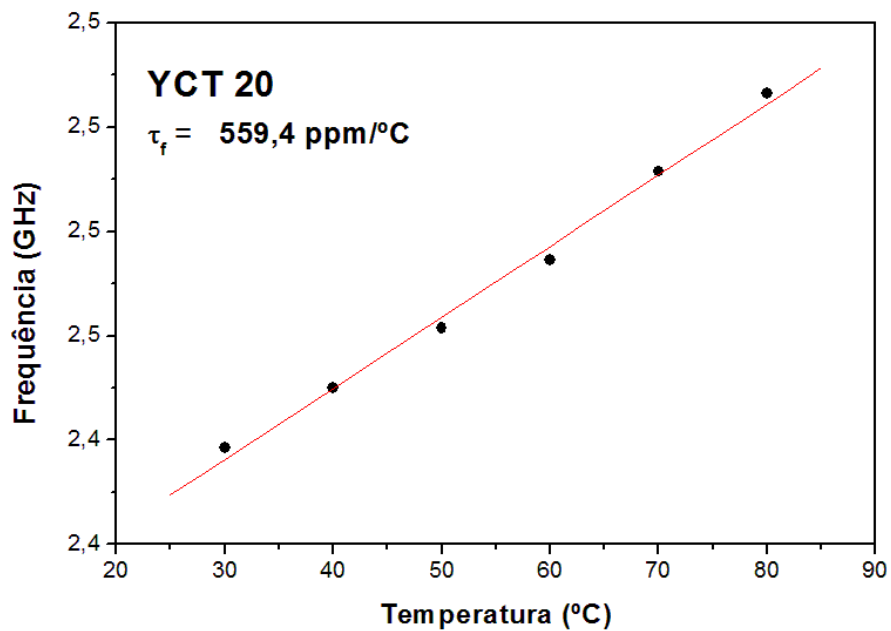
Fonte: Próprio Autor.

Figura 83 - Coeficiente de temperatura da frequência de ressonância (τ_f) para a amostra YCT 10.

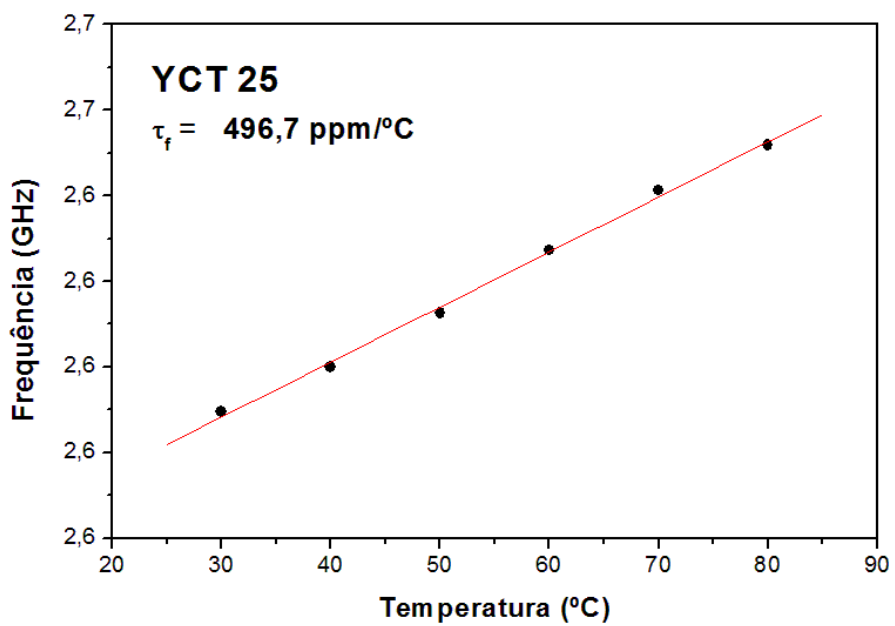
Fonte: Próprio Autor.

Figura 84 - Coeficiente de temperatura da frequência de ressonância (τ_f) para a amostra YCT 15.

Fonte: Próprio Autor.

Figura 85 - Coeficiente de temperatura da frequência de ressonância (τ_f) para a amostra YCT 20.

Fonte: Próprio Autor.

Figura 86 - Coeficiente de temperatura da frequência de ressonância (τ_f) para a amostra YCT 25.

Fonte: Próprio Autor.

6. CONCLUSÕES

A análise por difração de raios-X (DRX) com a identificação e o refinamento de Rietveld dos padrões difratométricos confirmou a obtenção dos compósitos formados a partir das fases isoladas (Y 100) $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ com estrutura cristalina hexagonal e parâmetros de rede $a = b = 5,8560 \text{ \AA}$, $c = 43,4970 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 120^\circ$ e (CTO 100) CaTiO_3 com estrutura cristalina ortorrômbica e parâmetros de rede $a = 5,3765 \text{ \AA}$, $b = 5,4435 \text{ \AA}$, $c = 7,6388 \text{ \AA}$ e $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, através da síntese de estado sólido com moagem mecânica de alta energia.

O estudo morfológico através da microscopia eletrônica de varredura reafirmou a formação dos compósitos, visto que nenhuma morfologia estranha as fases isoladas Y 100 ($\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$) e CTO 100 (CaTiO_3) apareceram nos compósitos. Além disso, as micrografias mostram que o tamanho dos grãos das amostras variou distintamente e a porosidade diminuiu à medida que a fase Y 100 aumentou e, conseqüentemente a fase CTO 100 diminuiu na série de compósitos.

A investigação magnética mostrou que a forma das curvas de histerese magnética caracteriza um material magnético mole. A coersividade, magnetização para o valor de campo máximo e magnetização remanescente para a mostra Y 100 são 13,53 Oe, 25,71 emu/g e 1,61 emu/g, respectivamente. Os demais compósitos possuem força coersiva na faixa de 13,53-122,18 Oe e magnetização de saturação e remanescente na faixa de 2,91-25,71 emu/g e 0,58-1,61 emu/g respectivamente.

Pode-se observar que as fases isoladas CTO 100 e Y 100 possuem valores de permissividade dielétrica e tangente de perdas dielétricas iguais a 171,9 e $2,18 \times 10^{-4}$ e 19,9 e $6,67 \times 10^{-2}$ em 1 MHz, respectivamente. O maior valor de permissividade dielétrica observável foi de 365,9 para o compósito YCT 25 em 100 Hz, se comparado aos outros compósitos, tanto na mesma frequência, como para as demais frequências maiores de 10 kHz e 1 MHz. Nota-se também que, à medida que a frequência aumenta, temos a diminuição dos valores de permissividade dielétrica para todas as amostras, com exceção da fase pura do CaTiO_3 (CTO 100), que mantém seu valor acima de 170, além de, baixos valores de tangente de perdas dielétricas, entre $2,65 \times 10^{-3}$ a $2,18 \times 10^{-4}$ em 303 K. Além disso, as propriedades dielétricas em RF mostraram-se bem dependentes da temperatura.

A simulação numérica dos gráficos de Z'' vs. Z' confirmou a modelagem teórica de Cole-Cole e Havriliak-Negami para a série de compósitos analisados. Os valores de energia de ativação encontrados para os compósitos YCT 10, YCT 15, YCT 20 e YCT 25 são muito próximos, indicando a baixa influencia na formação dos mesmos a partir das fases isoladas Y 100 e CTO 100 para a energia de ativação. A comparação entre os valores de energia de ativação obtidos através da condutividade e do módulo dielétrico para a amostra Y 100 confirma que os portadores de cargas envolvidos nesses processos de relaxação são os mesmos.

Todos os compósitos em micro-ondas apresentaram perda de retorno abaixo de -20 dB, com valores de permissividade dielétrica variando entre 110 e 66 e tangente de perda dielétrica variando entre $4,9 \times 10^{-3}$ e $2,7 \times 10^{-2}$, permeabilidade magnética com valores de 1,14 e 1,15 e tangente de perda magnética variando de $1,2 \times 10^{-3}$ a $2,7 \times 10^{-2}$. Apresentaram ressonâncias na faixa de frequência de 2,1 a 2,6 GHz, ou seja, na banda S (2,0 a 4,0 GHz). Além disso, verificou-se que as antenas produzidas estão na faixa de 15 a 89 MHz, portanto podendo ser classificadas como antenas de banda larga. A largura de banda dos compósitos variou de 0,7% a 3,4% com a adição da fase isolada Y 100. O valores do coeficiente de temperatura da frequência de ressonância para os compósitos produzidos variaram entre 468,9 a 559,4 ppm/°C, ou seja, tornaram-se mais estáveis com a temperatura.

Tendo em vista todos os resultados do presente trabalho, conclui-se, então, que os compósitos cerâmicos a base de $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ e CaTiO_3 são potencialmente aplicáveis em dispositivos de RF por apresentarem grandes valores de permissividade e pequenas perdas dielétricas e magnéticas, passíveis de miniaturização, e possível uso como antenas ressoadoras dielétricas em micro-ondas.

7. PERSPECTIVAS FUTURAS

Outros resultados podem ser somados aos obtidos no presente trabalho, analisando-se por exemplo:

- O emprego de novas metodologias para obtenção dos materiais cerâmicos compósitos;
- O aprofundamento no estudo microestrutural do material através de ensaios de microdeformação e dureza;
- Emprego de outras técnicas de caracterização de materiais (Infravermelho, Raman e Mössbauer);
- Procurar diminuir a porosidade do material;
- Testar outras geometrias de DRA, como retangular ou meio-cilindro;
- Comparar o desempenho dos compósitos produzidos através de outros métodos de excitação (microfita, abertura, guia de onda, etc);
- Avaliar as características de irradiação para diferentes relações raio/altura (a/h) e a influência destes parâmetros nos diagramas de irradiação;
- Trabalhar para novas publicações sobre o estudo.

8. REFERÊNCIAS

ABDULLAH, M. H.; YUSOFF, A. N. Complex impedance and dielectric properties of an Mg-Zn ferrite, **J. Alloys Compd.** 233, 129-135, 1996.

ABDULLAH, M. H.; YUSOFF, A. N. **Journal of Alloys and Compounds** 233,130-131, 2003.

ALMEIDA, J.S, Estudo dos efeitos da adição de chumbo e bismuto nas propriedades dielétricas da matriz cerâmica BiNbO₄ e suas aplicações em radiofrequência e antenas. **Tese de Doutorado**. Departamento de Engenharia de Teleinformática. Universidade Federal do Ceará, 2011.

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

AUGUSTO, J. S, **Notas Sobre a Linha de Transmissão Ideal, a Carta de Smith e a sua Utilização na Adaptação de Circuitos Distribuídos**, DEEC, Instituto Superior Técnico, Lisboa, PORTUGAL Investigador Sênior, INESC-ID, Lisboa, 2001.

BAI, Y.; ZHOU, J.; GUI, Z.; LI, L. An investigation of the magnetic properties of Co₂Y hexaferrite, **Materials Letters** 57, 807-811, 2002.

BALANIS, C. A, **Teoria de Antenas - Análise e Síntese**, vol.1 e vol.2, 3^a. ed. LTC, 2009.

BALANIS, C. A. **Advanced Engineering Electromagnetics**, Wiley, 1989.

BARIK, S. K.; MAHAPATRA, P. K.; GHOUDHARY, R. N. P. Structural and electrical properties of Na_{1/2}La_{1/2}TiO₃ ceramics, **Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.** 85, 199-203, 2006.

BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R. **Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications**. 2^a Ed., United States of America: A Wiley-Interscience Publication, 2005.

BARTNIKAS, R. **Engineering Dielectrics**. Vol II B. Baltimore: American Society for Testing and Materials, 1987.

BENDERSKY, L. A., LEVIN, I., ROTH, R. S., SHAPIRO, A. J., **Journal of Solid State Chemistry** 160, 257-271, 2001.

BÖTTCHER, C. J. F.; BORDEWIJK, P. **Theory of Electric Polarization**. vol. II, Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Company, 1978.

BRETT, C. M. A.; BRETT, A. M. O. **Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications**. New York: Oxford University Press Inc., 1993.

CALLISTER, JR. H. D. **Materials Science and Engineering: An introduction**, 5th Edition, Wiley, 2001.

CHATTERJEE, S.; KUO, Y.; LU, J. Thermal annealing effect on electrical properties of metal nitride gate electrodes with hafnium oxide gate dielectrics in nano-metric MOS devices. **Microelectronic Engineering**, 85, 202-209, 2008.

CHOWDARI, B. V. R.; GOPALKRISHNNAN, R. **Solid State Ionics** 23, 225-233, 1987.

COLE, K. S.; Cole, R. H. Dispersion and absorption in dielectrics. I. Alternating current characteristics, **J. Chem. Phys.**, 9, 341-351, 1941.

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

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

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

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

DOLE, S. L. **Matter. Sci. Eng.**, 32, 277, 1978.

DORF, R.C.; SVOBODA, J. A. **Introdução aos Circuitos Elétricos**. 5^a ed. Rio de Janeiro, LTC, 2003.

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

FECHINE, P. B. A. Estudo das propriedades estruturais e elétricas das granadas ferrimagnéticas $GdIG_xYIG_{1-x}$ e suas aplicações em componentes de microondas. **Tese de**

Doutorado. Programa de Pós-graduação em Química Inorgânica. Universidade Federal do Ceará. 2008.

FREIRE, F. N. A. Síntese e estudo das propriedades estruturais e dielétricas de matrizes cerâmicas compósitas (CMC) baseadas em $(\text{Fe}_{1/4}\text{Cu}_{1/8}\text{Ti}_{3/8})_2\text{O}_3/\text{Fe}_{6/8}\text{Cr}_{3/8})_2\text{O}_3/\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3/\text{CaTiO}_3$ para uso em dispositivos eletrônicos. **Tese de Doutorado.** Departamento de Química orgânica e inorgânica. Universidade Federal do Ceará, 2008.

GOLDMAN, A. **Modern Ferrite Technology**, 2nd Edition, Springer, p. 217 – 226, 2006.

GUERRA, J. DE LOS S, Dispersão dielétrica em materiais ferroelétricos. **Tese Doutorado**, Universidade Federal de São Carlos, 2004.

HAIJUN, Z. ; XI, Y.; LIANGYING, Z. The preparation and microwave properties of $\text{Ba}_2\text{Zn}_z\text{Co}_{2-z}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$, **Journal of the European Ceramic Society** 22, 835-840, 2002.

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

HSIANG, H.; YAO, R. hexagonal ferrite powder synthesis using chemical coprecipitation, **Materials Chemistry and Physics** 104, 1-4, 2007.

ICSD - **Inorganic Crystal Structure Database**, CAPES, number 74487.

ICSD - **Inorganic Crystal Structure Database**, CAPES, number 82487.

ITTIPIBOON, A.; MONGIA, R. K.; ANTAR, Y. M. M.; BHARTIA, P.; CUHACI, M. Aperture-fed rectangular and triangular dielectric resonators for use as magnetic dipole antennas, **Electron. Lett.**, 29, 2001-2002, 1993.

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

JANCAR, B., SUVOROV, D., VALANT, M. J., **Matter. Sci. Lett.**, 20, 71, 2001.

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

KAJFEZ, D.; GUILLON, P. **Dielectric Resonator Antenna**, Ed. The Artech House Microwave Library, 1986.

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

KIMURA, T., KAWAMOTO, S., YAMADA, I., AZUMA, M., TAKANO, M., TOKURA, Y., **Physical Review B** 67, 180401, 2003.

KINGERY, W. D., BOWEN, H. K., UHLMANN, D. R, **Introduction to Ceramics**, 2a Ed, Wiley, New York, 1976.

KOOPS, C. G. **Phys. Rev.** 83, 121, 1951.

KRAUS, J. D, **Antenas**. 1^a. edição. ed. Rio de Janeiro: Editora LTC Livros Tecnicos e Científicos, 1982.

KUMAR, A.; SINGH, B. P.; CHOUDHARY, R. N. P.; THAKUR, A. K. Characterization of electrical properties of Pb-modified BaSnO₃ using impedance spectroscopy, **Mater. Chem. Phys.** 99, 150-159, 2006.

KWAN CHI KAO. **Dielectric Phenomena in Solids**, Elsevier Academic Press, 2004.

LEON, C.; LUCIA M. L.; SANTAMARIA. **J. Phys. Ver. B** 55, 882, 1998.

LEUNG, K. W.; CHOW, K. Y.; LUK, K. M.; YUNG, E. K. N. Excitation of dielectric resonator antenna using a soldered-through probe, **Electron.Lett.**, 33, 349 - 350, 1997.

LEUNG, K. W.; LUK, K. M.; YUNG, E. K. N. Spherical cap dielectric resonator antenna using aperture coupling, **Electron. Lett.**, 17,1366-1367, 1994.

LIU, J.; DUAN, CH. G.; YIN, W. G.; MEI, W. N.; SMITH, R. W.; HARDY, J. R. **J. Chem. Phys.** 119, 2812 , 2003.

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

LONG, S. A.; MCALLISTER, M. W.; SHEN, L. C. The resonant cylindrical dielectric cavity antenna, **IEEE Trans. Antennas Propagat.**, 31, 406-412, 1983.

LUCK, K. M.; LEUNG, K. W. **Dielectric Resonator Antennas**, Research Studies Press LTD, Inland, 2003.

LUCK, K.M.; LEUNG, K. W. **Dielectric Resonator Antennas**, Research Studies Press LTD, Inland, 2003.

MAXWELL, C. **Electricity and Magnetism**, vol. 1, Oxford Press, London, 828, 1973.

MAXWELL, J. C. **Treatise Electricity and Magnetism**, Dover, New York, 1954.

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

MCALLISTER, M. W.; S. A. LONG, S. A. Resonant hemispherical dielectric antenna, **Electron. Lett.**, 20, 657-659, 1984.

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

MONGIA, R. K.; ITTIPIBOON, A.; BHARTIA, P.; CUHACI, M. Electric monopole antenna using a dielectric ring resonator, **Electron. Lett.**, 29, 1530-1531, 1993.

MOULSON, A. J; HERBERT, J. M. **Electroceramics, Materials, Properties, Applications**, 2nd Edition, Wiley, 2003.

OHKUBO, J.; MATSUMOTO, Y.; UENO, K.; CHIKYOW, T.; KAWASAKI, M.; KOINUMA, H. Synthesis of epitaxial Y-type magnetoplumbite thin films by quick optimization with combinatorial pulsed laser deposition, **Journal of Crystal Growth** 247, 105-109, 2003.

OTHMER, K. **Encycl. Chem. Technol.**, 20, 390, 1969.

PADMASREE, K. P.; KANCHAN, D. D.; KULKAMI, A. R. Impedance and Modulus studies of the solid electrolyte system $20\text{CdI}_2-80[\text{xAg}_2\text{O}-\text{y}(0.7\text{V}_2\text{O}_5-0.3\text{B}_2\text{O}_3)]$, where $1 \leq \text{x/y} \leq 3$. **Solid State Ionics** 177, 475-482, 2006.

PADMASREE, K. P.; KANCHAN, D. K.; KULKARNI, A. R. **Solid State Ionics** 177, 475-482, 2006.

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

PINGREE, L. S. C. *et al.* Monitoring interface traps in operating organic light-emitting diodes using impedance spectroscopy. **Thin Solid Films**, 515, 4783-4787, 2007.

RICHERT, R.; WAGNER, H. **Solid State Ion.** 105, 167, 1998.

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

ROCHA, H. H. B. Estudos das propriedades estruturais e de transporte dos compostos magnetos-dielétricos $[(\text{Fe}_{5/8}\text{Cr}_{3/8})_2\text{O}_3]_{\text{x}}-[(\text{Fe}_{1/4}\text{Cu}_{3/8}\text{Ti}_{3/8})_2\text{O}_3]_{100-\text{x}}$. **Dissertação de Mestrado**.

Programa de Pós-graduação em Engenharia de Ciências e Materiais. Universidade Federal do Ceará UFC, 2006.

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

ROUSHOWN ALI, MASATOMO YASHIMA, Space group and crystal structure of the Perovskite CaTiO_3 from 296 to 1720K, **Journal of Solid State Chemistry** 178, 2867-2872 2005.

SAHA, S.; SINHA, T. P. **Phys. Ver. B** 65, 1341, 2005.

SANTOS, M. R. P. Síntese e estudo das propriedades dielétricas dos compósitos cerâmicos $[(\text{Cr}_3/8\text{Fe}_5/8)\text{TiO}_3]_x - [\text{CaTiO}_3]_{1-x}$ e $[\text{BiFeO}_3]_x - [\text{CaTiO}_3]_{1-x}$. 2009. 116 f. **Tese Doutorado**, Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2009.

SASAKI, S., PREWITT, C. T., BASS, J. D., **Acta. Cryst.**, C43, 1668-1674, 1987.

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

SKILLING, H. H. **Exploring Electricity**, Ronald Press, New York, 1948.

SKOLNIK, M. I. **Ed. Radar Handbook**, 2nd, Ed. McGraw-Hill, 1990.

SMIT, J.; WIJN, H. P. J. **Ferrites**, Cleaver-Hume Press, London, 1959.

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

WOHLFARTH, E. P. **Ferromagnetic materials**, North-holland, Amsterdam, New York, Oxford, 305-440, 1982.

Y.J. WONG; J. HASSAN ; M. HASHIM, Dielectric properties, impedance analysis and modulus behavior of CaTiO_3 ceramic prepared by solid state reaction, **Journal of Alloys and Compounds** 571 , 138–144, 2013.

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

ZHENG, H., BAGSHAW, H., CSETE de GYÖRGYFALVA, G. D. C., REANEY, I. M., UBIC, R., YARWOOD, J. J., **Appl. Phys.**, 94, 2948-2956, 2003.

9. PUBLICAÇÕES DECORRENTES DO TRABALHO

9.1 Artigos em periódicos internacionais

- COSTA, M. M.; **PIRES JÚNIOR, G. F. M.**; TEREZO, A. J.; GRAÇA, M. P. F.; SOMBRA, A. S. B. Impedance and modulus studies of magnetic ceramic oxide $Ba_2Co_2Fe_{12}O_{22}$ (Co_2Y) doped with Bi_2O_3 . *Journal of Applied Physics*, v. 110, p. 034107, 2011.
- **PIRES JÚNIOR, 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 Co_2Y , Y-type hexaferrite ($Ba_2Co_2Fe_{12}O_{22}$) added with PbO and Bi_2O_3 in the RF frequency range. *Journal of Alloys and Compounds*. 493, p. 326-334, 2010.

9.2 Trabalhos apresentados em congressos e encontros

- **PIRES JÚNIOR, G. F. M.**; SALES, A. J. M.; RODRIGUES, H. O.; SALES, J. C.; SOMBRA, A. S. B. Caracterização Dielétrica e Magnética da Eletrocerâmica $Ba_2Co_2Fe_{12}O_{22}$ dopada com Bi_2O_3 para Aplicação em Componentes Eletrônicos. 56 Congresso Brasileiro de Cerâmica, Curitiba, Paraná. 2012.
- **PIRES JÚNIOR, 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 $Ba_2Co_2Fe_{12}O_{22}$ Adicionada com PbO para Aplicações em Componentes Eletrônicos. VI Congresso Nacional de Engenharia Mecânica, Campina Grande, 2010.
- **PIRES JÚNIOR, G. F. M.**; RODRIGUES, H. O.; SALES, A. J. M.; SALES, J. C.; SOMBRA, A. S. B. Study of The Dielectric and Magnetic Properties of The $Ba_2Co_2Fe_{12}O_{22}$ (Co_2Y) Electroceramics Added With Bi_2O_3 For Applications in Electronic Components. XXXV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Águas de Lindóia, São Paulo, 2012.

9.3 Outros artigos aceitos em periódicos internacionais

- RODRIGUES, H. O.; **PIRES JÚNIOR, G. F. M.**; SALES, A. J. M.; SILVA, P. M. O.; COSTA, B. F. O.; ALCANTARA, P.; MOREIRA, S. G. C.; SOMBRA, A. S. B. BiFeO₃ ceramic matrix with Bi₂O₃ or PbO added: Mössbauer, Raman and dielectric spectroscopy studies. *Physica. B, Condensed Matter*, v. 406, p. 2532-2539, 2011.

- ALMEIDA, J. S.; FERNANDES, T. S. M.; SALES, A. J. M.; SILVA, M. A. S.; **PIRES JÚNIOR, G. F. M.**; RODRIGUES, H. O.; SOMBRA, A. S. B. Study of the structural and dielectric properties of Bi₂O₃ and PbO addition on BiNbO₄ ceramic matrix for RF applications. *Journal of Materials Science. Materials in Electronics*, v. 22, p. 978-987, 2011.

- 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 hexaferrita. *Microwave and Optical Technology Letters*, v. 52, p. 452-458, 2010.

9.4 Outros trabalhos apresentados em congressos e encontros

- SALES, A. J. M.; **PIRES JÚNIOR, G. F. M.**; RODRIGUES, H. O.; SOUSA, D. G.; SALES, J. C.; SOMBRA, A. S. B. Síntese e Caracterização da Cerâmica BNO (BiNbO₄) com adição de 3% em peso de ZnO. 56 Congresso Brasileiro de Cerâmica, Curitiba - Paraná, 2012.

- SALES, A. J. M.; SALES, J. C.; **PIRES JÚNIOR, G. F. M.**; RODRIGUES, H. O.; SOMBRA, A. S. B. Estudo e caracterização da cerâmica BNO (BiNbO₄) adicionada com 3% de CuO. 55 Congresso Brasileiro de Cerâmica, Porto de Galinhas, 2011.

- SANTOS, E. O.; **PIRES JÚNIOR, G. F. M.**; RODRIGUES, H. O.; SALES, J. C.; SOMBRA, A. S. B. Produção da cerâmica ferroelétrica SrBi₂Nb₂O₉ (SBN) por moagem de alta energia e sua caracterização. 55 Congresso Brasileiro de Cerâmica, Porto de Galinhas, 2011.

- RODRIGUES, H. O.; **PIRES JÚNIOR, 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_3 . VI Congresso Nacional de Engenharia Mecânica, Campina Grande, 2010.