



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

CENTRO DE TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE TELEINFORMÁTICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE TELEINFORMÁTICA

ARMANDO JOSÉ NEVES DE CASTRO

**Estudo das Propriedades Dielétricas da Matriz Cerâmica $\text{FeNbTiO}_6:(\text{ZnO})_x$
para aplicações em Radiofrequência (RF) e Micro-ondas.**

FORTALEZA - CEARÁ

JANEIRO – 2014

ARMANDO JOSÉ NEVES DE CASTRO

Estudo das Propriedades Dielétricas da Matriz Cerâmica $\text{FeNbTiO}_6:(\text{ZnO})_x$ para aplicações em Radiofrequência (RF) e Micro-ondas.

Dissertação submetida à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Teleinformática, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Teleinformática.

Área de concentração:

Eletromagnetismo Aplicado.

Orientador:

Prof. Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra

FORTALEZA

JANEIRO DE 2014

AGRADECIMENTOS

Dizem que gratidão é um dos mais nobres sentimentos de um ser humano, pois este é talvez o único sentimento que nos toma por instinto e que não pode existir sem uma motivação real.

Primeiramente, agradeço a Deus dono de toda sabedoria e todo conhecimento, por tudo e por cada detalhe, pelos momentos de alegria e de dificuldade, por me dar a vida, força e coragem necessária para prosseguir decididamente.

Queria exprimir a minha sincera gratidão ao meu orientador científico e Professor Dr. Antônio Sergio Bezerra Sombra pela oportunidade que me deu, pela disponibilidade apresentada pelas condições que me proporcionou, pelo interesse que colocou na orientação e pelo incentivo constante dado ao longo da sua realização deste trabalho.

Aos meus amados e queridos pais, João Batista de Castro e Maria Neves de Castro, por todo amor, carinho e dedicação. Por me apoiarem em todas as decisões, por me ensinarem a ser uma pessoa melhor, por serem os melhores pais do mundo.

Às minhas queridas irmãs, Mirian Castro e Monica Castro, por suportar a distância, os horários loucos de estudo, os momentos de nervosismo e por ser um exemplo de felicidade para mim.

À dedicação de Lucia Furtado e todos os seus familiares, pelo apoio, pelas palavras de incentivo.

Meus agradecimentos a Tereza Raquel por ajudar na análise dos meus raios X.

Ao Departamento de Engenharia de Teleinformática por ter me dado condições, em termos de recursos humanos, instalações e equipamentos para o desenvolvimento deste trabalho.

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

Ser grato é uma sensação tão agradável... Pois cresce quando sentimos o nascer do sol. de pessoas boas, todos temos motivos para o agradecimento, quantas pessoas em nossas vidas partilha e nos fazer saber por bons atos que nós estamos em seus pensamentos e que elas se importam, me encham de gratidão por ter a sua amizade, obrigado pois tudo, isso ilumina o meu viver.

Agradeço aos amigos de laboratório e de mestrado que se apresentaram como verdadeiros companheiros principalmente na reta final deste trabalho;

Daniel, Eduardo Vasconcelos, Marcus Vinicius, Antônio, Graciliano, Mucio, José, Paulo Maria, Agliberto, Cauby, Samanta, Djalma e Mairton pela amizade, pelas dicas, e pelos contatos que ajudaram muito no desenvolvimento desse trabalho; Jefferson, pelas várias dicas nas diversas etapas dessa dissertação; Miranda, pela amizade, pelas aulas de Inglês e ajuda nos gráficos, pesquisa e várias observações feitas.

Agradeço em especial ao Dr. Marcelo Silva onde encontrei um aliado e valioso amigo, pelo qual me ensinou muitas coisas relacionadas aos materiais cerâmicos e literalmente não mediu esforços durante a fase experimental para fornecer todas as ferramentas necessárias para a realização deste trabalho.

Agradeço aos demais integrantes do laboratório de Telecomunicações e Ciência e Engenharia de Materiais (LOCEM) pelo esforço compartilhado durante o curso de mestrado.

À Fundação cearense de Apoio Científico e Tecnológico (FUNCAP) pelo suporte financeiro e pela concessão da bolsa de Mestrado. E finalmente todos os meus amigos por compartilhar das dificuldades e vitórias durante os últimos dois anos

Mesmo que tivesse em minhas mãos todo o perfume das rosas, toda a beleza do céu, toda a pureza dos anjos, toda a inocência das crianças, toda a grandeza do mar, toda a força das ondas, mesmo que eu tivesse todas as coisas belas da vida e todos os belos lugares do mundo nada teria sentido se eu não tivesse o presente mais valioso, mais nobre e mais sagrado que Deus pode me dar. a amizade DE TODOS VOCES ! Eu só tenho a agradecer por vocês existirem em minha vida!

EU ACREDITO:

Que a fé em Deus dá sentido e finalidade à vida.

Que a fraternidade entre os homens transcende a soberania das nações.

Que a justiça econômica pode ser melhor por homens livres, através da livre iniciativa.

Que os governos devem ser mais de leis do que de homens

Que o grande tesouro da terra está na personalidade humana.

E que servir a humanidade é a maior obra de uma vida!

Câmara Junior Internacional (JCI).

“A fé e a razão (fides et ratio) constituem como que as duas asas pelas quais o espírito humano se eleva para a contemplação da verdade. Deus quem colocou no coração do homem o desejo de conhecer a verdade e, em última análise, de O conhecer a Ele, para que, conhecendo-O e amando-O, possa chegar também à verdade plena sobre si próprio”.

JOÃO PAULO II

RESUMO

Nos últimos anos, o desenvolvimento tecnológico tem estado presente em todas as áreas da atividade humana, demandando novos materiais para suprir a demanda tecnológicas e novas aplicações gerando mais e mais pesquisas. Dentre as diversas áreas de pesquisa, a área de materiais cerâmicos; tem despertado atenção da comunidade científica; devido às potenciais aplicações em dispositivos para micro-ondas e radiofrequência (RF). Eletrocerâmicas do tipo rutilo são óxidos metálicos cuja estrutura geral é representada pelas estruturas de MO_2 , $MM'O_4$ e MM'_2O_6 , onde o sítio M pode ser representado por um ou uma combinação de dois ou mais íons metálicos (Ti^{4+} , Fe^{3+} , Nb^{5+} , etc.). Este trabalho tem o objetivo estudar as propriedades dielétricas da matriz $FeNbTiO_6$ (FNTO) nas regiões de micro-ondas e rádio frequência (RF) e o efeito da adição de Oxido de Zinco (ZnO) nas propriedades dielétrica do FNTO. A cerâmica FNTO foi preparada por reação em estado sólido com os reagentes ativados por moagem e calcinadas a $1075^\circ C$ e em seguida adicionada com ZnO (com concentrações variando de 0 a 25% em massa). Todas as amostras foram sinterizadas a $1125^\circ C$. As amostras foram estudadas através de difração de raios-X (XRD), as propriedades dielétricas do FNTO e das amostras adicionadas de ZnO foram medidas por Espectroscopia de Impedância e pelo método de Hakki-Coleman. A análise de raio-X indica que o FNTO foi obtido pela síntese proposta, apresentando uma estrutura do tipo rutilo com simetria tetragonal. As propriedade dielétricas apresentadas neste trabalho mostraram a constante dielétrica (ϵ_r) e a perda dielétrica ($tg \delta$) que foram medidas à temperatura ambiente na faixa de frequências de 1 Hz –1 GHz, os resultados apresentaram propriedades para a produção de possíveis dispositivos capacitivos. Todas as amostras foram investigadas tendo em vista possíveis aplicações em circuitos eletrônicos. Uma alternativa para tais materiais seria a produção de osciladores e antenas ressonadoras dielétricas (DRA).

Palavras chave: rutilo, propriedades dielétricas, antena ressonadora dielétrica.

ABSTRACT

In recent years, technological development has been present in all areas of human activity requiring new materials pair meet the demand technologies and new applications generating more and more research. Among the various research areas, the area of ceramic materials has attracted attention from the scientific community, due to the potential applications in devices for microwave and radiofrequency (RF). Electroceramics are rutile type metal oxides whose general structure is represented by the structure of MO_2 , $MM'O_4$ and MM'_2O_6 , the site where M can be represented by one or a combination of two or more metal ions (Ti^{4+} , Fe^{3+} , Nb^{5+} etc.). This work aims to study the dielectric properties of the matrix $FeNbTiO_6$ (FNTO) in regions of microwave and radiofrequency (RF) and the effect of addition of Zinc Oxide (ZnO) in the dielectric properties of FNTO. The ceramic FNTO was prepared by solid state reaction with the reactants and activated by grinding calcined at $1075^\circ C$ and then added with ZnO (with concentrations ranging from 0 to 25 % by mass) . All samples were sintered at $1125^\circ C$. The samples were studied by X- ray diffraction (XRD) , the dielectric properties of FNTO sampled and added ZnO were measured by Impedance Spectroscopy and the method of Hakki - Coleman . The X-ray analysis indicates that the FNTO was obtained by the proposed synthesis, showing a structure of the rutile type with tetragonal symmetry. The dielectric property presented in this work showed the dielectric constant (ϵ_r) and dielectric loss ($Tg \delta$) were measured at room temperature in the frequency range from 1Hz -1 GHz , the results presented properties to production potential capacitive devices . All samples were investigated in view of possible applications in electronic circuits. An alternative to such materials would produce oscillators and dielectric resonator antenna (DRA) .

KEYWORDS: Rutile, dielectric properties, Dielectric Ressonator antenna.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura de rútilo como se vê ao longo do (a) eixo c e (b) eixo b.	23
Figura 2. Diagrama fasorial para um capacitor real.	28
Figura 3. Diagrama de Argand para material com somente um tempo de relaxação baseado na equação de Debye.....	31
Figura 4. ϵ_r' e $\text{tg } \delta$ em função de ω considerando efeitos de condutividade d.c.....	33
Figura 5 Efeito da condutividade d.c. nas curvas de ϵ_r' (imaginária) versus ϵ_r (real). (A) $\sigma = 0$, (B) $\sigma = \sigma_1 > 0$, (C) $\sigma_2 > \sigma_1$, (D) $\sigma_3 = \sigma_2$	36
Figura 6. Circuito RC em paralelo.	37
Figura 7 . Esquema de funcionamento de uma antena.	39
Figura 8. Diferentes geometrias para os DRs, com as formas cilíndrica, retangular, hemisférica, esférica e as de baixo perfil: discos circulares e triangulares.	41
Figura 9 Uma DRA cilíndrica com plano de terra em $z=0$	42
Figura 10. Representação da Difração de Raios-X em um cristal.....	46
Figura 11 - Amostra para medida de micro-ondas, τ_f , como antena ressoadora dielétrica e Picnometria.....	54
Figura 12- Esquema do sistema de medição de propriedades dielétricas utilizando o método de Hakki-Coleman.....	55
Figura 13.Sistema de medição do τ_f com forno acoplado.	57
Figura 14. Comparativo do difratograma obtido com os padrões dos reagentes e do FTNO. ...	63
Figura 15. Refinamento Rietveld com uma única fase cristalina para o difratograma obtido da síntese do FNTO.....	64
Figura 16. Comportamento das propriedades dielétricas do FNTO em função da frequências na temperatura de 30°C.....	65
Figura 17. Comportamento da permissividade dielétrica do FNTO na região de radiofrequência sob efeito da temperatura.....	67
Figura 18. Efeito da temperatura na perda dielétrica do FNTO na região de radiofrequência. .	68
Figura 19. Variação da condutividade ac com a temperatura.....	68
Figura 20. Variação do modulo elétrico com a temperatura.	69
Figura 21. Energia de ativação obtida através da condutividade e da impedância imaginaria. .	69
Figura 22. Efeito do ZnO na permissividade dielétrica do FNTO.	72
Figura 23. Efeito da adição de ZnO na perda dielétrica do FNTO.....	73

Figura 24. Efeito da adição de ZnO na permissividade dielétrica do FTNO na faixa de 100 MHz a 1GHz.....	74
Figura 25. Efeito da adição de 8% ZnO na permissividade dielétrica da cerâmica de FNT0 e com variação de temperatura.....	75
Figura 26. Efeito da adição de 8% ZnO na perda dielétrica da cerâmica de FNT0 e com variação de temperatura.	75
Figura 27. Efeito da adição de 8% ZnO na condutividade da cerâmica de FTNO e com variação de temperatura.	76
Figura 28. Efeito da adição de 8% ZnO na impedância imaginaria da cerâmica de FTNO e com variação de temperatura.....	77
Figura 29. Efeito da adição de 25% ZnO na permissividade dielétrica da cerâmica de FTNO e com variação de temperatura.....	77
Figura 30 Efeito da adição de 25% ZnO na perda dielétrica da cerâmica de FTNO e com variação de temperatura.	78
Figura 31. Efeito da adição de 25% ZnO na condutividade da cerâmica de FTNO e com variação de temperatura	78
Figura 32. Efeito da adição de 25% ZnO na impedância imaginaria da cerâmica de FTNO e com variação de temperatura.....	79
Figura 33. Variação da concentração da constante dielétrica (ϵ_r') em função da concentração de ZnO.....	80
Figura 34. Variação da tangente de perdas dielétricas ($Tg \delta$) em função da adição de ZnO.	81
Figura 35. Variação do τ_f com a concentração de ZnO.....	81
Figura 36. Perda de retorno para uma DRA de FNT0 adicionada de 8 % de ZnO e a simulação numérica para esta antena.....	83
Figura 37. Perda de retorno para uma DRA de FNT0 adicionada de 16 % de ZnO e a simulação numérica para esta antena.....	83
Figura 38. Perda de retorno para uma DRA de FNT0 adicionada de 25 % de ZnO e a simulação numérica para esta antena.....	84
Figura 39. Diagrama de Radiação para uma DRA de FNT0 adicionada de 8 % de ZnO.	85
Figura 40. Diagrama de Radiação para uma DRA de FNT0 adicionada de 16 % de ZnO.	85
Figura 41. Diagrama de Radiação para uma DRA de FNT0 adicionada de 25 % de ZnO.	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Descrição e nomenclatura das amostras.	59
Tabela 2. Parâmetros de refinamento para o FTNO sintetizado.....	63
Tabela 3. Parâmetros dielétricos obtidos para diversas frequências.	66
Tabela 4.. Parâmetros dielétricos de FNT0 visto na região de micro-ondas.	66
Tabela 5. Densidades das cerâmicas de FTNO adicionadas de ZnO.	71
Tabela 6. Permissividade dielétrica e tangente de perdas dielétrica (tg δ) em radiofrequência.	73
Tabela 7. Medidas dielétricas (ϵ'_r e Tg δ) na região de micro-ondas obtidas através do método Hakki-Coleman.....	80
Tabela 8. Medidas de τ_f para as amostras de FTNO adicionadas de ZnO.....	82
Tabela 9. Parâmetros de antenas obtidos por simulação numérica.	82

LISTA DE SIMBOLOS

A	Área de um capacitor de placas planas paralelas
a	Raio do Ressorador
β_{exp}	Largura experimental
β_{inst}	Largura instrumental
β	Largura total à meia altura (<i>full width at half maximum</i>)
c	Velocidade da luz
D	Densidade de fluxo elétrico
D_0	Densidade de fluxo elétrico, no vácuo
E_a	Campo elétrico aplicado
ε_0	Permissividade elétrica absoluta
ε_r	Permissividade elétrica relativa
ε_r''	Permissividade elétrica relativa (parte imaginária)
ε_r'	Permissividade elétrica relativa (parte real)
ε_A	Energia de ativação
f_0	Frequência de ressonância
f_{npm}	Frequência de Ressonância do modo npm
Δf_0	Largura de banda
Q	Carga elétrica
λ	Comprimento de onda

σ_{ac}	Condutividade AC
σ	Condutividade DC
k	Constante de Boltzmann
τ	Constante de tempo
h	Distância entre as placas de um capacitor
I	Corrente elétrica
Q	Fator de qualidade
ω	Frequência angular
J_n	Função de Bessel de ordem n de primeira ordem
J_n'	Derivada de ordem n da função de Bessel de primeira ordem
κ_0	Número de onda no espaço livre
κ_r	Números de onda dentro do ressonador na direção r
κ_z	Números de onda dentro do ressonador na direção z
L	Indutância
M	Função <i>modulus</i>
M''	Função <i>modulus</i> (parte imaginária)
M'	Função <i>modulus</i> (parte real)
N_e	Número de dipolos elétricos por unidade de volume
h	Altura do Ressonador
Y	Admitância
Y''	Admitância (parte imaginária)
Y'	Admitância (parte real)

P	Potência Dissipada
P_s	Polarização remanescente
p_t	Momento de dipolo total
ρ	Resistividade
\mathbf{P}	Vetor polarização elétrica
ψ_{TEpm}	Potencial elétrico do campo do ressoador
ψ_{TMpm}	Potencial magnético do campo do ressoador
R	Resistência elétrica
S_{11}	Perda de Retorno
s	VSWR na entrada da DRA
$Tg \delta$	Tangente de perda dielétrica
T	Temperatura
τ_f	Coefficiente de variação da frequência de ressonância com a temperatura
U	Tensão elétrica
Δv	Volume do capacitor
V	Volume do capacitor
Z	Impedância
Z''	Impedância (parte imaginária)
Z'	Impedância (parte real)

LISTA DE SIGLAS

AC	Corrente alternada (alternate current)
BW	Largura de Banda (Bandwidth)
DC	Corrente contínua (direct current)
DR	Ressorador Dielétrico (Dielectric Resonator)
D _{DW}	Estatística de Durbin-Watson
DRA	Antena Ressoradora Dielétrica (Dielectric Resonator Antenna)
DRX	Difração de Raios-X
FNTO	FeNbTiO ₆
FWHM	Largura total à meia altura (Full Width at Half Maximum)
GPS	Sistema de Posicionamento Global (Global Positioning System)
HEM	Modo Elétrico Híbrido
ICDD	International Center for Diffraction Data
IS	Espectroscopia de Impedância (Impedance Spectroscopy)
LOCEM	Laboratório de Telecomunicações e Ciências e Engenharia de Materiais.
LAN	Rede Local de Computadores (Local Area Network)
LTCC	Low Temperature Co-fired Ceramic
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MW	Micro-ondas
PVA	Álcool Polivinílico
RF	Rádio-Frequência
RFID	Sistema de identificação por RF (Radio Frequency Identification)
Rwp	Erro residual ponderado (weighted residual error)
S	Fator de qualidade do ajuste
TE	Modo transversal elétrico
TEOS	Tetraetil-ortossilicato
TM	Modo transversal magnético
WIFI	Tipo de rede sem fio (Wireless Fidelity)
WiMAX	Interoperabilidade Mundial para Acesso por Microondas (Worldwide Interoperability for Microwave Access)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	18
1.1 MATERIAIS FERROELÉTRICOS.....	22
1.2 RUTILO.....	23
1.3 FeNbTiO ₆	24
2 OBJETIVOS.....	25
3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	26
3.1 Medidas elétricas.....	26
3.1.1 Introdução a Materiais Dielétricos.....	26
3.1.2 Constante e Perdas Dielétrica.....	26
3.1.3 Condutividade em Dielétricos.....	29
3.1.4 Espectroscopia de Impedância.....	30
3.1.5 Antenas Ressonadoras Dielétricas.....	38
3.1.6 Análise da DRA cilíndrica.....	42
3.2 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL.....	45
3.2.1 Difração de Raios-X de materiais policristalinos.....	45
3.2.2 O método de Rietveld para o refinamento.....	47
3.2.3 Análise Quantitativa de Fases.....	50
3.2.4 Critérios de Ajuste.....	51
3.3 CARACTERIZAÇÃO DIELETRICA.....	53
3.3.1 Radio frequência (RF).....	53
3.3.2 Espectroscopia Dielétrica em micro-ondas.....	54
4.2.3 Coeficiente de temperatura da frequência ressonante (τ_f).....	56
4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	57
4.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	58
4.1 Calcinação.....	59
4.2 Compactação das Peças.....	60
4.3 Sinterização.....	60
5 RESULTADOS E CONCLUSÕES.....	62
5.1 Caracterização do FNT0.....	62
5.1.1 Caracterização por XRD.....	62
5.1.2 Análise dielétrica em Radiofrequência.....	65
5.1.3 Análise em micro-ondas.....	70

5.2 Adição de óxido de zinco.	71
5.2.1 Densidades.....	71
5.2.2 Análise dielétrica em radiofrequência.	72
5.2.3 Análise dielétrica em micro-ondas.	79
5.3 Antenas.	82
6 PERSPECTIVAS FUTURAS	88
Trabalhos apresentados em congressos.	89
Referências bibliográficas	90

1 INTRODUÇÃO.

Devido às grandes renovações na revolução e no desenvolvimento tecnológico dos sistemas de telecomunicação de micro-ondas, foram criados novos materiais e novas técnicas para serem aplicadas nas mais diversas áreas e tudo isto em busca por melhores desempenhos, levaram as indústrias à fabricação de microprocessadores cada vez mais velozes, fazendo com que esta tecnologia gerada se aproxime cada vez mais dos limites do estado do conhecimento. No intuito de superar os limites impostos pelas leis físicas conhecidas, novas tecnologias acabam surgindo, agrupando-se, muitas vezes, técnicas, estruturas e conceitos já desenvolvidos pelo conhecimento humano.

Condigno a esta demanda temos os materiais cerâmicos ocupando um lugar de destaque no setor de telecomunicação, porque estes materiais possuem baixo consumo de energia, alto desempenho, redução dos custos, estabilidade térmica e a minimização dos circuitos (MOULSON e J., 2003). Esta tecnologia exige materiais que possuem suas próprias funções especificadas.

A busca por dispositivos cada vez menores e sem perda de desempenho, sendo muito investigada por pesquisadores da área, envolvendo eletromagnetismo aplicado e através destas pesquisas leva os cientistas a impulsionar as novas descobertas e o desenvolvimento de materiais sofisticados que continuassem a realizar as mesmas funções estruturais e técnicas assim temos que procurar soluções técnicas para atender aos requisitos de novos e melhores serviços para atender a telefonia sem fio, o sistema de wireless e RoF.

Todos estes motivos levaram as indústrias ligadas ao ramo da comunicação e informática a desenvolver e aprimorar materiais como condutores, capacitores, isolantes de alta tensão, substratos para encapsulamento de circuitos eletrônicos, sensores, fitas magnéticas, transdutores piezoelétricos, sensores de gás, núcleo de transformadores, protetores contra surtos de correntes e etc. (MOULSON e J., 2003).

As vantagens encontradas com o desenvolvimento de materiais cerâmicos levou a humanidade a uma revolução na tecnologia das comunicações sem fio na faixa de micro-ondas e com este avanço às exigências do mercado passaram a operar em frequência bem definida.

Todas estas exigências são para ter uma garantia de sistemas de comunicação que operem adequadamente em frequência bem definidas aos quais esses dispositivos eletrônicos se propõem a operar e ocupar um pequeno volume, ter um valor de temperatura relativamente baixa na sinterização, um baixo peso e a sua construção sendo bastante simples e também de baixo custo onde todos os materiais constituintes sejam de fácil aquisição.

Um dispositivo muito estudado é a antena ressoadora dielétrica (DRA) e a antena de microfitas porque elas se adequam com as rigorosas exigências dos produtos sem fio, possuem baixo perfil, pequeno tamanho e uma alta eficiência. (LEUNG e LUK, 2003) (PETOSA, 2007).

A antena ressoadora dielétrica (DRA) foi introduzida por Long Mcallidea e Shen (1983) e foram aplicados em micro-ondas (300 MHz-30GHz). De outro lado o termo ressoador dielétrico foi usado por Richtmyer em 1939 como referência a um anel dielétrico que confinava ondas eletromagnéticas de alta frequência (SEBASTIAN, 2008).

Estas e outras experiências ressaltaram no uso real dos ressoadores como componentes de micro-ondas elevando o número de patentes e de trabalhos publicados para o desenvolvimento da ciência e da tecnologia, nos levando ao aprimoramento de novas técnicas na fabricação de antenas ressoadoras dielétricas que são parâmetros de suma importância estando em destaque as suas dimensões e as características do material que a compõe e todos estas propostas nos permitirá avaliar a eficiência a defectividade, o ganho, a impedância de entrada , largura de banda etc.

As antenas são indispensáveis para a transmissão e recepção das ondas eletromagnéticas, e devemos conhecer todas as suas características e as suas finalidades devem ser bem detalhada para podermos adequá-las ao mercado e atender as necessidades específicas de cada setor tecnológico; dentre os materiais utilizados em projetos eletroeletrônicos, o uso de substrato cerâmico com uma alta permissividade elétrica tem se destacado por permitir a miniaturização dos dispositivos de micro-ondas.

É notória a necessidade de compreender sobre a natureza ampla e as propriedades das cerâmicas com a necessidade de atender a evolução no setor tecnológico, para atender à crescente demanda por novos dispositivos mais rápidos e eficientes, o desenvolvimento de novas cerâmicas se tornou uma área de pesquisa de grande relevância na sociedade atual, servindo para a tendência de miniaturização de componentes eletroeletrônico bem como a criação de novos dispositivos (antenas, filtros, etc.).

No caso da antena ressoadora dielétricas (DRA) o qual possui características semelhantes às das cavidades metálicas ressonantes, o seu tamanho é consideravelmente menor do que o de uma cavidade metálica ressonante operando na mesma frequência, suas dimensões são menores, devido à alta constante do material cerâmico. As DRAs possuem um alto fator de qualidade e permitem ter um baixo coeficiente de variação da frequência de ressonância com a temperatura. Destacam-se também na redução do custo de circuitos de micro-ondas vinculada a redução de suas dimensões.

O conhecimento acerca dos materiais cerâmicos nos permite projetar novas aplicações de modo conveniente como por exemplo confeccionar dispositivos mais leves com alto desempenho para a aplicação em telecomunicações móvel, principalmente para ter uma aplicação em tecnologia Bluetooth, redes de banda larga sem fio, wireless entre outros.

A necessidade constante de miniaturização continua proporcionando a força motriz para a descoberta e desenvolvimento de materiais cada vez mais sofisticados para realizar a mesma função ou mesmo melhorar com tamanho e peso reduzido.

Atualmente as aplicações comerciais das cerâmicas com propriedades ferroelétricas podem ser encontradas para substituir memórias magnéticas, assim como, na fabricação de capacitores para a indústria eletrônica devido as suas altas constantes dielétricas, o que é importante diante da tendência efetiva de miniaturização e grande funcionalidade de produtos eletrônicos, potencial campo de aplicação em dispositivos de micro ondas para comunicação.

A maioria dessas cerâmicas magnéticas (hexaferritas) são ferrimagnéticas exibindo uma indução magnética espontânea na ausência de um campo magnético externo e são consideradas bom isolante elétrico, com alta permeabilidade, constante dielétrica entre 10 e 15 ou maior, resistividade intrínseca ($\sim 10^{14}$) maior que a dos metais e baixas perdas dielétricas.

Uma consequência direta dessa elevada resistividade é a minimização do aparecimento de correntes parasitas produzidas por um campo magnético alternado que aparecem em muitos dispositivos que operam em rádio frequência e micro-ondas. Embora todos os materiais ferrimagnéticos apresentem essas características é somente nas hexaferritas que elas são bastante acentuadas, e tornam-se excelentes materiais passivos de miniaturização e com grande eficiência para atuarem como antenas ressoadoras dielétricas (DRAs) em componentes de micro-ondas.

Não somente encontram aplicação como antenas ressoadoras dielétricas, mas podem ser aplicadas em diferentes setores do mercado consumidor.

O tipo de mercado determina o custo do material magnético ou componente empregado à base dessas cerâmicas magnéticas, e em geral a frequência utilizada determina o tamanho desses dispositivos. Valendo a relação:

Frequência maior → Menor o tamanho do componente

Frequência menor → Maior o tamanho do componente

Entre as aplicações podemos citar: Ímãs permanentes, alto-falantes, microfones, tubo de imagem em TV (Transformadores Flyback), motores elétricos, sintonia fina da recepção de canais de TV, a partir do ajuste da indutância de uma bobina enrolada em uma ferrita, fontes de tensão reguladas (5-15V), para alimentação de equipamentos eletrônicos, computadores e etc, em fontes chaveadas, transistores que irão chavear em alta frequência, utilizam os pulsos gerados por transformadores de pulso, compostos de pequenos toróides com núcleo de ferritas.

Além dessas aplicações, muitas outras então disponíveis quando se fala em dispositivos de gravação magnética: memórias magnéticas, tarjas magnéticas para cartão de crédito, discos rígidos (HD), discos flexíveis (FD), discos de memória magneto-óptico, mídia magnética, cabeças de gravação magnética e pós magnéticos para uso em toner de fotocopiadoras e as aplicações customizadas que podemos incluir: sensores, ferrofluidos, foguetes e como finas camadas do revestimento externo de alguns aviões de combate, de modo a absorver o sinal de radar fazendo tais aviões virtualmente “invisíveis” e etc.

É notório que todos os materiais cerâmicos disputam entre si a conquista dos mercados atuais e futuros no decorrer de determinado período de tempo, mas com o passar do tempo notamos que surgem vários fatores que levam a substituição destes certos materiais por outros materiais e um dos principais fatores é o desenvolvimento de um material com as propriedades mais adequadas para as aplicações que serão utilizadas e o preço gasto para serem confeccionado.

Para manter as mesmas perspectivas a pesquisa sobre novos materiais é empregada para aprimorar e descobrir novos materiais.

Geralmente os novos materiais são feitos a partir de combinações de materiais com as mesmas propriedades específicas para serem aplicados em determinadas aplicações particulares.

Com relação aos materiais cerâmicos a sua formação é feita a partir de duas ou mais fases que permanecem separadas e distintas em níveis macroscópicos, enquanto formam um único

componente onde as fases que são diferentes trabalham juntas para originar um novo material com novas características e novas propriedades. Estas propriedades são resultantes da escolha dos materiais a ser usada, da forma, distribuição, das quantidades relativas e a preparação dos materiais constituinte.

Com a descoberta de novos materiais temos a necessidade de estudarmos as propriedades elétricas e magnéticas dos compostos para se conhecer como estas propriedades variam em função da microestrutura do material verificar como estes materiais se comportam quanto à frequência, medidas elétrica e magnética.

1.1 MATERIAIS FERROELÉTRICOS.

Os materiais ferroelétricos diferenciam-se dos demais dielétricos polares pelo fato de possuírem uma polarização espontânea e principalmente pela característica de que o vetor polarização pode ser alterado sob a ação de um campo elétrico externo. Diferentemente dos materiais dielétricos convencionais, nos quais a polarização é uma função linear entre do campo elétrico aplicado, os materiais ferroelétricos são caracterizados por possuir uma dependência não linear entre o vetor polarização e o campo elétrico conhecida como curva de histerese. Nas histereses ferroelétricas, uma polarização remanescente (P_s) permanece no material na ausência de um campo elétrico e pode ser invertida sob aplicação de um campo elétrico de amplitude superior à amplitude do campo coercitivo (E_c).

O termo ferroelétrico foi sugerido pela analogia entre o comportamento dielétrico e o comportamento magnético de compostos ferromagnéticos, de modo que um material ferroelétrico poderia ser considerado um ímã elétrico.

De uma maneira geral, os materiais ferroelétricos displacivos, as baixas temperaturas, possuem uma estrutura distorcida (a qual origina a chamada fase polar) em relação à fase não-polar de altas temperaturas, que por sua vez possui uma simetria mais elevada (fase paraelétrica).

A fase polar de baixas temperaturas surge a pequenos deslocamentos relativos de íons dentro da célula unitária, que dão origem a momentos de dipolos permanentes com direção reversível. As propriedades ferroelétricas destes materiais aparecem basicamente só abaixo da temperatura T_c , temperatura característica da transição de fase ferroelétrica-paraelétrica e

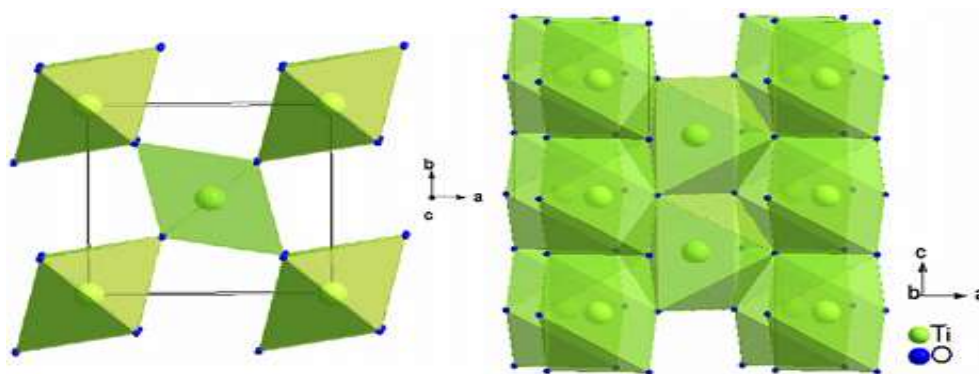
denominada temperatura de Curie, acima da qual o material se encontra no estado paraelétrico ou estado de altas temperaturas.

Na região ferroelétrica o cristal ferroelétrico é composto por regiões com polarização uniforme (em direção e sentido) de espessura aproximadamente da ordem de X_m , denominados domínios ferroelétricos, e cuja configuração pode exercer forte influência sobre as propriedades físicas do material ferroelétrico. (HIPPEL,1966) (JONSCHER,1983).

1.2 RUTILO.

O rutilo (Figura 1), é uma família de óxidos metálicos que apresentam uma estrutura cristalina similar e cuja formula estrutural geral é dada pelas seguintes formulas de MO_2 , $MM'O_4$ e MM'_2O_6 , onde o M é um metal que pode apresentar vários estados de oxidações, tendendo a manter a neutralidade elétrica. (SEBASTIAN, 2008).

Figura 1. Estrutura de rutilo como se vê ao longo do (a) eixo c e (b) eixo b.



Fonte: Próprio autor

A célula unitária possui dois átomos de titânio e quatro de oxigênio, como pode ser observado na Figura 1. Cada átomo de titânio é rodeado por seis átomos oxigênios formando um octaedro. O óxido mais representativo desta família é o óxido de titânio TiO_2 que é um material que tem ampla aplicações na sociedade atual.

As características dielétricas do óxido de titânio TiO_2 são alta permissividade dielétrica e altos valores de coeficientes de temperatura, como de capacitância de frequência ressonante obtidos na faixa de frequência de radiofrequência e micro-ondas respectivamente. (SEBASTIAN, 2008) (MEINHOLD, 2010).

1.3 FeNbTiO₆.

O FeNbTiO₆ (FNTO) é um óxido que apresenta a formula estrutural de um rutilo com formula estrutura do tipo MM'₂O₆, com o sitio M ocupado por átomos de titânio e o sitio M' sendo compartilhado por átomos de ferro e nióbio. Este novo tipo de rutilo vem sendo estudado devido a possibilidade deste apresentar características dielétricas interessantes como altas permissividade dielétricas e uma temperatura de Curie alta, 250 °C.

Yao e Liu, (YAO , e LIU, 2010) sintetizaram este novo rutilo e o caracterizaram estruturalmente e o caracterizaram dieletricamente na região de radiofrequência para confirmar as propriedades interessantes deste novo rutilo, e também confirmando as propriedades ferroelétricas deste rutilo. Este vem se apresentando como único trabalho a respeito do FNTO até o presente momento (YAO , e LIU, 2010).

O foco deste trabalho é estudar as propriedades estruturais e dielétricas da matriz cerâmica FeNbTiO₆ (FNTO) pura e com a adição de ZnO para aplicações em dispositivos eletroeletrônico, Sintetizar a cerâmica do tipo rutilo do FNTO, Caracterizar estrutural e eletricamente o FNTO, Estudar o efeito da adição de ZnO nas propriedades dielétricas da cerâmica de FNTO, Estudar o coeficiente de temperatura da frequência ressonante das cerâmicas fabricadas, Estudar as cerâmicas de FNTO e as cerâmicas de FTNO adicionadas de ZnO como antenas ressoadoras.

2 OBJETIVOS.

O objetivo desta dissertação é estudar e desenvolver um novo tipo de material que possa ser utilizado em uma antena ressoadora dielétrica (DRA), operando na região de 2 a 8 GHz para aplicações de comunicação sem fio.

As etapas do desenvolvimento desta dissertação são divididas em:

- 1 Desenvolver um novo material utilizando como base o FNTO, melhorando suas características ao inserir o Oxido de Zinco (ZnO);
2. Determinar a taxa de substituição de ZnO necessária para obter um coeficiente; de temperatura na frequência de ressonância menor ou igual ao valor absoluto de $10 \text{ ppm}/\pm\text{C}$;
3. Avaliar as características da DRA utilizando os analisadores de rede, de forma a medir as perdas de reflexão, transmissão e propagação;
4. Estudar as propriedades dielétricas da liga através do método Hakki e Coleman;
5. Identificar a densidade do material pelo Método de Arquimedes;
6. Avaliar a viabilidade do material para a fabricação de antenas e dispositivos elétricos para serem utilizados em dispositivos de micro-ondas;
7. Simular a viabilidade e as características da antena dielétrica e dispositivo dielétrico como, por exemplo, perdas elétricas e de retorno, frequência de ressonância da antena, diagramas de dispersão com o uso do programa de simulação HFSS (Ansoft's High Frequency Structure Simulator).

3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

3.1 MEDIDAS ELÉTRICAS

3.1.1 INTRODUÇÃO A MATERIAIS DIELÉTRICOS

Dielétricos, ou isolantes, são substâncias nas quais os elétrons estão presos aos núcleos dos átomos, isto é, não existem cargas livres na estrutura interna destes materiais. Os materiais dielétricos, quando submetidos a campos elétricos uniformes ou variáveis no tempo, apresentam um deslocamento das cargas elétricas em seu interior. Estas cargas, positivas e negativas, não se deslocam para a superfície do material, como em um condutor, mas sofrem um rearranjo, de tal modo que são gerados numerosos dipolos elétricos (BALANIS, 1997). Qualquer material tem uma condutividade elétrica que é finita e há sempre um campo elétrico entre cargas positivas e negativas. Por isso as cargas tendem a neutralizar-se pelo deslocamento de portadores de carga dentro do material.

A distribuição de cargas aproxima-se ao estado de equilíbrio neutro com o tempo de decaimento. Desta maneira, um dado material pode ser classificado ou isolante ou condutor, porque o tempo de observação varia dentro dos limites largos nas aplicações diferentes. O material é isolante se o tempo de decaimento for menor que o tempo de observação e condutor no caso oposto. É claro que o tempo de decaimento relaciona-se à condutividade.

3.1.2 CONSTANTE E PERDAS DIELÉTRICA

Baseado na grandeza da constante dielétrica é possível prever o comportamento de um material quanto a sua polarização. Define-se por polarização um deslocamento reversível dos centros de cargas positivas e negativas na direção do campo elétrico externo aplicado.

As perdas dielétricas ou simplesmente, fator de perdas, também estão relacionadas a polarização dos materiais, pois, com a polarização ocorrida em um isolante, acarreta uma elevação

de temperatura no mesmo, devido a transformação de orientação dos dipolos em calor. Qualquer parte de um isolador ou isolante, que se localiza entre duas partes condutoras, entre as quais exista uma diferença de potencial, pode ser encarado como um capacitor, com capacitância específica. Numa visão física geral, o formato típico dos capacitores consiste em dois eletrodos ou placas que armazenam cargas opostas. Quando o espaço entre as placas está completamente preenchido com um material dielétrico, a capacitância fica aumentada por um fator K' , chamado de constante dielétrica, que é característica do material.

Os capacitores cerâmicos tais como vidros, porcelanas, óxidos e nitretos são pertencentes a classe dos materiais conhecidos como dielétricos lineares. A propriedade que esses dispositivos têm de armazenar energia elétrica sob a forma de um campo eletrostático é chamado de capacitância C (Farad) no dielétrico e é medida pelo quociente da quantidade de carga total Q (Coulomb) armazenada pela diferença de potencial ou voltagem V (Volt) impressa entre o dielétrico como mostrada na Equação 1 e desenvolvida na Equações 2 e 3 para se observar o efeito do material isolante e das dimensões do capacitor.

Quando as placas forem separadas por vácuo, a capacitância é dada por:

$$C = \frac{Q}{V} \quad (1)$$

Onde C representa a capacidade do dispositivo em adquirir carga para 1V de tensão aplicada.

Para um capacitor de placas paralelas de área A e distância entre placas d , desprezando o efeito das bordas, podemos escrever a sua capacitância como:

$$C = \epsilon_0 \frac{\epsilon' A}{d} \quad (2)$$

Para algumas aplicações, é conveniente definir a capacitância geométrica de um capacitor em termos do valor da capacitância que poderia ser obtida com a mesma geometria, mas com o meio dielétrico material sendo substituído pelo vácuo:

$$C_0 = \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (3)$$

Onde A é a área do dielétrico (metros²), d a espessura do dielétrico (metros), ϵ_0 é a permissividade dielétrica do vácuo = $8,85 \times 10^{-12}$ F/m, K' ou ϵ' é a permissividade relativa (constante dielétrica relativa) e C_0 é a capacitância no vácuo.

Dividindo a equação (2) pela equação (3) Portanto temos:

$$\varepsilon' = \frac{C}{C_0} \quad (4)$$

Para o caso de V ser harmônico, podemos dizer que:

$$V = V_0 e^{i\omega t} \quad (5)$$

Então, substituindo $v = V_0 e^{i\omega t}$ na Equação (1) teremos:

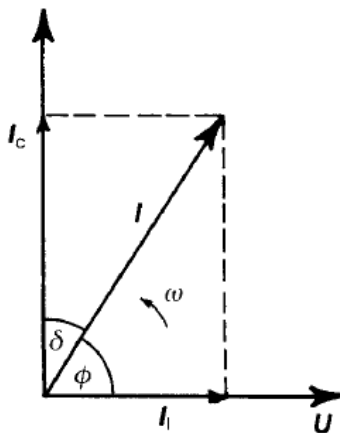
$$C = \frac{Q}{V_0 e^{i\omega t}} \quad (6)$$

Podemos expressar a equação (6) da seguinte maneira $Q = CV_0 e^{i\omega t}$ e derivando esta equação obtemos a corrente elétrica, assim podemos escrever:

$$I = \frac{dQ}{dt} = i\omega C V = i\omega C \varepsilon_0 \varepsilon' V \quad (7)$$

Em que de (5) a (7) $\omega = 2\pi f$ (f = frequência) e I é a representação do fluxo de corrente na descarga do capacitor em um tempo t . Contudo, para um dielétrico real a corrente I possui componentes fasoriais I_c e I_r , como está ilustrado na Figura 2, para as condições de uma perda dielétrica, representada pelo circuito análogo a uma resistência em paralelo com um capacitor. A componente I_c representa uma corrente capacitiva proporcional ao armazenamento de carga no capacitor. A mesma é dependente da frequência a sua defasagem de 90° em relação a tensão.

Figura 2. Diagrama fasorial para um capacitor real.



Fonte: MOULSON; HERBERT, 2003

A corrente I_r é uma corrente de condução, em campo alternado, em fase com a voltagem V , que representa a perda de energia ou energia dissipada no dielétrico. Essa condição pode ser representada pela constante dielétrica ou permissividade perda, como segue:

$$I = i\omega C_0 \varepsilon_0 (K' - iK'')V \quad (8)$$

$$I = i\omega C_0 \varepsilon_0 K' V + \omega C_0 \varepsilon_0 K'' V \quad (9)$$

$$I = I_c + I_r \quad (10)$$

Em que: $I_c = i\omega C_0 \varepsilon_0 K' V$

$$I_r = \omega C_0 \varepsilon_0 K'' V$$

Pela magnitude dessa corrente, o fator de dissipação ($\text{tg } \delta$) pode ser definido como a diferença de fase δ , chamada ângulo de perda, que mede a defasagem entre o vetor deslocamento elétrico (ou densidade de fluxo elétrico) $\mathbf{D}(\omega)$ e campo elétrico $\mathbf{E}(\omega)$, pode ser obtida pelo quociente entre as componentes imaginária e real da permissividade dielétrica, dada por:

$$\text{Tg } \delta = \frac{I_r}{I_c} = \frac{K''}{K'} = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (11)$$

Esta relação é denominada tangente de perda dielétrica ou fator de dissipação do material e está diretamente relacionada com a potência média dissipada no dielétrico. Uma vantagem prática da $\text{Tg } \delta$ como figura de mérito de um material dielétrico consiste na sua independência em relação à geometria da amostra - esta sendo a razão entre dois parâmetros, os quais possuem o mesmo fator geométrico. O ângulo φ é o complemento do ângulo $\delta = 90^\circ - \varphi$ que permite medir o fator de potência de ganho do dielétrico ($\cos \varphi$), obtendo o efeito capacitivo (sem perdas).

3.1.3 CONDUTIVIDADE EM DIELETRICOS.

Os materiais classificados eletricamente como dielétricos não são isolantes perfeitos; ao contrário, pode se constatar que ainda apresenta uma reduzida condutividade, a qual, é tão pequena que pode ser desprezada, de um modo geral quando o material é usado nos limites a que se destina. Existem por outro lado, importantes casos de utilização, mesmo assim é necessário

conhecer o valor da sua condutividade, a qual é consequente não apenas do deslocamento de elétrons, mais também de íons.

O produto da frequência angular (ω) pelo fator de perda (K'') é igual a condutividade elétrica em regime alternado dado por.

$$\sigma = \omega K'' = \omega \varepsilon'' = \omega \varepsilon_0 K' \operatorname{tg} \delta \quad (12)$$

ou

$$\sigma = \omega \varepsilon_0 \varepsilon' \operatorname{tg} \delta \quad (13)$$

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

Essa condutividade elétrica é a soma de todos os efeitos dissipativos e pode ser representada, na realidade, como uma condutividade ôhmica causada pela migração de portadores de carga. Os mesmos são referentes a perda de energia a qual está associada a dependência da frequência de K' , como no caso do atrito que acompanha a movimentação ou direção da orientação dos dipolos.

3.1.4 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

Espectroscopia de Impedância (EI) consiste em um método para avaliar a resposta dielétrica a tensões aplicadas em função da frequência. Associa-se os efeitos de relaxação dielétrica identificados com processos em escala atômica e micro-estrutural.

Uma relaxação Dielétrica refere-se à resposta de relaxação de um material dielétrico para um campo elétrico externo, que exibe um atraso momentâneo na resposta dielétrica de um material. As teorias dielétricas para a relaxação foram desenvolvidas e virtualmente tem sido aplicada em diferentes sistemas.

A relaxação de Debye é a resposta da relaxação de uma população de dipolos sem uma interação ideal em um campo elétrico externo alternado. A equação Debye assume que a condutividade do material é zero, livre de orientação dos dipolos que não interagem e todos os dipolos exibem um único tempo de relaxação.

O modelo de Debye pode ser resumido na Equação 14, onde esta função descreve um semicírculo quando ϵ' e o ϵ'' são representados graficamente num diagrama de Argand, Figura 3.

$$\left\{ \epsilon'_r(\omega) - \frac{1}{2}(\epsilon'_{rs} + \epsilon'_{r\infty}) \right\}^2 + \epsilon''_r(\omega)^2 = \frac{1}{4}(\epsilon'_{rs} - \epsilon'_{r\infty})^2 \quad (14)$$

Onde:

ϵ'_r = permissividade ou constante dielétrica real;

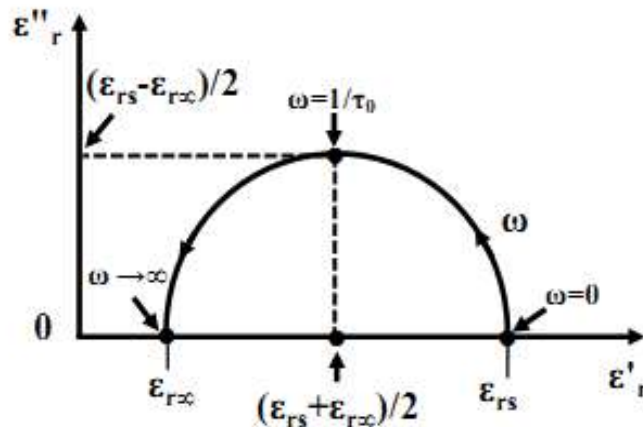
ϵ''_r = permissividade ou constante dielétrica relativa imaginária;

ϵ'_{rs} = permissividade ou constante dielétrica real estática ou baixa frequência;

$\epsilon'_{r\infty}$ = permissividade ou constante dielétrica real no infinito ou alta frequência.

Algumas relações podem ser extraídas do diagrama de Argand como a relação $\epsilon_{rs} - \epsilon_{r\infty}$ que reflete a intensidade do processo de relaxação e o valor máximo de ϵ''_r ocorre em ω_0 quando, $\omega_0 \tau_0 = 1$, onde ω e τ são a frequência angular e o tempo de relaxação respectivamente.

Figura 3. Diagrama de Argand para material com somente um tempo de relaxação baseado na equação de Debye



Fonte: Próprio Autor

Um fato que deve ser ressaltado é que a equação Debye não é representativa para todos os resultados experimentais, uma vez que para a maioria dos materiais existe um conjunto de

tempo de relaxação que não é previsto no modelo de Debye, ou seja, o modelo de Debye não consegue explicar o fenômeno observado.

Se a condutividade d.c não for suficientemente pequena para ser desprezada, então σ trará uma contribuição para a parte imaginária da permissividade complexa. A permissividade complexa torna-se então:

$$\varepsilon^* = \varepsilon - j \left(\varepsilon' + \frac{\sigma}{\omega} \right) = \left[\varepsilon_r - j \left(\varepsilon_r' + \frac{\sigma}{\omega \varepsilon_0} \right) \right] \varepsilon_0 \quad (15)$$

ou

$$\varepsilon_r^* = \varepsilon_r - j \varepsilon_r' - j \frac{\sigma}{\omega} \quad (16)$$

Levando a condutividade d.c. em conta, a Equação de Debye, por exemplo, torna-se

$$\varepsilon_r^* - \varepsilon_{r\infty} = \frac{\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}}{1 + j\omega\tau_0} - j \frac{\sigma}{\omega \varepsilon_0} \quad (17)$$

e

$$\varepsilon_r' = \frac{(\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty})\omega\tau_0}{1 + \omega^2\tau_0^2} + \frac{\sigma}{\omega \varepsilon_0} \quad (18)$$

Observando por outro lado, teremos uma nova expressão para a $\text{tg } \delta$:

$$\text{tg } \delta = \frac{\omega \varepsilon_0 (\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}) \omega \tau_0 + (1 + \omega^2 \tau_0^2) \sigma}{\omega \varepsilon_0 (\varepsilon_{rs} + \varepsilon_{r\infty} \omega^2 \tau_0^2)} \quad (19)$$

Quando $\omega\tau_0 \ll 1$, ocorre uma redução das equações (17) e (18):

$$\varepsilon_r' = \frac{\sigma}{\omega \varepsilon_0} \quad (20)$$

e

$$\text{tg } \delta = \frac{\sigma}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_{rs}} \quad (21)$$

Quando $\omega\tau_0 \approx 1$, temos

$$\varepsilon_r' = \frac{\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}}{2} + \frac{\sigma\tau_0}{\varepsilon_0} \quad (22)$$

e

$$\text{tg } \delta = \frac{\varepsilon_0(\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}) + 2\sigma\tau_0}{\varepsilon_0(\varepsilon_{rs} + \varepsilon_{r\infty})} \quad (23)$$

E, quando $\omega\tau_0 \gg 1$

$$\varepsilon_r' = \frac{\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}}{\omega\tau_0} \quad (24)$$

e

$$\text{tg } \delta = \frac{\varepsilon_0(\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}) + \sigma\tau_0}{\omega\tau_0\varepsilon_0\varepsilon_{r\infty}} \quad (25)$$

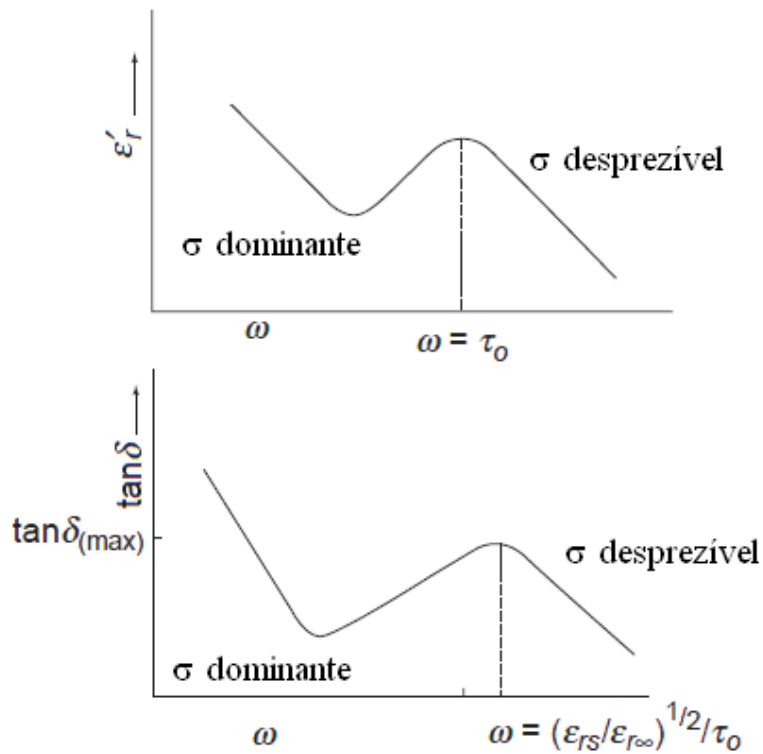
A variação de ε_r' e $\text{tg } \delta$ com respeito a ω , incluindo os efeitos da condutividade d.c. são mostrados na Figura 4 e um diagrama ε_r' (parte imaginária) versus ε_r (parte real).

No estudo de dielétricos se utilizam 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 $\text{Tan } \delta_e = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$. 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 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-Davidson e Havriliak-Negam, propuseram equações empíricas para descrever curvas experimentais. Por estes motivos algumas alterações foram propostas para adequar a equação de Debye a estas situações.

Figura 4. ε_r' e $\text{tg } \delta$ em função de ω considerando efeitos de condutividade d.c.



Fonte: Próprio autor.

O modelo de Cole-Cole, que propuseram alteração na equação de Debye, de modo que ela pode ser reescrita da forma apresentada na equação (26) de modo que:

$$\varepsilon_r^* - \varepsilon_{r\infty} = \varepsilon_r - \varepsilon_{r\infty} - j\varepsilon_r' = \frac{\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}}{1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (26)$$

onde α é um parâmetro que varia ($0 < \alpha < 1$). Quando $\alpha = 1$, a equação de Cole-Cole reduz-se à equação de Debye.

Apresentaremos algumas equações empíricas para descrever curvas experimentais.

1º) Equação 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:

$$\varepsilon_r^* - \varepsilon_{r\infty} = \frac{\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}}{1 + (j\omega\tau)} \quad (27)$$

onde, τ é o tempo de relaxação, ε_s e ε_∞ são respectivamente a permissividade dielétrica estática ($\omega \rightarrow 0$) e para alta frequência ($\omega \rightarrow \infty$).

2º) 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:

$$\varepsilon_r^* - \varepsilon_{r\infty} = \frac{\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}}{1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (28)$$

3º) Equação de Davidson-Cole:

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

$$\varepsilon_r^* - \varepsilon_{r\infty} = \frac{\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}}{1 + (j\omega\tau)^\beta} \quad (29)$$

4º) Equação de Havriliak-Negami:

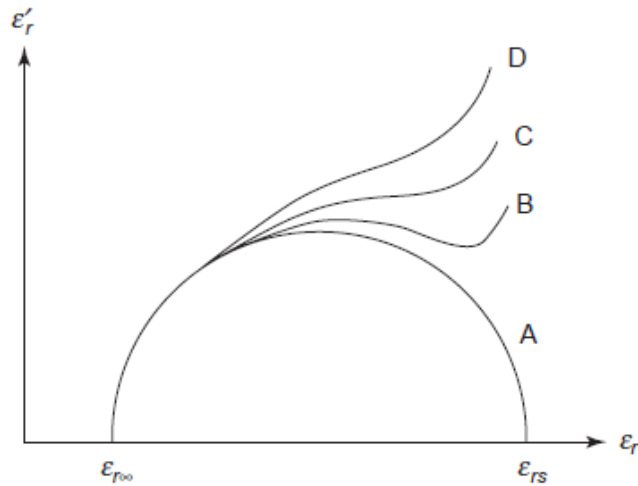
A equação empírica de Havriliak-Negami (HN) é mais geral e englobou as equações CC e CD. A equação de HN é escrita como:

$$\varepsilon_r^* - \varepsilon_{r\infty} = \frac{\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}}{[1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}]^\beta} \quad (30)$$

onde $(1-\alpha)$ e β são as duas constantes previamente definidas nas 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 e quando $\beta = 1$ e $\alpha = 0$ obtém-se a equação de Debye.

Todas estas equações dependem dos parâmetros α e β escolhidos no intervalo $0 < \alpha < 1$ e $0 < \beta < 1$. As funções de HN e os seus casos particulares (CC e CD) são frequentemente utilizadas na interpretação de resultados experimentais de medidas dielétricas.

Figura 5 Efeito da condutividade d.c. nas curvas de ϵ_r' (imaginária) versus ϵ_r (real). (A) $\sigma = 0$, (B) $\sigma = \sigma_1 > 0$, (C) $\sigma_2 > \sigma_1$, (D) $\sigma_3 = \sigma_2$.



Fonte: (MACDONALD, 2005)

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

Finalmente vamos citar, a equação semi-empírica de Fuoss-Kirkwood (1941), que relata somente a parte imaginária ϵ_r' da constante dielétrica constante com a frequência:

$$\epsilon_r''(\omega) = \frac{2 \epsilon_{r(\max)}'}{(\omega \tau)^\lambda + (\omega \tau)^{-\lambda}} \quad (31)$$

onde λ varia no intervalo $0 < \lambda < 1$, e $\epsilon_{r(\max)}'$ é o máximo valor da tangente de perdas, quando $\omega \tau = 1$.

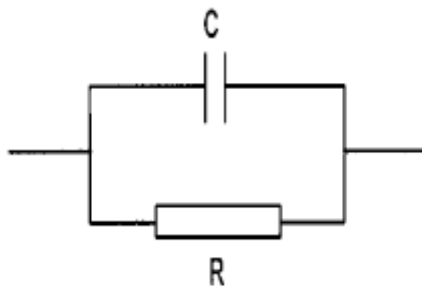
Como mencionado anteriormente a EI consiste em avaliar a resposta de um material dielétrico a um campo elétrico alternado, onde as relaxações dielétricas experimentais obtidas podem ser associadas a processos em escalas atômicas e microestruturais do material estudado. Outros modelos teóricos para explicar o comportamento observado num diagrama de Argand

utiliza-se de circuitos elétricos idealizados para gerar o mesmo comportamento observado, onde cada componente do circuito ou cada associação de elementos presentes no circuitos são colocados para representar estes processos.

Para ilustrar melhor iremos analisar um circuito RC em paralelo (Figura 6), que apresenta uma impedância cuja resposta em frequência também pode levar a um semicírculo como o da Figura 3.

A partir do comportamento gráfico da impedância em função da frequência é possível parametrizar um modelo equivalente de circuito, composto de resistores, capacitores e outros elementos.

Figura 6. Circuito RC em paralelo.



Fonte: Próprio Autor.

A impedância complexa do circuito da Figura 4 é dada por:

$$Z^* = \frac{R(1 - j\omega RC)}{(1 + \omega^2 R^2 C^2)} \quad (32)$$

Então as componentes real e imaginária da impedância do circuito RC são dadas por:

$$Z' = \frac{R}{(1 + \omega^2 R^2 C^2)} \quad (33)$$

e

$$-Z'' = \frac{\omega R^2 C}{(1 + \omega^2 R^2 C^2)} \quad (34)$$

Já que a constante de tempo do circuito é $\tau = RC$, podemos escrever.

$$Z' = \frac{R}{(1 + \omega^2 \tau^2)} \quad (35)$$

e

$$-Z'' = \frac{\omega R \tau}{(1 + \omega^2 \tau^2)} \quad (36)$$

que estão no mesmo formato das equações de Debye, com R no lugar de $(\epsilon'_{rs} - \epsilon'_{r\infty})$.

A técnica de Espectroscopia de Impedância é eficaz na caracterização elétrica de interfaces e materiais dielétricos para componentes eletrônicos como baterias, capacitores, entre outros dispositivos. (MACDONALD, 2005) (HIPPEL, 1966) (KITTEL, 1976).

3.1.5 ANTENAS RESSADORAS DIELÉTRICAS

A palavra antena é de origem latina e significa uma vara que é muito flexível. Foi o físico russo Popov quem primeiro usou esta palavra ANTENA para a sua invenção de um detector de tempestades atmosféricas; após isto, todos os físicos utilizando a equação de Maxwell adotaram esta expressão.

Uma Antena pode ser classificada como uma estrutura metálica associada a uma região de transição entre uma onda guiada e uma onda no espaço livre, e/ou vice versa, ou seja, uma antena é um transdutor de ondas que se propagam em meios confinados tais como cabo coaxiais, guias de onda, linhas bifilares, enfim/, linhas de transmissão e a propagação no espaço livre, que possui como meio de propagação o ar ou o vácuo.

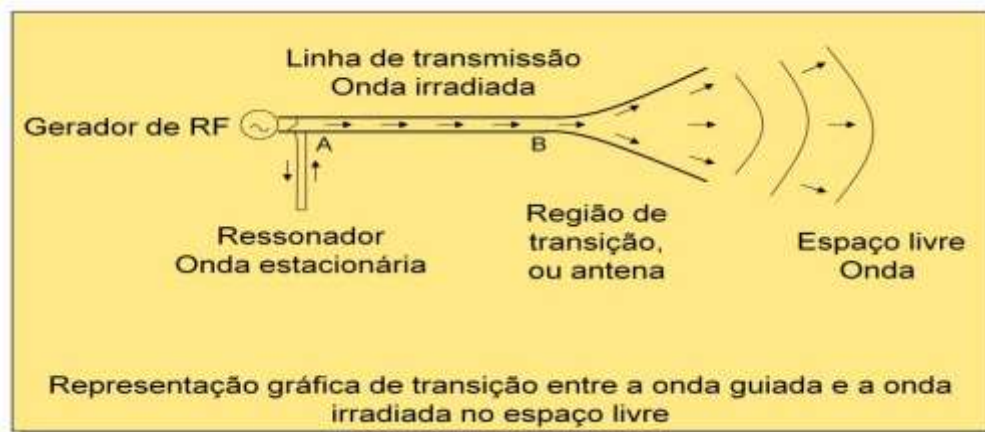
Em outras palavras, a antena é uma estrutura de transição entre o espaço livre e um dispositivo de guia de ondas. Este último é feito de uma linha coaxial ou um tubo oco que é utilizado para transportar a energia eletromagnética da fonte de transmissão até a antena, ou da antena para um receptor. Pelo fato da diversidade em suas características e da operação de uma antena ser dependente da geometria, uma ampla variedade de tipos e geometrias pode ser desenvolvida.

A maneira mais simples de representar uma antena, é uma linha de transmissão com sua extremidade em aberto. A Figura 7 ilustra um gerador conectado a dois fios, e assim, formando uma linha de transmissão AB. Supondo que existe um casamento entre o transmissor e a linha, a onda é guiada em um meio confinado até atingir o ponto B onde os fios se separam gradualmente e com isto espalham a energia até então guiada.

Quando os fios já estiverem separados de muitos comprimentos de onda, a onda guiada transforma-se em onda irradiada no espaço livre. Esta região de transição pode ser considerada uma antena.

Antena é um dispositivo que converte energia eletromagnética guiada pela linha de transmissão em energia eletromagnética irradiada, e que também podemos dizer que esta lei serve no sentido inverso, ou seja ela, transformar energia eletromagnética irradiada em energia eletromagnética guiada para a linha de transmissão.

Figura 7 . Esquema de funcionamento de uma antena.



Fonte: BALANIS,1997.

Pelo fato da diversidade em suas características e da operação de uma antena ser dependente da geometria, uma ampla variedade de tipos e geometrias pode ser desenvolvida.

Antenas tradicionais de tubos ou fios metálicos são os tipos mais simples. As de dipolo ou monopolo (montada em um plano de terra) são mais comumente utilizadas em menores frequências (HF até UHF), e possuem baixo ganho. Ambas são fáceis de fabricar e de alimentar.

Antenas de abertura podem ter a forma de um guia de onda ou de uma corneta com abertura quadrada, retangular, circular, elíptica etc. São utilizadas geralmente em naves espaciais

e aviões. As mesmas operam comumente nas frequências de micro-ondas e possuem ganhos moderados.

Antenas impressas consistem de condutores impressos, na forma de microlinha ou similares, sobre um substrato e, portanto, compatíveis com a tecnologia de circuitos planares para micro-ondas. Essas antenas geralmente operam em micro-ondas e possuem ganhos baixos.

Antenas refletoras alcançam grandes ganhos por focalizar a radiação de uma pequena fonte de alimentação com um grande refletor. Devido ao seu grande tamanho, refletores normalmente operam nas frequências de micro-ondas. Um exemplo é a antena parabólica.

Todas as antenas são elementos unitários. Contudo, existe uma classe de antenas consistindo de um número de elementos de antena, geralmente todos do mesmo tipo, arranjados em forma de grade. Pelo controle da amplitude e da fase da excitação de cada elemento, o perfil de radiação da rede pode ser controlado.

A antena ressoadora dielétrica (DRA) é fabricada a partir de um material que possui baixa perda e elevada permissividade dielétrica (ϵ_r') em micro-ondas. Geralmente esse material é de composição cerâmica, sendo rotulado de ressoador dielétrico (DR). Por conta de suas aplicações tradicionais em circuitos de micro-ondas (cavidades ressoadoras, filtros e osciladores, o DR foi primeiramente tratado como um dispositivo para armazenar energia ao invés de um radiador.

O estudo dos DRs como elementos de antenas começou na década de 1980 com Long, McAllister e Shen onde as principais formas geométricas (cilíndrica, retangular, hemisférica etc.) das amostras são utilizadas até os dias atuais, como está ilustrado na Figura 8. Das geometrias estudadas a cilíndrica oferece grande flexibilidade de configurações, onde a razão raio/altura controla a frequência de ressonância (f_0) e o fator de qualidade (Q).

O design de um DRA em uma geometria qualquer deve satisfazer várias especificações, incluindo o f_0 , a distribuição de campo dentro do ressoador, o campo irradiado e também a largura de banda (BW). Como o DR é geralmente menor em tamanho, peso e custo do que uma cavidade metálica equivalente, pode-se facilmente incorporá-lo em circuitos integrados de micro-ondas e aplicá-los em linhas de transmissão planares.

As perdas em função do condutor são ausentes nestes materiais. Contudo, as perdas dielétricas geralmente aumentam com o aumento da ϵ_r' . Algumas das características das antenas ressoadoras dielétricas (DRA) estão listadas a seguir.

Figura 8. Diferentes geometrias para os DRs, com as formas cilíndrica, retangular, hemisférica, esférica e as de baixo perfil: discos circulares e triangulares.



Fonte: Próprio Autor

Os DRAs podem ser construídos para operar em uma ampla faixa de frequências (de 1,3GHz até 40 GHz).

O tamanho do DRA é proporcional a $\lambda_0 / \sqrt{\epsilon_r'}$, onde λ_0 é o comprimento de onda do espaço livre no f_0 . O Q_u e f_0 também são afetados pelo ϵ_r' . Vários modos podem ser excitados com o DRA, dos quais podem possuir perfis similares a pequenos dipolos elétricos e magnéticos. Permitindo diferentes perfis de radiação.

Uma ampla faixa de ϵ_r' pode ser utilizada (de 8 até acima de 100), permitindo um bom planejamento para o controle do tamanho físico do DRA e de seu BW. Os mecanismos de alimentação são simples, flexíveis e facilmente controlados. Diferentes espécies de linha de transmissão são disponíveis para o acoplamento do DRA.

Quando comparada à antena de microlinha, o DRA possui maiores valores de BW (~10% para $\epsilon_r' \sim 10$). Isso ocorre devido à antena de microlinha irradiar somente através de duas fendas estreitas, enquanto que no DRA ocorre radiação ao longo da superfície inteira, exceto na parte aterrada. (LEUNG e LUK, 2003) (BALANIS, 1997) (POZAR, 1998).

3.1.6 ANÁLISE DA DRA CILÍNDRICA.

A antena ressoadora cilíndrica (DRA) demonstra uma grande flexibilidade com relação a sua especificação, onde esta antena possibilita o controle de certas características dentre elas destacamos o fator de qualidade através da razão entre a altura (h) e o raio (a) do ressoador, a frequência de ressonância. Assim para uma constante dielétrica fixa e uma dada frequência de ressonância, podem ser obtidos através da variação das dimensões da DRA. (PETOSA, 2007).

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

A Figura 9 mostra como é a geometria de uma DRA cilíndrico, de raio a , e altura h . A solução aproximada para os campos dentro do ressoador usando-se coordenadas cilíndricas e o modelo de cavidades ressonantes, e assumindo que a superfície dos condutores são perfeitamente magnéticas é dada pelas (Equações 37 e 38), e podemos escrever as funções de ondas, para o modos TE e TM na direção de z , como:

$$\psi_{TE_{n\phi m}} = J_n \left(\frac{X_{np}^{TE}}{a} \rho \right) A \operatorname{sen}(B) \quad (37)$$

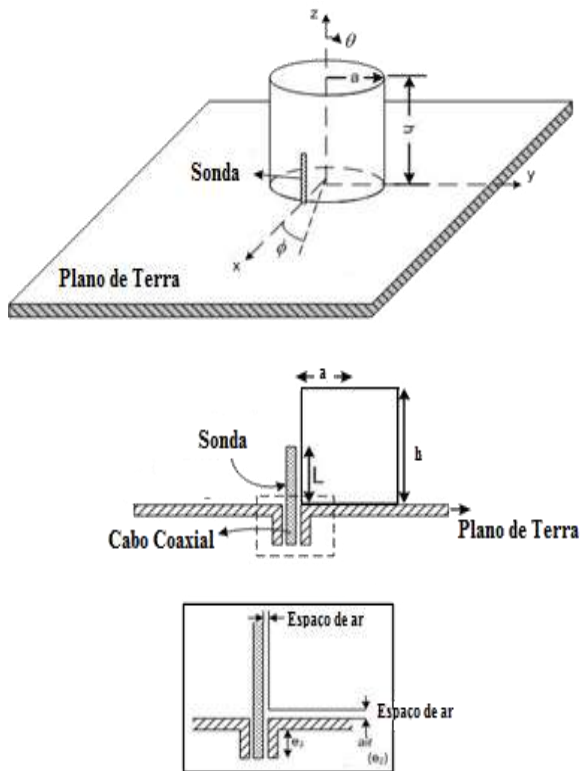
$$\psi_{TM_{n\phi m}} = J_n \left(\frac{X_{np}^{TM}}{a} \rho \right) A \operatorname{cos}(B) \quad (38)$$

Onde

$$A = \begin{Bmatrix} \operatorname{sen}(n\phi) \\ \operatorname{cos}(n\phi) \end{Bmatrix} \mathbf{e} \quad B = \left\{ \frac{(2m+1)\pi z}{2d} \right\} \quad (39)$$

Os índices subscritos em cada modo ($TE_{n\phi m}$) e ($TM_{n\phi m}$) é para as referências das 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.

Figura 9 Uma DRA cilíndrica com plano de terra em $z=0$.



Fonte: (LEUNG e LUK, 2003)

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:

$$TE: J_n(X_{np}^{TE}) = 0 \quad (40)$$

$$TM: J_n'(X_{np}^{TE}) = 0 \quad (41)$$

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

$$k_r^2 + k_z^2 = \epsilon_r \left(\frac{2\pi f}{c} \right)^2 \quad (42)$$

onde k_r e k_z são os número de onda dentro do ressonador nas direções r e z , respectivamente, onde f é a frequência de ressonância, c é a velocidade da luz, .

Os números de ondas assumindo superfícies condutoras perfeitamente magnéticas são:

$$k_r = \frac{1}{a} \left\{ \begin{array}{l} X_{np}^{TE} \\ X_{np}^{TM} \end{array} \right\} \quad (43)$$

$$k_z = \frac{(2m + 1)\pi}{2d} \quad (44)$$

Pode-se obter a frequência de ressonância substituindo as Equações 43 e 44 na Equação 42:

$$f_{npm} = \frac{1}{2\pi a \sqrt{\mu\epsilon}} \sqrt{C + \frac{(\pi a)^2}{4d^2} (2m + 1)^2} \quad (45)$$

Onde

$$C = \left\{ \begin{array}{l} X_{np}^{TE} \\ X_{np}^{TM} \end{array} \right\}$$

Com isto podemos observar que o ressoador dielétrico cilíndrico oferece grande flexibilidade, pois através da razão raio (a) e altura (d) do ressoador podemos controlar a frequência de ressonância e o fator de qualidade com uma boa precisão, uma vez que a permissividade (ϵ) e a permeabilidade (μ) são características do próprio material que estamos estudando. Em termos de mecanismos de excitação das DRAs, temos:

Abertura, micro linha, sonda coaxial, coplanar, dentre outras. Podem-se excitar diferentes modos de ressonância, dependendo da posição da sonda. Quando o excitador é colocado no centro da DRA, o modo TM_{11d} é excitado. Se posicionarmos o alimentador lateralmente, teremos a excitação do modo HEM_{11d} .

Esta segunda técnica é bastante utilizada, pois evita a perfuração da antena. Inconveniente, neste caso, é a existência de gaps de ar entre a sonda e a DRA, o que pode alterar drasticamente a sua permissividade efetiva.

3.2 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL.

3.2.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DE MATERIAIS POLICRISTALINOS.

As radiações eletromagnéticas que possuem o comprimento de onda na ordem compreendido na região de 0.1- 1Å são chamados de raios X. Os raios X foram descobertos pelo cientista alemão Wilhelm Conrad Röntgen (1845-1923 na Universidade de Wurtzburg em 1895.

Os raios X são usados em análises de cristais. Quando este feixe definido difrata em um cristal desconhecido, a medida do(s) ângulo(s) de difração do(s) raio(s) emergente(s) podem elucidar a distância dos átomos no cristal e, conseqüentemente, a estrutura cristalina.

A interação entre um feixe de raios X incidente e os elétrons constituindo de um material, está relacionado ao seu espalhamento coerente, isto é ele está representado pela difração de raios X e neste espalhamento temos a onda espalhada tem a direção definida, a mesma energia de onda incidente é a mesma fase.

Em 1912 o físico alemão Max Von Lane, apresentou um trabalho na academia Bavar de ciências em Munique onde um sólido cristalino constituído por um arranjo regular de átomos poderia ser considerado uma “rede de difração natural” tridimensional para os raios X. por isso ganhou o prêmio Nobel em 1914.

Este trabalho provou definitivamente que em um cristal existe uma unidade básica de átomos chamada de célula unitária que se repete por todo o arranjo.

É notado que em um feixe de raios X quando incidido em um cristal, os raios são espalhados e desviados em todas as direções da estrutura cristalina e devido a este espalhamento algumas ondas espalhadas sofrem interferência destrutiva em sua direção que tem como resultado a intensidade mínima e na outra direção temos a intensidade máxima.

Este experimento sobre o espalhamento e a interferência de raios X é uma forma de difração e observa-se que para existir uma interferência construtiva das ondas espalhadas.

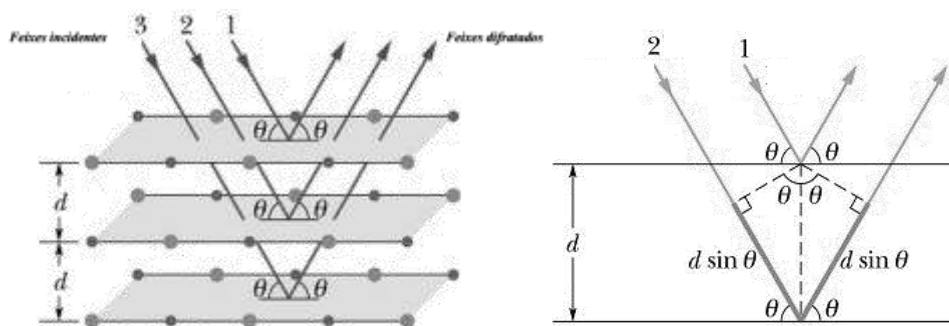
Esta técnica de difração de raios X é fundamentada na incidência da radiação em uma espécie (Figura 10) e na detecção dos fótons difratados especialmente em matérias cristalinos

onde ocorre difração de raios-x nas direções de espalhamento que satisfazem a equação da lei de Bragg.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (46)$$

Onde (n) é a ordem de difração (na pratica n é igual a 1 , sendo considerada apenas a primeira condição da interferência construtiva), (λ) é o comprimento de onda que incide sobre o cristal a um ângulo θ , chamado de ângulo de Bragg, (θ) corresponde ao ângulo medido entre o feixe incidente em determina dos planos do cristal e (d) é a distância entre os planos de átomos.

Figura 10. Representação da Difração de Raios-X em um cristal.



Fonte: Próprio Autor.

Neste estudo, notamos que cada partícula do pó deve se comportar como sendo um cristal bem pequeno. Com a orientação aleatória em relação ao feixe de raios X incidente. Mas esta técnica pode acontecer algo inconveniente como a sobreposição de reflexões dos componentes, misturando informações e dificultando a análise do composto cristalino.

O instrumento que faz a medida pelo método do pó é chamado de difratômetro, este aparelho capta o feixe difratado por meio de um detector que está disposto de acordo com um arranjo geométrico chamado de geometria para focal Bragg- Brentano.

Os valores obtidos em ângulos 2θ , são representados através dos picos nos difratogramas que correspondem a difração do feixe incidente por um determinado conjunto de planos do cristal onde cada plano possui a mesma distância interplanar e cada um plano com índice de Miller hkl.

O padrão difratométrico representa uma coleção de reflexões individuais (difração), cada qual com a sua posição angular, área integrada, cada qual com a sua altura e a largura que decaem a medida que se distancia da altura máxima do pico geralmente os difratômetros fazem a coleta

de difratogramas na forma digitalizado e armazenado no computador, possibilitando a identificação e a qualificação do composto polifásicos e o seu refinamento de estrutura cristalina.

Normalmente cada composto cristalino apresenta um difratograma característico, isto para garantir a identificação quando comparado com o padrão difratométrico das fases ou compostos individuais organizado e mantidos pelos International Center for Diffraction data/joint Committee for Powder Diffraction Studies (ICDD/JCPDS). (AZÁROFF, 1968) (CULLITY, 1978)

3.2.2 O MÉTODO DE RIETVELD PARA O REFINAMENTO.

Ao término da década de 1960 o físico Holandês M. Hugo Rietveld desenvolveu um método de refinamento de estrutura cristalina este método é hoje utilizado mundialmente na caracterização de materiais cristalinos na forma de pó. O método tem como fundamental característica o ajuste de um difratograma a um padrão difratométrico permitindo assim extrair informações da estrutura cristalina e informações analíticas dos materiais.

Este método é muito útil para o reconhecimento da análise estrutural de materiais cristalinos não disponíveis na forma monocristais. é também uma ferramenta para a análise quantitativa de fases e análise de tamanho de cristalito e microdeformação por difração de raios-X. Este modelo de refinamento faz uso de método matemático de mínimos quadrados para refinar os perfis teóricos dos picos de difração até que esses perfis apresentem muito próximos dos perfis medidos.

Este refinamento é feito através do método de mínimos quadrados, de tal forma que um difratograma teórico, calculado pelo programa, se aproxime o Máximo possível do difratograma experimental. E se isto acontecer dizemos que os valores obtidos para o conjunto dos parâmetros refinados representam a melhor solução para o refinamento, por que se aproxima do Máximo possível da estrutura real.

Este método inclui vários tipos de parâmetros, entre os quais: parâmetros da estrutura cristalina, parâmetros do perfil das reflexões, parâmetros globais, parâmetros da intensidade.

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

Os parâmetros do perfil das reflexões: neste parâmetro incluiremos: a forma do pico e a largura das reflexões. Os parâmetros globais incluem as funções da radiação de fundo e parâmetros de correção que incluem o zero da escala 2θ , deslocamento da amostra e absorção. Os parâmetros de intensidade incluem o fator de escala que ajusta a altura de todas as reflexões do padrão difratométrico às do difratograma. Todos esses parâmetros permitem calcular, através de um algoritmo, um padrão difratométrico adequado à fase que se pretende estudar.

O método de Rietveld é um método iterativo que envolve o refinamento de um difratograma a partir do ajuste do padrão difratométrico, registrado na forma digitalizada, de uma amostra experimental simples ou com várias fases e pode utilizar um ajuste empírico a partir da forma do pico ou um ajuste a partir de parâmetros fundamentais que são características experimentais.

Em todos os casos o melhor ajuste do difratograma é obtido pelo método dos mínimos quadrados para todos os y_i simultaneamente, a partir da minimização do resíduo, S_y , dado por:

$$S_y = \sum_i^n w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (47)$$

Onde temos:

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

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

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

Observa-se que os pesos w_i refletem somente o erro de contagem aleatória na intensidade observada e não consideram o erro nas intensidades calculadas. Se o modelo estrutural não for adequado ou a forma do pico não estiver bem definida, a intensidade calculada estará errada.

O padrão difratométrico de um material cristalino pode ser entendido como um conjunto de picos, reflexões individuais, cada um com: altura, posição e área de integração do pico proporcional à intensidade de Bragg, I_k , com k o índice de Miller.

Temos esta intensidade como sendo a quantidade fundamental do refinamento estrutural de difratograma. A intensidade I_k é proporcional ao quadrado do valor absoluto do fator de estrutura, $|F_k|$.

A intensidade y_{ci} de uma fase no difratograma é determinada pelo somatório do modelo estrutural $|F_k|^2$ e outras contribuições na vizinhança da posição da reflexão calculada pela lei de Bragg mais a radiação de fundo:

$$Y_{ci} = S_t \sum_K L_{pk} |F_k|^2 \Phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k A + y_{bi} \quad (48)$$

Onde temos;

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;

θ 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, e

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

Por isso a introdução desta técnica no meio científico foi um avanço importante na análise de padrões de difração de amostras que, ao contrário de outras técnicas naquele tempo, era capaz de lidar de forma confiável com a forte sobreposição de reflexões.

3.2.3 ANÁLISE QUANTITATIVA DE FASES

Com os resultados das análises de Rietveld de amostras contendo várias fases, é possível obter-se as proporções relativas das fases presentes:

A análise quantitativa de fases baseia-se em dois fatos simples: se (i) cada material cristalino produz um difratograma característico, as intensidades dos picos de cada fase são proporcionais à massa da fase presente na amostra; e (ii) 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) pode ser determinada através da equação relatada por Hill e Howard:

$$W_p = S_p (ZMV)_p / \sum_i S_i (ZMV)_i \quad (49)$$

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 laboriosos.

A aplicação da análise quantitativa de fases pelo método de Rietveld apresenta algumas vantagens sobre os métodos tradicionais, como por exemplo

- (a) todas as reflexões do perfil são explicitamente incluídas, independentemente de superposições;
- (b) a radiação de fundo é mais bem definida, uma vez que uma função contínua é ajustada para todo o perfil;
- (c) os efeitos de orientação preferencial e extinção são minimizados ao longo de todo o padrão de difração, para todas as fases consideradas no refinamento;
- (d) parâmetros estruturais e de perfil de pico podem ser refinados, simultaneamente, para as fases particulares na amostra.

3.2.4 CRITÉRIOS DE AJUSTE

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 dada pela expressão:

$$R_{WP} = ([(\sum w_i (y_i - y_{ci})^2) / (\sum w_i (y_i)^2)])^{1/2} \quad (50)$$

Onde R_{WP} é o “índice R” ponderado.

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:

$$S = R_{WP}/R_{exp} = \sqrt{[(\sum w_i (y_i - y_{ci})^2) / (n - p)]} \quad (51)$$

Onde:

S é chamado “*goodness of fit*”;

R_{exp} é o valor estatisticamente esperado para o R_{WP} ;

n é o número de pontos considerados, i.e., 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. Já valores do $S > 1,5$ indicam inadequação do modelo ou a existência de mínimo local. 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

$$R_{exp} = [(n - p) / (\sum w_i (y_i)^2)]^{1/2} \quad (52)$$

A estatística “d” de Durbin-Watson indica a existência de correlação serial entre resíduos adjacentes obtidos pelo método dos mínimos quadrados utilizado no refinamento.

Dois valores críticos d_1 e d_2 são tabelados para diferentes números de parâmetros no modelo. Com eles, são testadas as hipóteses de correlação serial entre resíduos adjacentes, $\rho_{i,i-1}$: $H_0: \rho_{i,i-1} = 0$ contra $H_1: \rho_{i,i-1} \neq 0$, a partir do seguinte procedimento:

$$d = \frac{\sum_{i=2}^n (\Delta y_i - \Delta y_{i-1})^2}{\sum_{i=1}^n \Delta y_i^2} \quad (53)$$

com $\Delta y_i = y_i - y_{ci}$

- i) d é significativo se $d < d_1$ ou $(4 - d) < d_1$
- ii) d não é significativo se $d > d_2$ ou $(4 - d) > d_2$
- iii) em outros casos o teste não é conclusivo.

Pode-se observar que sob H_0 o somatório do produto, uma vez desenvolvido o quadrado da Equação 53, tem valor esperado igual a zero; isso implica que quando as correlações não são estatisticamente significativas $d = 2$. O valor desta estatística reflete apropriadamente a qualidade do ajuste, da forma e da área entre as funções de perfil calculadas e observadas.

Liu e Kuo justificam a existência de correlação serial positiva em todos os refinamentos devido à predominância dos erros do modelo sobre a contagem estatística.

Fancio aponta como fontes de correlação serial “deficiências nas coordenadas atômicas e modelos de parâmetros térmicos para as intensidades integradas; variações nas intensidades devido à orientação preferencial; modelos inadequados para forma e largura de picos; erros no modelo do parâmetro de cela para as posições dos picos; variações não sistemáticas nas posições dos picos, forma e largura devido ao tamanho de cristalito e micro-deformação; parâmetros instrumentais e da amostra incoerentes”.

Os indicadores numéricos confirmam a qualidade do refinamento, mas nem sempre permitem identificar certos problemas. Durante o refinamento é essencial que sejam observadas as diferenças entre os padrões calculados e observados, buscando detectar problemas de ajustes de linha de base e também irregularidades da função perfil de pico. As diferenças observadas nos difratogramas também são importantes para a verificação de fases que porventura não tenham sido incluídas no refinamento.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DIELETRICA.

3.3.1 RADIO FREQUÊNCIA (RF)

As amostras sinterizadas a 1125°C/6h foram conformadas na forma de cilindros, os quais tiveram suas bases polidas e pintadas com solução de prata. Dois eletrodos foram conectados, a fim de se realizar as medidas de capacitância, perdas dielétricas ($\text{tg } \delta$), impedância real e imaginária e condutividade AC.

As pastilhas sinterizadas foram secadas a 150°C por 30 min., para melhor contato da solução de prata. As medidas foram feitas à temperatura ambiente, em ar atmosférico (28°C), através de um analisador de impedância de precisão Agilent 4294A, conectado a um microcomputador, na faixa de frequências de 100 Hz – 10MHz.

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

$$C(\omega) = C'(\omega) - jC''(\omega) = (A/t) [\kappa'(\omega) - j\kappa''(\omega)]. \quad (54)$$

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

$$\text{tg } \delta = C''(\omega) / C'(\omega) = \kappa''(\omega) / \kappa'(\omega) \quad (55)$$

As medidas em radiofrequência (RF) com variação de temperatura foram realizadas através do equipamento chamado de solartron—si 120. que além de fazer as medidas dielétricas já realizadas à temperatura ambiente, também foram determinados o valor da energia de ativação (E_a), a partir da construção do gráfico de Arrhenius, e o coeficiente de variação da capacitância com a temperatura (TCC), de acordo com a expressão:

$$\text{TCC} = \frac{CT_2 - CT_1}{CT_1(T_2 - T_1)} \quad (56)$$

Onde CT_1 é a capacitância medida na temperatura T_1 (30°C) e CT_2 é a capacitância medida na temperatura T_2 (100°C).

3.3.2 ESPECTROSCOPIA DIELÉTRICA EM MICRO-ONDAS.

As características dielétricas na faixa de micro-ondas foram medidas utilizando o método de medição de ressonância introduzido por Hakki e Coleman (1960) (HAKKI, 1960). Neste método é usada uma amostra de formato cilíndrico que pode ser vista na Figura 11.

O esquema do sistema de medição da amostra é mostrado na Figura .6. Neste sistema a amostra é posicionada entre duas placas condutoras.

Figura 11 - Amostra para medida de micro-ondas, τ_f , como antena ressoadora dielétrica e Picnometria.



Fonte: Próprio Autor.

O modelo teórico para esta configuração assume que as duas placas paralelas são infinitamente largas. Esta configuração permite a propagação de vários modos TE, TM, EH e HE, porém o modo TE_{011} é amplamente usado na caracterização das propriedades dos materiais, já que as propriedades ressoantes deste modo permanecem inalteradas caso haja gaps de ar entre o dielétrico e as placas condutoras (SEBASTIAN, 2008) (CHUNG, 2004). O efeito dos gaps de ar entre o dielétrico e as placas condutoras torna-se insignificante uma vez que os campos elétricos tendem a zero com o este modo.

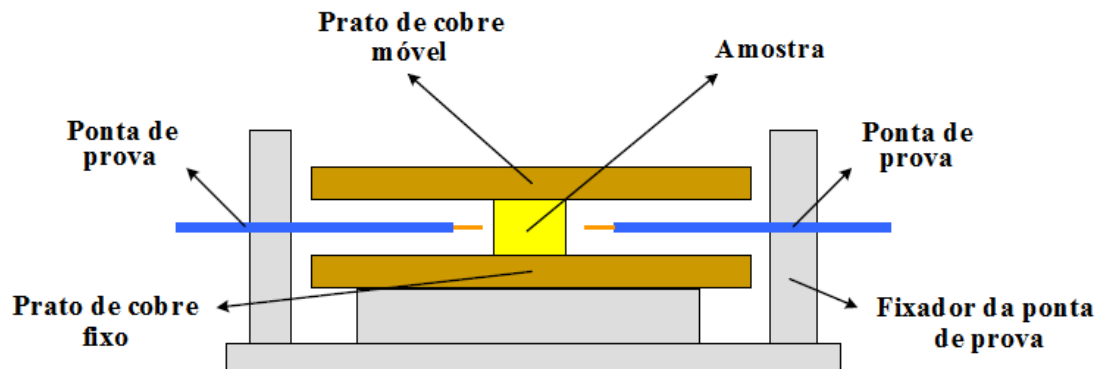
Os campos fora do dielétrico decaem muito rapidamente e, portanto, a utilização de placas de condução de dimensões finitas ainda fornece uma boa aproximação para o modelo teórico (WILLIAM E. COURTNEY, 1970).

A técnica de Hakki-Coleman ,foi utilizada neste trabalho para, realiza medições através de um método onde a amostra é posicionada entre duas placas de cobre (Figura 12).

Quando as frequências produzidas pelo analisador coincidem com as frequências de ressonância naturais da amostra, sinais de microondas são transmitidos e, desta forma, a amostra passa a ser chamada de ressoador dielétrico (RD).

Um analisador de rede interpreta os sinais detectados pela antena receptora, através de um software, e analisa o espectro característico da amostra para determinação da permissividade dielétrica (ϵ), a tangente de perda dielétrica (tg) e o fator de qualidade do material ($Q = 1/tg$). Tal configuração permite a propagação de ondas de vários modos como transversais elétricas (TE), transversais magnéticas (TM), ou eletromagnéticas transversais híbridas (HEM)

Figura 12- Esquema do sistema de medição de propriedades dielétricas utilizando o método de Hakki-Coleman.



Fonte: SEBASTIAN, 2008.

4.2.3 COEFICIENTE DE TEMPERATURA DA FREQUÊNCIA RESSONANTE (T_F).

O coeficiente de temperatura da frequência ressonante (τ_f) está relacionado com a estabilidade das características da DRA. Deste modo, uma pequena variação de temperatura pode gerar um τ_f com grande módulo, causando uma grande variação da frequência ressonante da DRA. Esta variação acaba causando uma modificação no comportamento da antena, e consequentemente fazendo com que as características do projeto da antena como largura de banda de impedância (BW) e frequência de operação (fop) sejam alteradas. Assim, uma antena projetada com um material caracterizado a 30°C não possui a mesma eficiência de uma projetada a 20°C (COSTA, 2007).

Um material com um τ_f grande não é útil em um circuito de micro-ondas, já que é difícil manter a sua frequência de ressonância com mudanças na temperatura de operação, portanto, o valor de τ_f deve ser próximo de zero para a estabilidade térmica do dispositivo. Os valores de τ_f das amostras dependem principalmente da composição (s) do material e do composto indesejado, se houver, como por exemplo fases secundárias em um material cerâmico.

O valor do coeficiente de temperatura da frequência de ressonância (τ_f) é uma medida resultante da frequência de ressonância em relação à temperatura.

Onde um analisador de rede interpreta os sinais detectados pela antena receptora, através de um software, e analisa o espectro característico da amostra para determinação da permissividade dielétrica (ϵ'), da tangente de perda dielétrica (tg δ) e do fator de qualidade (Q) foram obtidos da frequência de ressonância do modo TE₀₁₁, para cada amostra em temperatura ambiente, utilizando-se o Software Courtney da Damaskos, Inc. O modo TE₀₁₁ foi usado por ser o mais utilizado na literatura e por sua fácil identificação.

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

$$BW = \frac{\Delta f}{f_0} = \frac{s-1}{\sqrt{s}Q} \quad (57)$$

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

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

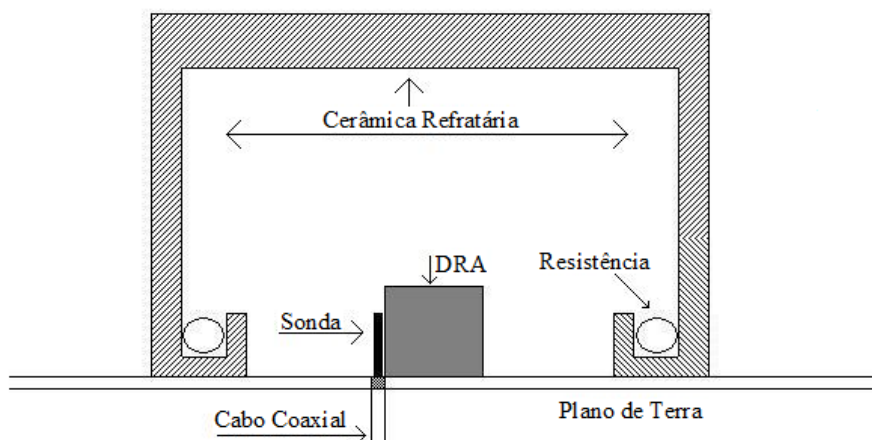
Os cálculos do τ_f de amostras dielétrica podem ser feitos através do método de Courtney e / ou através do método não perturbativo da cavidade (CHUNG, 2004).

Estas duas formas de medição do τ_f se mostram limitadas, pois as medidas são impossibilitadas de serem realizadas quando as amostras possuem valores de tangente de perda dielétrica na ordem de 1×10^{-2} , como a identificação do modo TE_{011} é difícil, uma vez que a largura de banda é larga e com isso ocorre a deformação do modo TE_{011} .

A medida da amostra na Figura foi realizada através de um novo método, onde a mesma atua como uma antena ressoadora dielétrica (DRA). O esquema do sistema de medida pode ser visto na Figura 13.

Para efetuar a medição do τ_f são feitas cinco (05) medidas no intervalo que varia de 30 a 100°C. O arranjo da figura consiste de placa metálica para servir de plano de terra para a DRA e uma sonda de alimentação. Como a medida da DRA é feita no espaço livre, um forno é acoplado para fazer o aquecimento da DRA, possibilitando acompanhar o deslocamento da frequência do modo HE_{118} com o aumento da temperatura. (SILVA, FERNANDES e SOMBRA, 2012).

Figura 13. Sistema de medição do τ_f com forno acoplado.



Fonte: (FERNANDES, 2012).

4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

4.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.

O trabalho iniciou-se na preparação do óxido FeNbTiO_6 (FNTO). Os reagentes de partida foram Óxido de Níbio (Nb_2O_5) [Aldrich, pureza de 99,9%], Óxido de Titânio (TiO_2) [Vetec, pureza de 99,9%] e Óxido de Ferro (Fe_2O_3) [Aldrich, pureza de 99,9%], onde estes foram estequiometricamente pesados e misturados, de acordo com a equação química proposta abaixo.



O processo de produção de amostras cerâmicas segue as fases: pesagem dos materiais (adquiridos em forma de grânulos) homogeneização do material calcinação, dopagem, prensagem do pó para formação de amostra em formato de cilindros e sinterização e caracterização por XDR.

Através deste processo foram feitas as respectivas pesagens na balança onde os reagentes sofreram o processo de homogeneização, separado em duas etapas: a maceração e a moagem de alta energia. A maceração leva em conta a mistura rápida dos materiais precursores utilizando o almofariz e o pistilo, de forma a obter um pó fino e homogêneo.

A moagem de alta energia consiste na reação por choques inelásticos de esferas de zircônia. Reatores constituídos de poliacetal comportaram estas esferas e os reagentes precursores para que se efetuasse moagem e a homogeneização dos reagentes no moinho. A moagem levou cinco horas de duração, com pausas de quinze minutos e inversão do sentido da rotação por cada meia de processamento.

4.1 CALCINAÇÃO

A calcinação o processo posterior a moagem e a homogeneização dos reagentes em um moinho planetário de alta energia. Este processo baseia-se em colocar os reagentes em um cadinho cerâmico e submetê-lo a um tratamento térmico para promover a reação prevista

Os reagentes precursores se submeteram à temperatura de 1125°C por cinco horas no forno, com taxa constante de acréscimo de temperatura de 5°C/min. Segundo Zhou os cristais de FNTTO não cristalizam a fase pura totalmente até atingir os 900°C pelo método convencional de reação do estado sólido.

4.3 Dopagens
A adição do fundente ZnO foi realizada em várias porcentagens em massa: 8%, 16%, e 25%. As razões pela qual foram adicionados fundentes na cerâmica de FNTTO foram:

- Melhorar o processo de sinterização.
- Melhorar as propriedades dielétricas do FNTTO sinterizado.

Todas as adições foram feitas mediante pesagens em balanças analíticas com precisão de 0,1 mg.

Tabela 1. Descrição e nomenclatura das amostras.

Amostra	ZnO % _{wt}	Aglutinante (5% _{wt})	Moagem (horas)	sinterização
FNTTOZ0	0	PVA	6	1125°C-5h
FNTTOZ08	8	PVA	6	1125°C-5h
FNTTOZ16	16	PVA	6	1125°C-5h
FNTTOZ25	25	PVA	6	1125°C-5h

Fonte: Próprio Autor.

A mistura foi adicionada ao fundente ZnO (Aldrich, 99%) a 0, 8, 16, 25% em massa, com o propósito de aumentar a densidade das peças e diminuir a temperatura de sinterização, assim

como também, estudar as mudanças nas propriedades estruturais e dielétricas das amostras cerâmicas finais a partir do comparativo das concentrações do fundente. O Álcool Polivinílico (PVA) foi adicionado (cerca de 5% em massa) como aglutinante para promover plasticidade ao pó cerâmico, facilitando a sua compactação e posteriormente retirada do molde após o processo de prensagem uniaxial constante.

Os moldes formatam a mistura em pastilhas e cilindros cilíndricas cerâmicos, cujo diâmetro é da ordem de 11 mm e espessura cerca de 2 mm. Após a prensagem, as pastilhas sofreram um processo de sinterização à temperatura de 1125°C por 5 h, com uma rampa intermediária a 500°C por 60 minutos para eliminação de componentes orgânicos. A nomenclatura usada neste trabalho é descrita na Tabela 1.

4.2 COMPACTAÇÃO DAS PEÇAS.

Os fundentes devidamente pesados foram misturados com a fase FNT0 no almofariz para homogeneização. Houve adição de um aglutinante orgânico, o PVA, com o propósito de melhorar a conformação e o manuseio dos corpos verdes antes de submetê-los ao processo de sinterização.

O material foi confinado e compactado em forma de discos, estabelecendo sobre as amostras uma pressão uniaxial constante com duração de cinco minutos. Os discos para a análise de XRD, Arquimedes, IR, MEV, EDX e medidas elétricas apresentaram razões de diâmetro e altura variadas. As peças para a técnica Hakki-Coleman obedeceram à razão de 2:1.

4.3 SINTERIZAÇÃO.

A sinterização é o processo mais importante, pois vai determinar se os grãos engrossaram, agregaram com alta porosidade ou cresceram com baixa porosidade. A sinterização consiste em obter a densidade teórica com a temperatura mais baixa possível.

Caracterizando a última etapa na fabricação das cerâmicas, o FNT0 sofreu aquecimento no forno à temperatura de 1125°C. Houve um tratamento térmico na temperatura de 300°C com duração de trinta minutos, para eliminação dos ligantes e possíveis impurezas. A taxa de acréscimo da temperatura se manteve em 5°C/min. Testes realizados com temperaturas superiores a 1125°C apresentaram indícios de fusão nas cerâmicas.

5 RESULTADOS E CONCLUSÕES.

Neste capítulo serão discutidos todos os resultados obtidos para a caracterização estrutural e dielétrica do FNT0, dos efeitos da adição de óxido de zinco na estrutura e nas propriedades dielétricas do FeTiNbO_6 . Inicialmente será mostrado o resultado da difração de raios-x para a amostra de FNT0. Nos tópicos subsequentes serão mostrados as propriedades dielétricas na região de radiofrequência e micro-ondas em temperatura ambiente e com variação de temperatura, depois se tratou o efeito da adição de ZnO no FTNO.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO FNT0.

5.1.1 CARACTERIZAÇÃO POR XRD

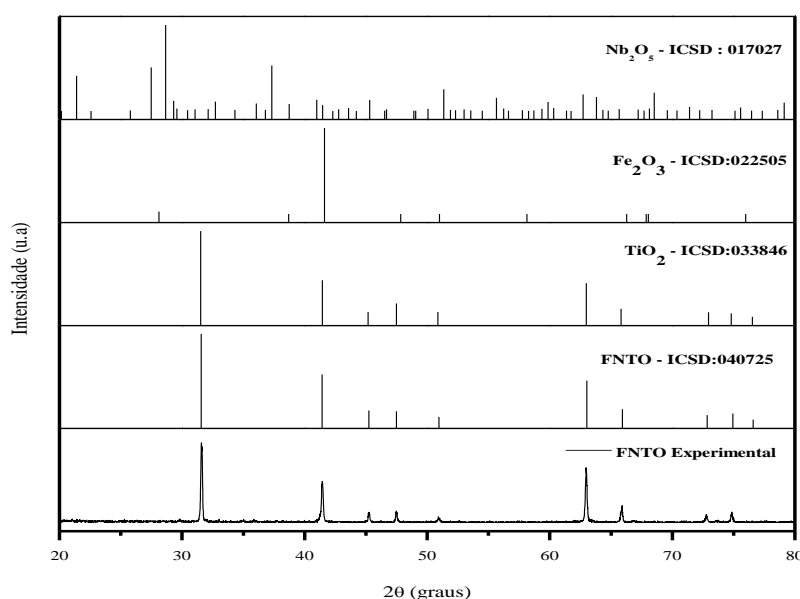
A técnica de difração por raios X (XRD) foi utilizada para confirmar as fases cristalina presentes nos produtos obtidos do processo de calcinação dos reagentes utilizados na reação proposta. A análise consistiu de duas etapas onde na primeira etapa focou-se na identificação dos picos de difração referentes a fases cristalinas dos reagentes (Fe_2O_3 , Nb_2O_5 , TiO_2) e do FNT0 e/ou de alguma outra fase espúria (ilegítimo). A segunda etapa consistiu em confirmar as fases propostas pela primeira etapa através do ajuste de uma curva teoria formuladas através do método Rietveld e da(s) fases(s) cristalinas(s) presente.

Nesta técnica, o difratômetro Rigaku (Japão) de modelo DMAXB realizou a varredura da amostra FNT0 em pó de 20° até 80° em 2θ com a velocidade de varredura de $0.5^\circ/\text{min}$ com passos angulares de 0.02° . O aparelho apresenta capacidade máxima de potência de 2kW, utilizando a geometria parafocal de Bragg-Brentano e tubo de cobre com radiação $\text{CuK}\alpha$.

O difratograma para os produtos obtidos no processo de calcinação são mostrados na Figura 14, onde pode-se numa análise preliminar afirmar que a estrutura do FNT0 está presente, uma vez que todos os picos no difratograma estão correlacionados com os picos de difração do FNT0 obtidos do banco de dados do ICSD, vale ressaltar também que não foi observado nenhum pico referente aos óxidos de ferro e de nióbio que foram utilizados como reagentes da síntese do

FNTO. Para o óxido de titânio os picos de difração também estão correlacionados com os obtidos pela difração de raios-x e isto é bem justificado pelo fato do TiO_2 apresentar uma estrutura cristalina similar ao FNTO, em outras palavras, uma estrutura do tipo rutilo. Entretanto afirmar que este óxido esteja presente não seria muito adequado pois ao afirmar que o TiO_2 está presente indiretamente afirmamos que os demais óxidos devem estar presentes o que foi prontamente observado que isso não ocorre.

Figura 14. Comparativo do difratograma obtido com os padrões dos reagentes e do FTNO.



Fonte: Próprio Autor.

Tabela 2. Parâmetros de refinamento para o FTNO sintetizado.

Parâmetros do refinamento Rietveld.			
R_{wp}	37,76	a	4,657501
S	0,79	b	4,657568
D_{Bragg}	5,67	c	3,017447
σ	4,948	Grupo Espacial	P 42/M N M

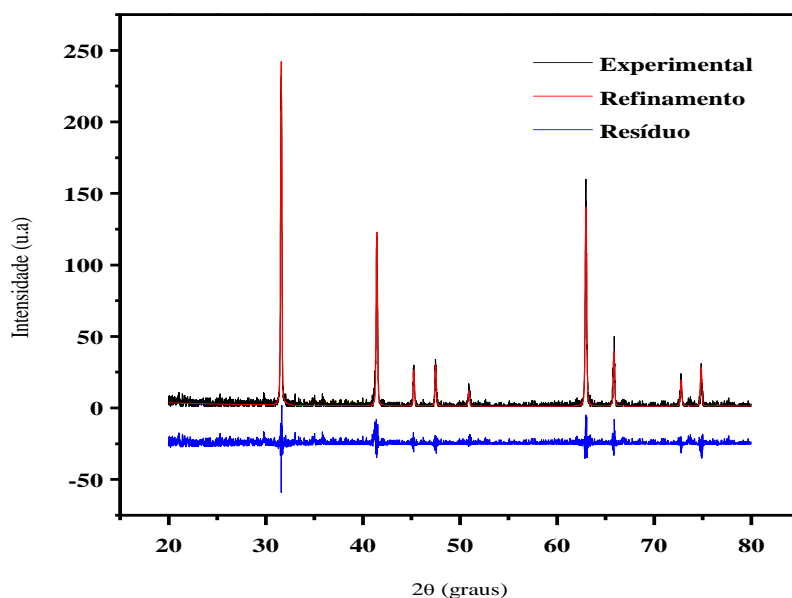
Fonte: Próprio autor

A confirmação da(s) fase(s) cristalina se deu pelo refinamento Rietveld, onde os resultados finais do refinamento Rietveld são mostrados na Tabela 2. Os resultados mostrados na Tabela 2 são para o refinamento com uma única fase cristalina presente, neste caso apenas o FNTO, os parâmetros como D_{Bragg} , S e D_{DW} mostram que a estrutura cristalina utilizado no

refinamento é compatível com o difratograma obtido, ou seja, com valores considerados bons, o único parâmetro que ficou acima do valor esperado foi o Rwp, onde para um bom refinamento de difratômetros de pó o esperado eram valores abaixo de 20, o que leva a sugerir outras fases cristalinas presentes. Como foi observado na outra possibilidade seria a presença de óxido de titânio, mas o refinamento com esta outra fase cristalina não mostrou melhora significativa no Rwp e o parâmetro DBragg mostrou-se maior do que o FNT0, sugerindo assim que o difratograma obtido seria apenas para o FNT0.

A explicação para o alto valor de Rwp obtido se dá pelo alto valor de background do difratograma e pelo baixo sinal do difratograma obtido, como visto na Figura 15, neste mesma figura pode-se observar que o resíduo proveniente da diferença da medida experimental com o difratograma obtido pelo refinamento é pequeno e que a grande o desvio mostrado pelo alto valor do Rwp se dá pelo alto ruído ou do background da medida experimental.

Figura 15. Refinamento Rietveld com uma única fase cristalina para o difratograma obtido da síntese do FNT0.



Fonte: Próprio autor.

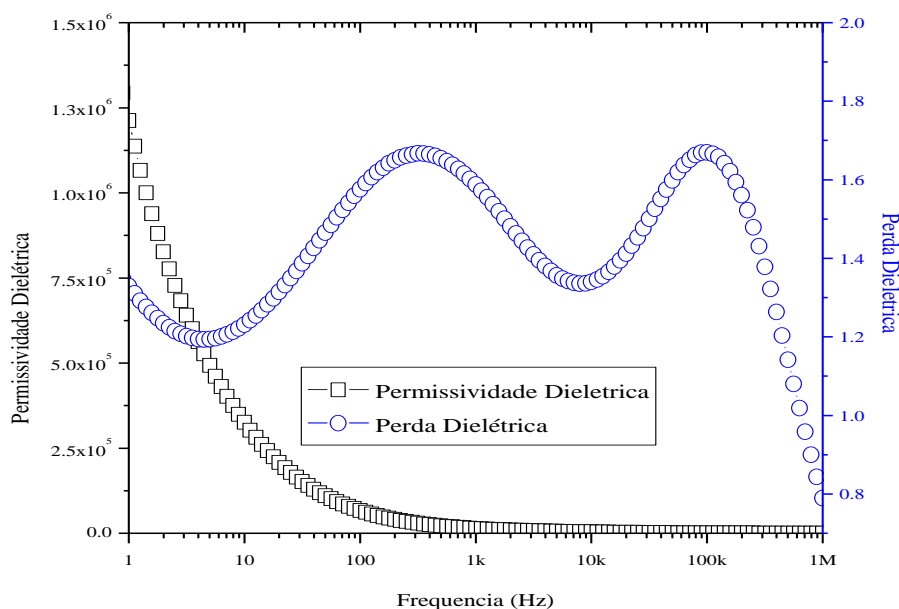
Assim a análise de difração de raios-x confirmou a presença de uma única fase cristalina na síntese do FNT0 proposta.

5.1.2 ANÁLISE DIELÉTRICA EM RADIOFREQUÊNCIA.

A cerâmica de FNTTO foi caracterizada na região de radiofrequência para observar como os parâmetros dielétricos se comportam nesta faixa de frequência e o efeito da temperatura tem sobre as propriedades dielétricas do FNTTO.

Através dos gráficos mostrados na Figura 16, pode-se inferir que o comportamento mostrado era esperado com a permissividade dielétrica diminuindo a medida que a frequência vai aumentando. Evidente a desativação dos dipolos com o aumento da frequência de oscilação de campo elétrico, outra observação importante que pode ser obtida na análise do espectro de impedância e de uma rápida análise da Tabela 3. São as permissividades dielétricas do FNTTO que apresentam valores altos, em algumas frequências valores superando 10000. Ainda na análise do gráfico da Figura 16, podemos observar que o comportamento da perda dielétrica com a frequência apresenta dois máximos sugerindo dois processos de relaxação dielétrica, o que pode ser observado duas inflexões no gráfico de permissividade dielétrica com a frequência.

Figura 16. Comportamento das propriedades dielétricas do FNTTO em função da frequência na temperatura de 30°C.



Fonte: Próprio autor.

Foram também analisados diversos parâmetros elétricos e dielétricos sob a influência da temperatura. Os resultados são mostrados na Tabela 3 e nos gráficos da Figura 18, Figura 19 e

Figura 20. Pode-se observar também que a perda dielétrica do FNT0 apresentada na região de radiofrequência apresentou valores comparativos a outras cerâmicas como o titanato de magnésio e óxido de alumínio, por exemplo, que apresentam perdas dielétricas na ordem 10^{-4} a 10^{-5} .

Tabela 3. Parâmetros dielétricos obtidos para diversas frequências.

Frequência (Hz)	ϵ'	$\text{tg } \delta$	TCC ($\text{ppm}^\circ\text{C}^{-1}$)
100	66714,50	1,576	5439,585
1k	14080,56	1,587	6301,198
10k	3919,77	1,340	9567,715
100k	781,51	1,669	69755,267
1M	278,68	0,789	22168,274

Fonte: próprio autor.

Um detalhe interessante que deve-se ser observado no estudo dielétrico de cerâmicas é como se comporta a permissividade dielétrica com o aumento de temperatura.

Dependendo do tipo de medida, o parâmetro pode ser o coeficiente de temperatura da capacitância (TCC - quando o parâmetro analisado é a capacitância) ou pode ser o coeficiente de temperatura da permissividade (τ_ϵ quando o parâmetro analisado é a permissividade dielétrica). Os TCC medido para diversas frequências para o FNT0 são mostrados na Tabela 3

Os Valores obtidos de TCC foram obtidos através da coleta dos valores de capacitância nas frequência de 100, 1k, 10k, 100k e 1MHz numa faixa de temperatura que variou de 30°C a 100°C , o TCC foi calculado a partir da seguinte equação:

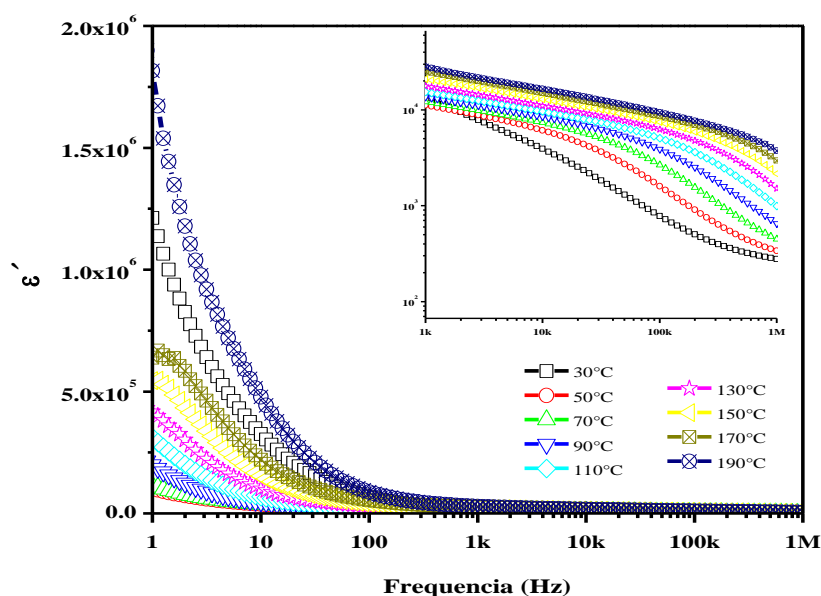
$$TCC = \frac{1}{C_i} \frac{\Delta C}{\Delta T} \quad (59)$$

Tabela 4.. Parâmetros dielétricos de FNT0 visto na região de micro-ondas.

	ϵ'	$\text{Tg } \delta$	$f(\text{GHz})$	$\tau_f (\text{ppm}^\circ\text{C}^{-1})$
<i>FNT0</i>	47,25	$1,62 \times 10^{-3}$	3,68	2,181

Fonte: próprio autor.

Figura 17. Comportamento da permissividade dielétrica do FNT0 na região de radiofrequência sob efeito da temperatura.



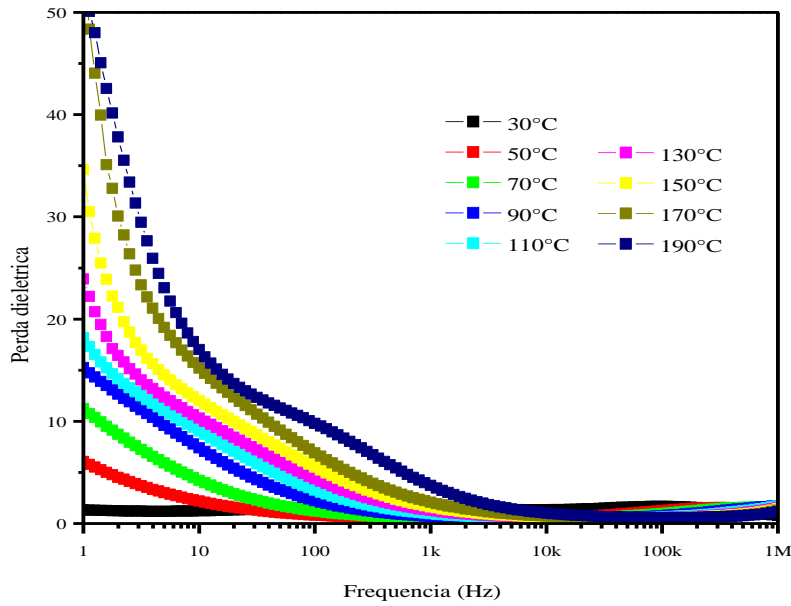
Fonte: Próprio autor.

Os valores obtidos mostraram que o FNT0 apresentou um alto e positivo valor de TCC para todas as frequências analisadas, também mostrou que com o aumento da frequência estudada o TCC também aumentava, o que implica dizer que com o aumento da frequência temos uma maior variação da capacitância ou da permissividade dielétrica do FNT0.

Na região de micro-ondas observou-se uma menor permissividade dielétrica e uma menor perda dielétrica seguindo o comportamento visto na região de micro-ondas.

Na Figura 17 são mostradas diversas medidas dielétricas obtidas na região de radio frequência sobre o efeito da temperatura. Nestas medidas observou-se que com o aumento da temperatura há um crescimento da permissividade dielétrica a partir da medida de 50°C, vale ressaltar que este comportamento só é visto em frequências menores do que 1 kHz, em frequências superiores o aumento da permissividade dielétrica já é notada a partir de 30 °C que é confirmado com os valores de TCC positivos, ou seja, um acréscimo de temperatura faz com que a capacitância ou a permissividade dielétrica aumentem também.

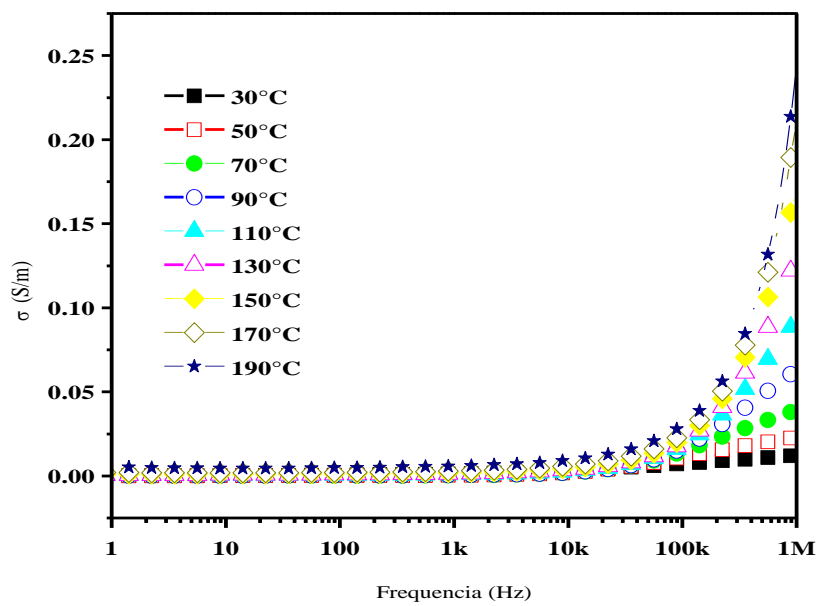
Figura 18. Efeito da temperatura na perda dielétrica do FNTTO na região de radiofrequência.



Fonte: Próprio autor.

Já para a perda dielétrica o comportamento é mostrado no gráfico da Figura 19, onde é observado o aumento da perda com o aumento da temperatura em toda a faixa de frequência analisada.

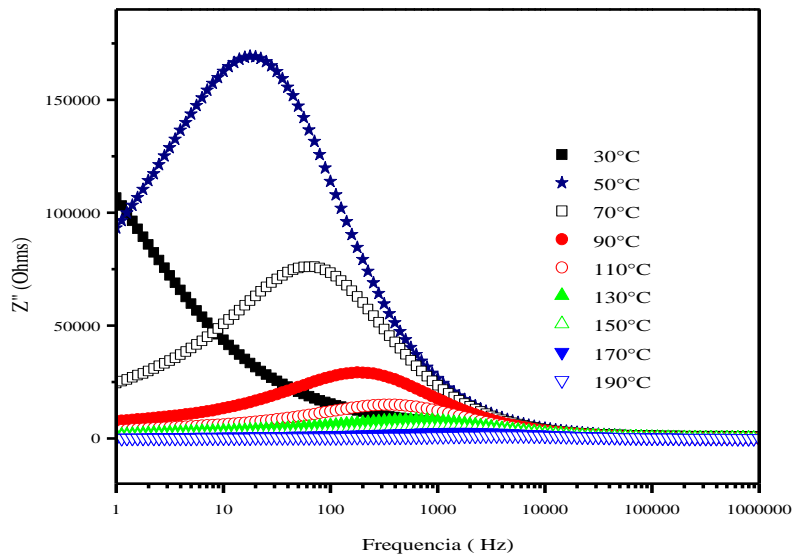
Figura 19. Variação da condutividade ac com a temperatura.



Fonte: Próprio autor.

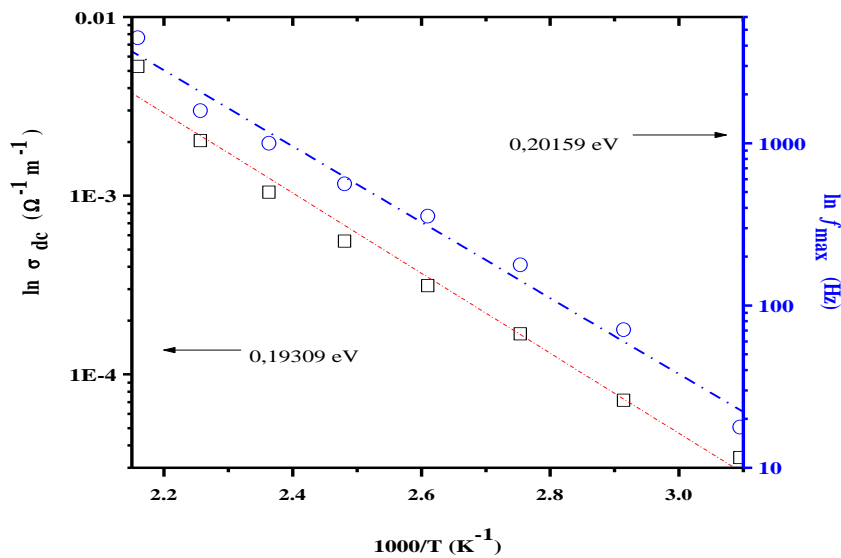
Outras informações podem ser obtidas através das medidas dielétricas com a variação de temperatura, como por exemplo, a medida da energia de ativação dos portadores de carga de uma cerâmica dielétrica através das medidas da variação da condutividade e da impedância imaginária com a temperatura, Figura 19 e Figura 20.

Figura 20. Variação do modulo elétrico com a temperatura.



Fonte: Próprio autor.

Figura 21. Energia de ativação obtida através da condutividade e da impedância imaginária.



Fonte: Próprio autor.

As medidas de condutividade e do módulo elétrico com a variação de temperatura mostram que existe um processo de transferência de carga ativado por temperatura, sendo assim necessário calcular ou mensurar o valor da energia que este processo requer para ocorrer.

Altos valores de energia de ativação desfavorece o processo de condução dando uma característica de isolante a cerâmica, do contrário baixos, valores de energia de ativação, o processo de condução de cargas é favorecido, dando uma característica metálica a cerâmica. As energias de ativação foram calculadas através da equação de Arrhenius:

$$A = A_0 \exp \left[- \frac{E_a}{kT} \right] \quad (60)$$

Onde k é a constante de Boltzmann (constante dos gases $8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) e T é a temperatura em kelvin e E_a é a energia de ativação A_0 é

5.1.3 ANÁLISE EM MICRO-ONDAS.

As amostras estudadas em micro-ondas utilizando a técnica Hakki-Coleman foram fabricadas e obtiveram dimensões que seguiam a relação diâmetro-altura na proporção 2:1. Esta proporção de diâmetro e altura serviu para facilitar a identificação do modo TE_{011} para caracterização da matriz FeNbTiO_6 para caracterização dielétrica na região de micro-ondas. A permissividade dielétrica encontrada para o FNTNO foi de 47,25 com perda dielétrica no valor de $1,62 \times 10^{-3}$.

Os resultados obtidos não puderam ser comparados com algum dados dielétricos na literatura uma vez que para esta estrutura apenas se encontra um único trabalho, com a caracterização estrutural e dielétrica em radiofrequência.

Também realizou-se o estudo do coeficiente de temperatura da frequência ressonante, onde também não se encontrou nada de informações a respeito deste parâmetro para o FTNO, onde o valor de τ_f encontrado para o FTNO foi de 270 ppm. $^{\circ}\text{C}$ onde este valor estar próximo do valor de τ_f para o óxido de titânio que apresenta estrutura do similar ao FTNO, ou seja,

5.2 ADIÇÃO DE ÓXIDO DE ZINCO.

As adições de óxido de zinco na cerâmica de FTNO foram feitas para observar qual seria o seu efeito nas propriedades dielétricas do FTNO, lembrando que o ZnO foi utilizado como agente sinterizante ou para diminuir a temperatura de sinterização ou melhorar o processo de sinterização utilizado.

5.2.1 DENSIDADES.

A medida da densidade de uma cerâmica pode trazer informações uteis e esclarecedoras a respeito das propriedades dielétricas obtidas, uma vez que uma amostra porosa tende a possuir permissividades dielétricas por exemplo. A Picnometria foi a técnica utilizada para obter os valores de densidades com boa precisão. Todas as medidas de Picnometria foram feitas a temperatura ambiente (25°C) e utilizando água destilada como fluido. As medidas de massas foram realizadas em balanças analíticas de precisão de 0,1 mg.

Para comprovar o efeito no processo de sinterização foi utilizada como referencial as densidades dos monocristais do FNT0 e do ZnO. Como a presença do ZnO na cerâmica no final do processo de sinterização era algo esperado uma vez que não há perdas de óxido de zinco por volatilização, a densidade final teórica é calculado pela Equação 61.

Tabela 5. Densidades das cerâmicas de FTNO adicionadas de ZnO.

%ZnO	ρ teórico	ρ experimental	ρ relativo
0	4,948	4,41	0,891
8	5,00	4,447	0,889
16	5,06	4,598	0,909
25	5,12	4,666	0,911

Fonte: Próprio autor.

$$\rho = \frac{100}{\frac{\% ZnO}{\rho_{ZnO}} + \frac{\% FTNO}{\rho_{FTNO}}} \quad (61)$$

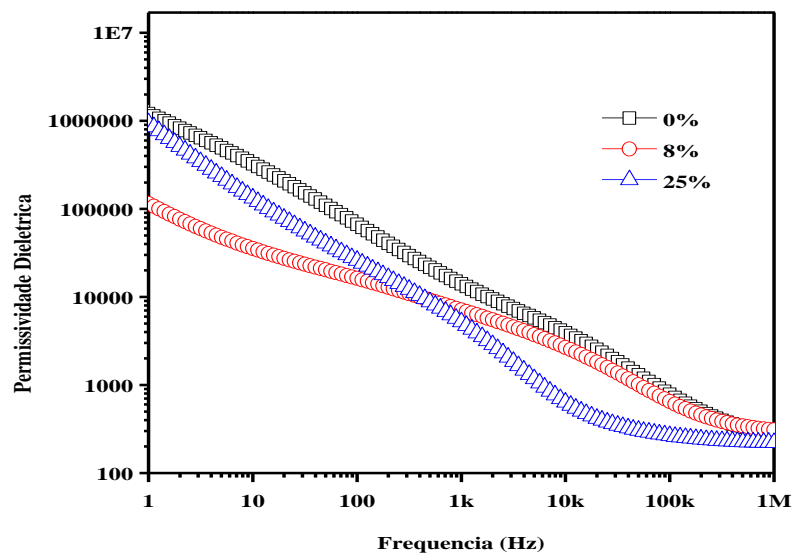
As densidades experimentais medidas mostram-se em uma crescente com a adição de ZnO na cerâmica de FNT0, bem como os valores das densidades relativas das cerâmicas de FTNO adicionadas de ZnO, como pode ser visto na Tabela 5.

O resultados obtidos demonstraram que a adição de ZnO melhorou o processo de sinterização utilizado neste trabalho.

5.2.2 ANALISE DIELÉTRICA EM RADIOFREQUÊNCIA.

Como pode ser visto na seção anterior a adição do ZnO na cerâmica de FNT0 melhorou o processo de sinterização obtendo-se cerâmicas mais densas, então pode-se esperar que as propriedades dielétricas do FNT0 também sejam afetadas pela presença do óxido de zinco. Nos gráficos da Figura 22 e da Figura 23, apresenta-se as medidas experimentais das propriedades dielétricas do FNT0 com a adição de 8% e 25% de ZnO em massa.

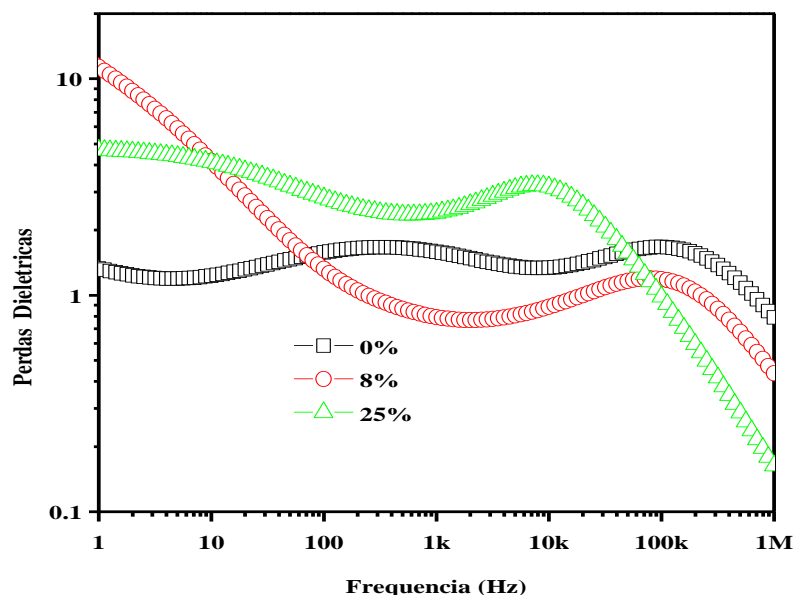
Figura 22. Efeito do ZnO na permissividade dielétrica do FNT0.



Fonte: próprio autor.

O efeito observado foi de redução da permissividade dielétrica enquanto observou-se um aumento da perda dielétrica do FNTTO com a adição de ZnO.

Figura 23. Efeito da adição de ZnO na perda dielétrica do FNTTO.



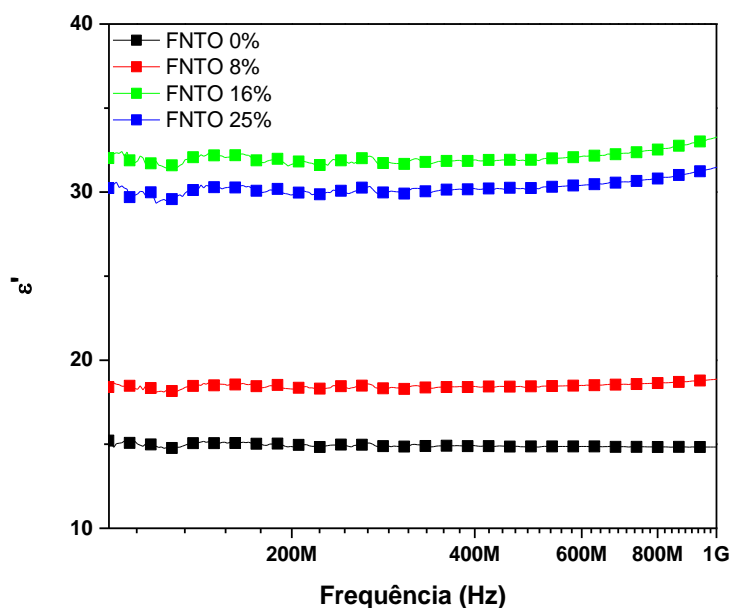
Fonte: Próprio autor.

Tabela 6. Permissividade dielétrica e tangente de perdas dielétrica ($\text{tg } \delta$) em radiofrequência.

f(MHz)	%Zn				
	0	8	16	25	
100	ϵ_r	15,21	18,40	32,03	30,24
	Tg δ	$4,90 \times 10^{-1}$	$4,20 \times 10^{-1}$	1,22	$2,48 \times 10^{-1}$
250	ϵ_r	14,87	18,31	31,71	29,91
	Tg δ	$1,21 \times 10^{-1}$	$5,66 \times 10^{-2}$	$3,96 \times 10^{-1}$	-
500	ϵ_r	14,87	18,44	31,92	30,24
	Tg δ	$6,56 \times 10^{-2}$	$4,39 \times 10^{-2}$	$2,05 \times 10^{-1}$	-
750	ϵ_r	14,85	18,60	32,40	30,69
	Tg δ	$3,23 \times 10^{-2}$	$4,11 \times 10^{-3}$	$8,42 \times 10^{-2}$	-
1000	ϵ_r	14,84	18,87	33,26	31,87
	Tg δ	$2,04 \times 10^{-2}$	-	$4,93 \times 10^{-2}$	-

(-) Não foi possível medir nesta frequência.

Figura 24. Efeito da adição de ZnO na permissividade dielétrica do FTNO na faixa de 100 MHz a 1GHz.



Fonte: Próprio autor.

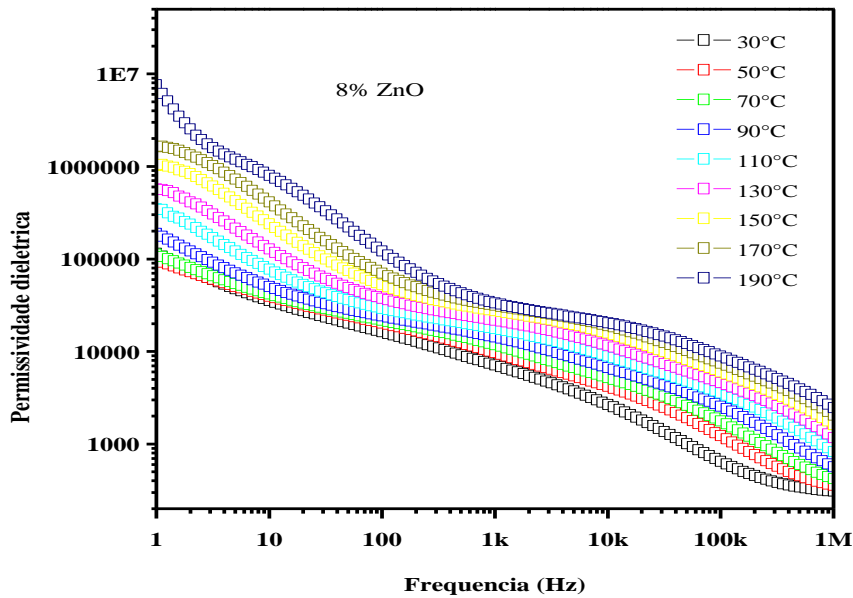
Estes efeitos observados podem estar associados as características dielétricas do ZnO, ou seja, devido a uma possível permissividade dielétrica e uma alta perda dielétrica do óxido de zinco nota-se estes efeitos na região de radiofrequência. O estudo em uma faixa de radiofrequência um pouco mais ampla foi realizado, faixa compreendendo de 100 MHz a 1GHz, como é mostrado na Tabela 6 e na Figura 24.

Ao contrário do comportamento mostrado na faixa de radiofrequência de 1Hz a 1MHz, a adição de ZnO fez com que a permissividade dielétrica aumentasse com o aumento da concentração de óxido de zinco, fazendo prevalecer o efeito da sinterização nesta faixa de frequência estudada (100 MHz a 1GHz). A perda dielétrica observada neste intervalo de frequência mostrou a mesma tendência do estudo anterior, ou seja, um crescimento da perda dielétrica com o aumento da concentração de ZnO, vide Tabela 6.

O efeito da temperatura nestas cerâmicas de FNT0 adicionadas de ZnO também foram estudadas e os seus efeitos na permissividade dielétrica, na perda dielétrica, na condutividade e na impedância imaginária serão mostrados na Figura 25, Figura 26, Figura 27 e na Figura 28 para as cerâmicas adicionadas de 8 % de ZnO e na Figura 29, Figura 30, Figura 31 e na Figura 32 para as cerâmicas adicionadas de 25 % de ZnO. As cerâmicas adicionadas de 16 % apresentaram

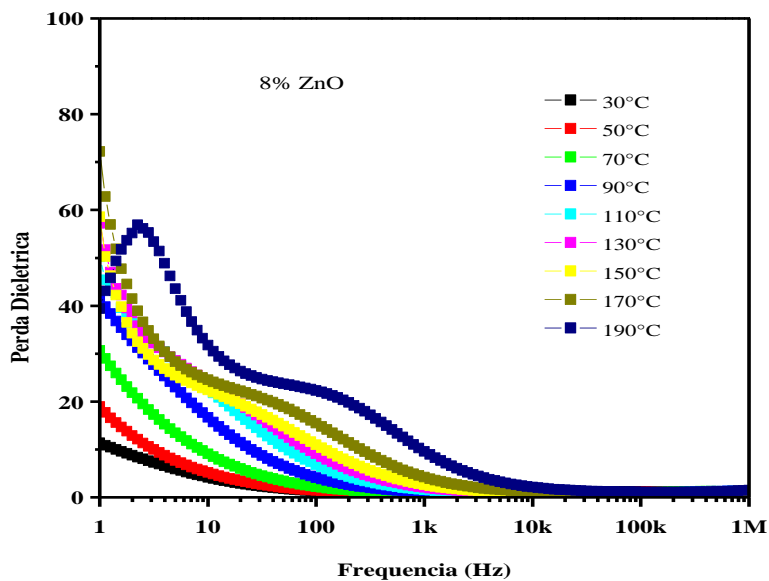
resultados poucos confiáveis nos estudos dielétricos na faixa de 1Hz a 1MHz e não serão colocados nesta dissertação.

Figura 25. Efeito da adição de 8% ZnO na permissividade dielétrica da cerâmica de FNT0 e com variação de temperatura.



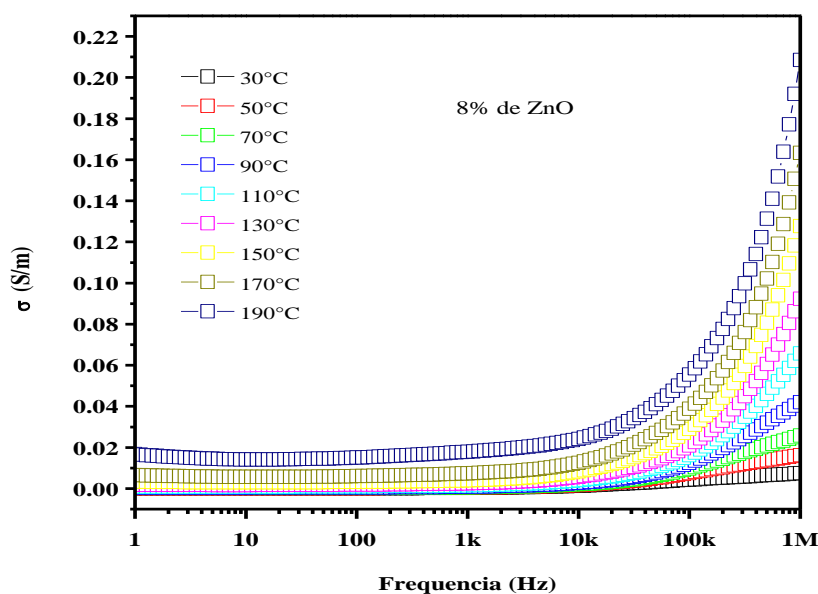
Fonte: Próprio autor.

Figura 26. Efeito da adição de 8% ZnO na perda dielétrica da cerâmica de FNT0 e com variação de temperatura.



Fonte: Próprio autor.

Figura 27. Efeito da adição de 8% ZnO na condutividade da cerâmica de FTNO e com variação de temperatura.

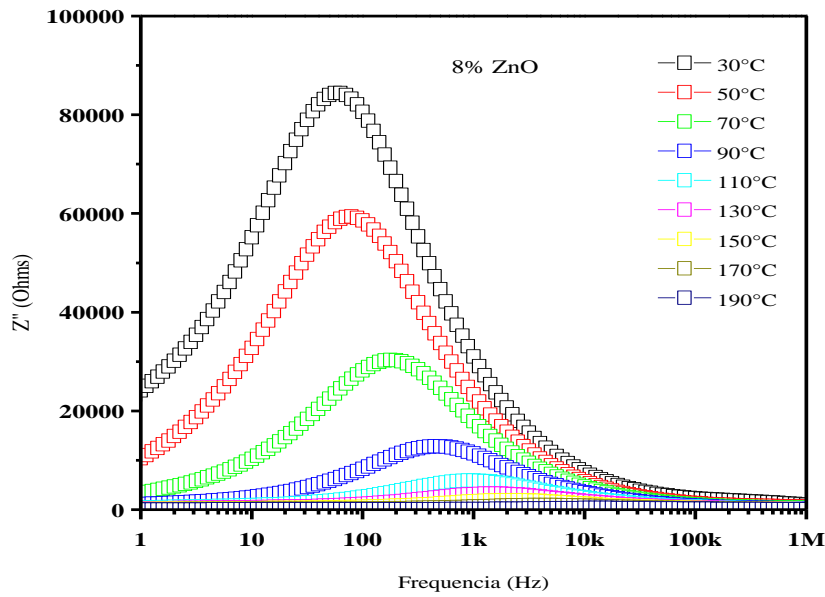


Fonte: Próprio autor.

Para a adição de 8% de óxido de zinco pode-se observar através dos gráficos da Figura 25, Figura 26, Figura 27 e Figura 28 que o efeito da temperatura aumentou a permissividade dielétrica da cerâmica, da sua perda dielétrica da condutividade e do deslocamento do pico de máximo da impedância imaginária. Estes resultados também mostram que o TCC também apresentam valores positivos assim como os observados na cerâmica de FNT0 pura. Também mostram através dos resultados de condutividade (Figura 27) e do estudo do máximo de impedância imaginária (Figura 28) que, tal qual o FNT0, existe processos de condução ativados por temperatura.

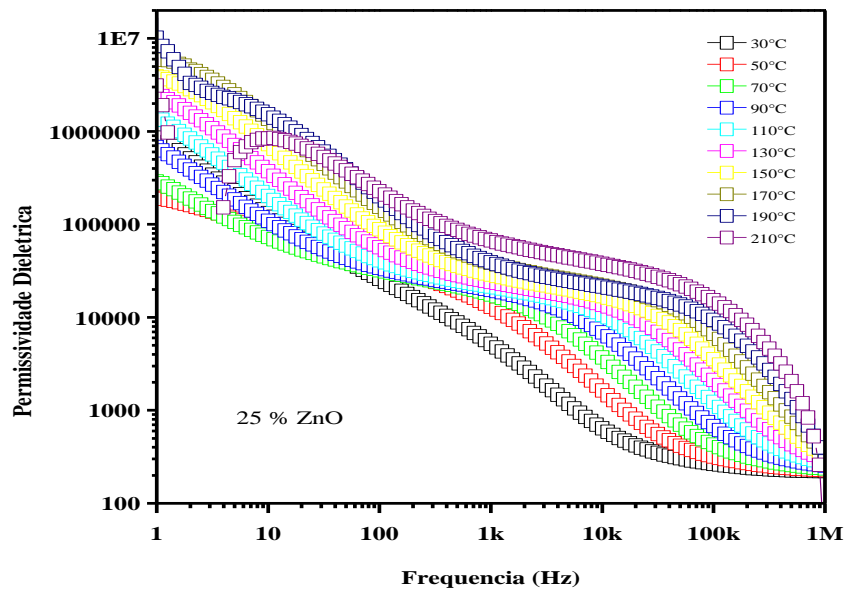
Para a adição de 25% de ZnO, como mostrado nas Figura 29, Figura 30, Figura 31 e Figura 32, o mesmo efeito da temperatura é apresentado. Entretanto, alguns aspectos devem ser ressaltados, como no estudo da permissividade dielétrica (Figura 29), apesar de apresentar valores próximos aos encontrados na adição de 8 %, os aspectos de relaxação dielétricos mostradas nas medidas do FTNO adicionado de 25% apresentam mais bem definidos também apresentando um comportamento crescente com o aumento da temperatura. Já na análise do gráfico da Figura 32, pode-se notar a presença de dois máximos na medida da impedância imaginária algo que não foi observado nem no FNT0 puro e nem no FNT0 adicionado de 8 % de ZnO.

Figura 28. Efeito da adição de 8% ZnO na impedância imaginária da cerâmica de FTNO e com variação de temperatura.



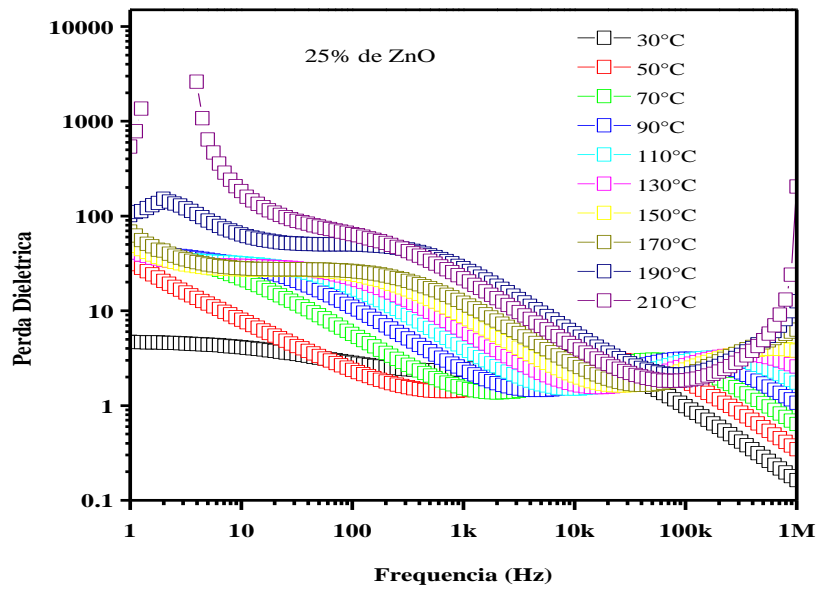
Fonte: Próprio autor.

Figura 29. Efeito da adição de 25% ZnO na permissividade dielétrica da cerâmica de FTNO e com variação de temperatura.



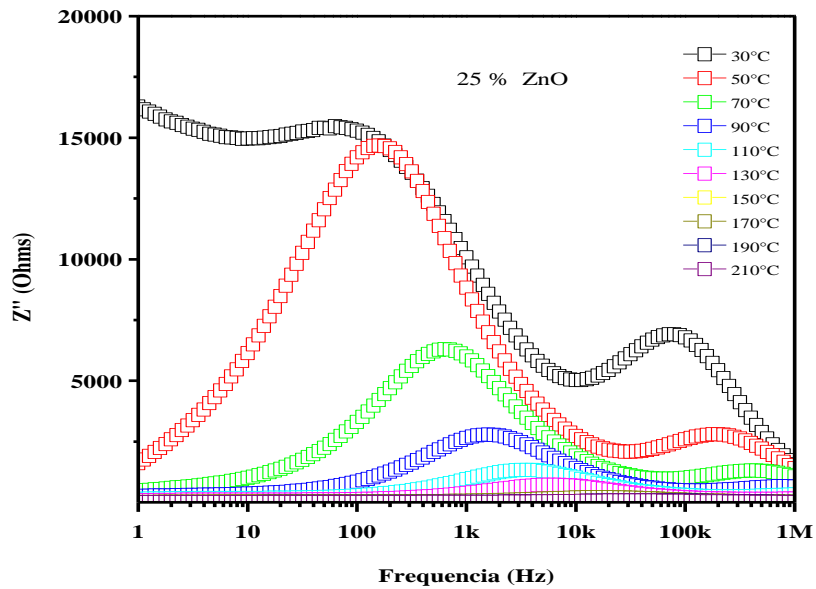
Fonte :Próprio autor.

Figura 30 Efeito da adição de 25% ZnO na perda dielétrica da cerâmica de FTNO e com variao de temperatura.



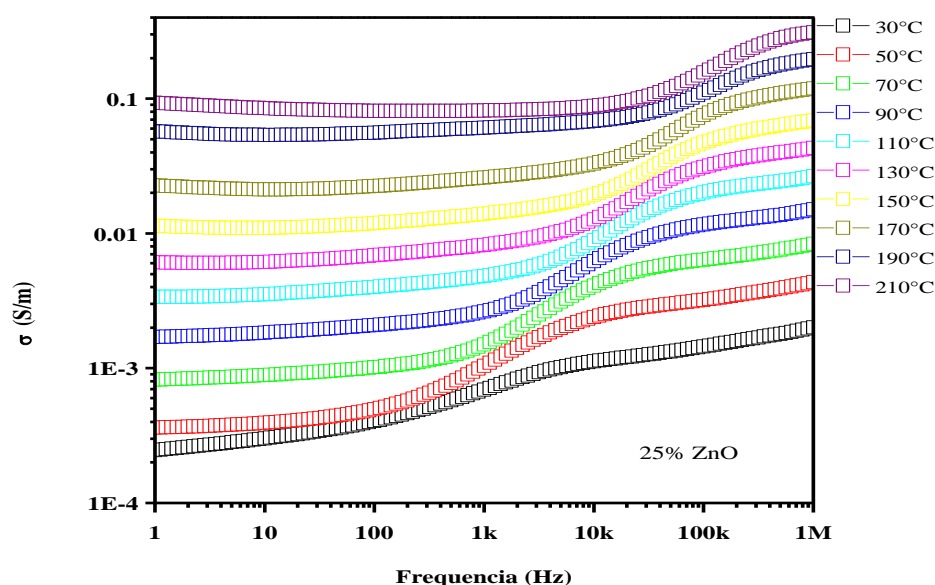
Fonte: Próprio autor.

Figura 31. Efeito da adição de 25% ZnO na condutividade da cerâmica de FTNO e com variao de temperatura



Fonte: Próprio autor.

Figura 32. Efeito da adição de 25% ZnO na impedância imaginária da cerâmica de FTNO e com variação de temperatura.



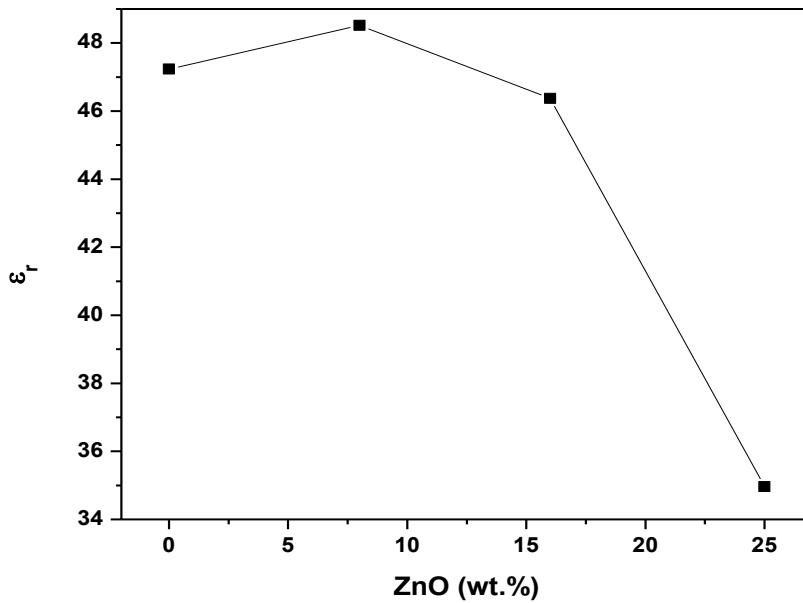
Fonte: Próprio autor.

5.2.3 ANALISE DIELÉTRICA EM MICRO-ONDAS.

Verificou-se a influência da adição de ZnO nas propriedades dielétricas da cerâmica de FTNO na região de micro-ondas, novamente utilizou-se do método de Hakki-Coleman para medir os valores de permissividade e perda dielétrica das cerâmicas adicionadas de ZnO. No gráfico da Figura 33 mostra que a permissividade elétrica cresce com a adição de 8% de ZnO, mas nas concentrações superiores ocorreu saturação devido aos altos valores de adição de ZnO fazendo com que a permissividade dielétrica caísse ao invés de aumentar como era previsto pelo estudo da densidade.

O efeito da adição de óxido de zinco na perda dielétrica que a menor perda dielétrica encontrada foi para a adição de 8 % de ZnO (Figura 34), a mesma adição onde se encontrou o maior valor de permissividade dielétrica, ver Tabela 7, da mesma forma que no estudo da permissividade era esperado um comportamento similar ao do estudo de densidade, mas esta característica pode estar associado a um possível saturação de ZnO acima da concentração de 8% de ZnO.

Figura 33. Variação da concentração da constante dielétrica (ϵ_r') em função da concentração de ZnO.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 7. Medidas dielétricas (ϵ_r' e $T_g \delta$) na região de micro-ondas obtidas através do método Hakki-Coleman.

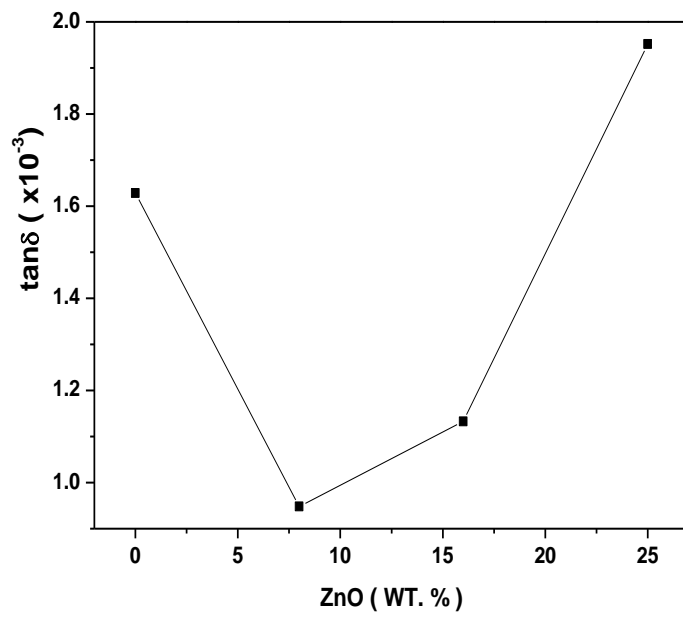
AMOSTRAS	ϵ_r'	$T_g \delta$	f (GHz)
FNTOZ0	47,25	$1,62 \times 10^{-3}$	3,68
FNTOZ08	48,52	$9,48 \times 10^{-4}$	3,51
FNTOZ16	46,37	$1,13 \times 10^{-3}$	3,69
FNTOZ25	34,96	$1,95 \times 10^{-3}$	4,10

Fonte: Próprio Autor.

Uma análise dos τ_f das cerâmicas de FNTO adicionadas de ZnO também foram realizadas no estudo dielétrico em micro-ondas.

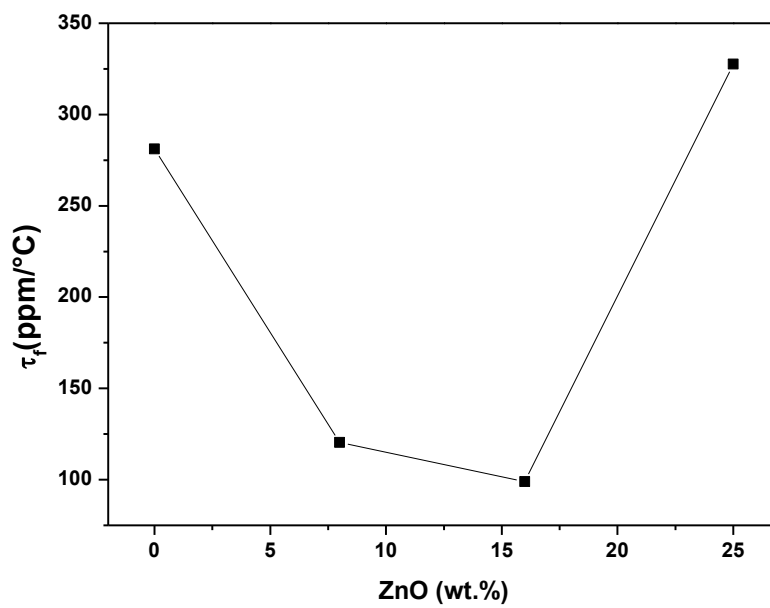
A ideia básica era observar como se comportava o τ_f do FNTO com a adição de óxido de zinco, se o valor iria aumentar ou diminuir, as medir os valores de τ_f da adição de 8% e 16 % observou-se que houve uma tendência de diminuir o valor do τ_f de $270 \text{ ppm}^\circ\text{C}^{-1}$ para o menor valor encontrado $96 \text{ ppm}^\circ\text{C}^{-1}$ para composição de 16 %. Na composição de 25 % houve um inesperado aumento do valor de τ_f sendo superior até mesmo do valor do FNTO puro, Figura 35.

Figura 34. Variação da tangente de perdas dielétricas ($Tg \delta$) em função da adição de ZnO.



Fonte: Próprio autor.

Figura 35. Variação do τ_f com a concentração de ZnO.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 8. Medidas de τ_f para as amostras de FTNO adicionadas de ZnO.

Amostra	$\tau_f(\text{ppm}/^\circ\text{C})$
FNTO	281,1
FNTO8	120,3
FNTO16	99
FNTO25	327,5

Este estudo sugere que possa haver uma composição nominal entre 16% e 25 % em que se possa encontrar uma cerâmica que apresente valor de τ_f igual a zero. Para este estudo há uma necessidade de uma variedade de composições de ZnO entre estas duas composições.

5.3 ANTENAS.

As cerâmicas de FNTO adicionadas de ZnO foram testadas como antenas ressoadoras dielétricas, para atuar como antenas DRA de FNTO adicionadas de ZnO. Devem apresentar perdas de retorno abaixo de -10dB, o que significa dizer que a antena está funcionando.

Nos gráficos da

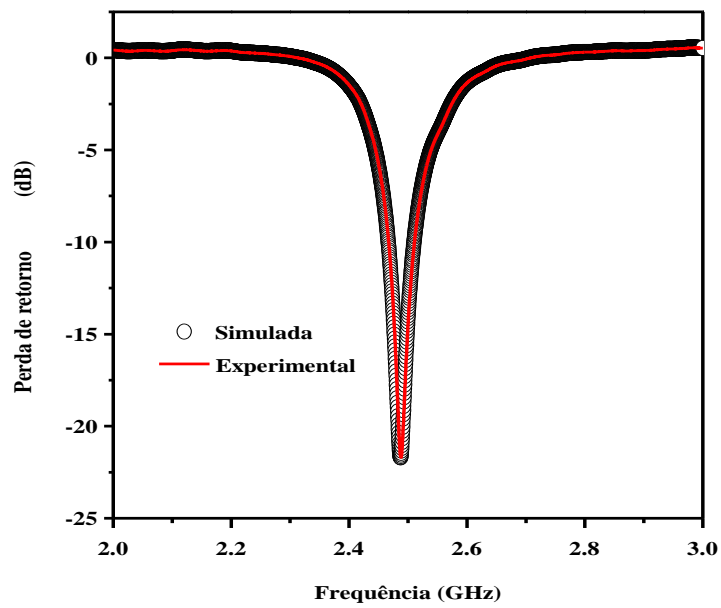
Figura 36, Figura 37 e Figura 38 mostram as perdas de retorno para as DRAs de FNTO adicionadas de 8%, 16% e 25 % de ZnO, respectivamente

Tabela 9. Parâmetros de antenas obtidos por simulação numérica.

% ZnO	Ganho	Eficiência	Directividade
8%	3,17	96,69	3,27
16%	3,09	96,37	3,21
25%	3,17	94,76	3,34

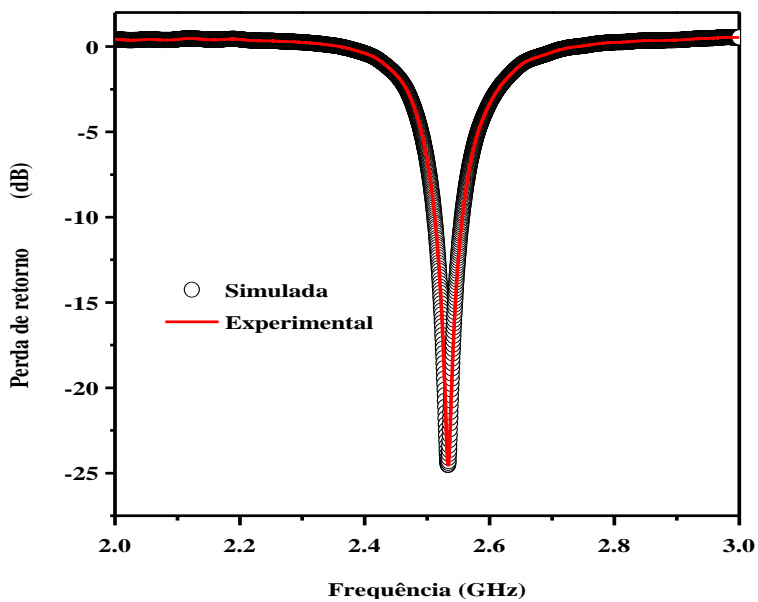
Fonte: Próprio Autor.

Figura 36. Perda de retorno para uma DRA de FNT0 adicionada de 8 % de ZnO e a simulação numérica para esta antena.



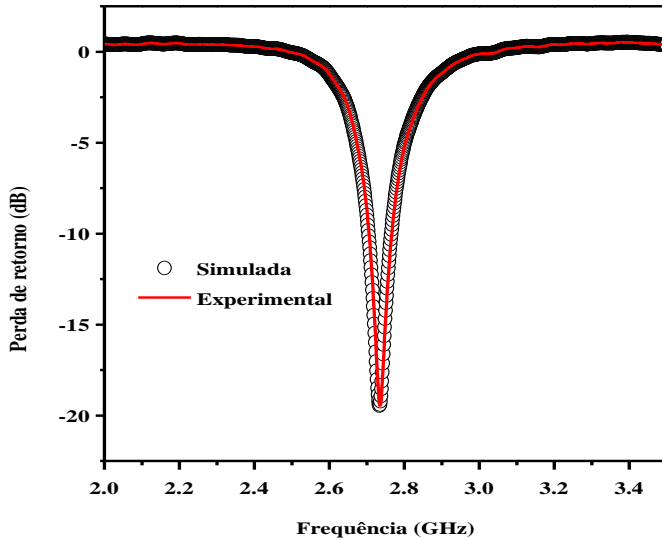
Fonte: Próprio autor.

Figura 37. Perda de retorno para uma DRA de FNT0 adicionada de 16 % de ZnO e a simulação numérica para esta antena.



Fonte: Próprio autor.

Figura 38. Perda de retorno para uma DRA de FNT0 adicionada de 25 % de ZnO e a simulação numérica para esta antena.



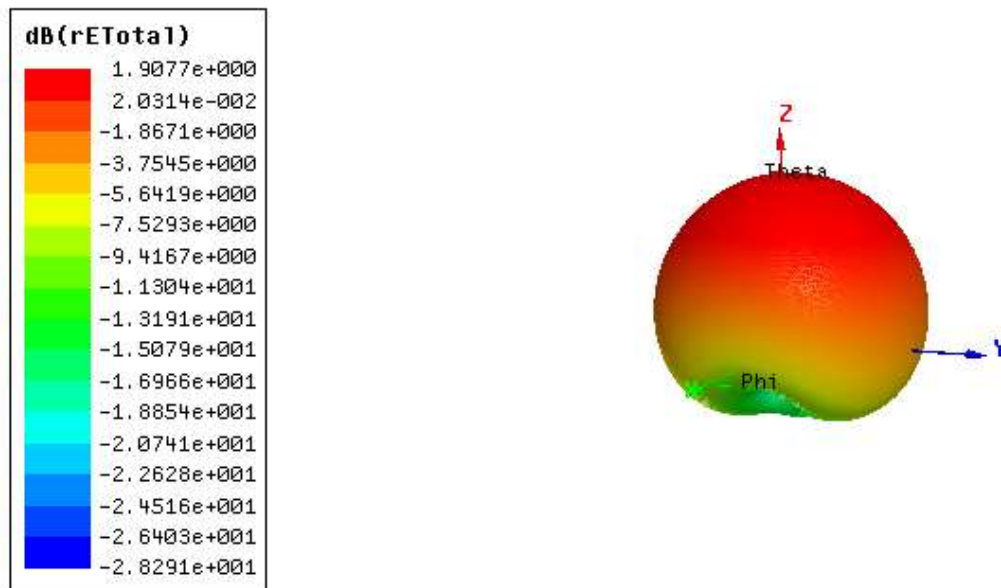
Fonte: Próprio autor.

Como se pode notar nos gráficos das Figuras 36, Figura 37 e Figura 38 as simulações numéricas estão em concordância com as medidas experimentais. Nas Figuras 39, 40 e 41 são mostradas o perfil de radiação de todas as antenas testadas.

Observamos que o máximo de radiação das antenas acontece quando $\theta=0$, em outras palavras o máximo de radiação ocorre no topo das antenas, o perfil de radiação está concordante com o perfil de uma DRA cilíndrica.

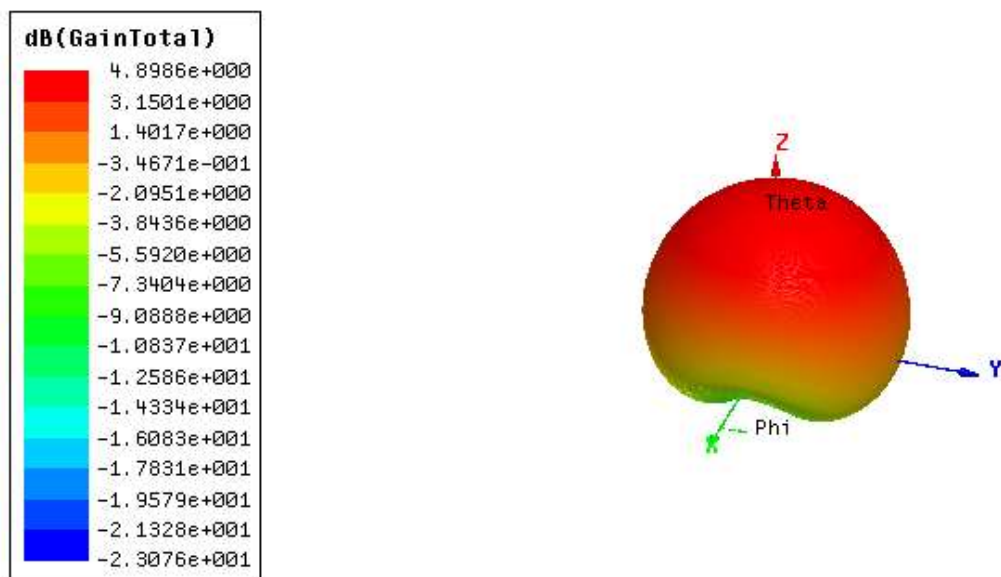
Os parâmetros de campo distante obtidos pela simulação numérica são mostrados na Tabela 9. Os ganhos obtidos para as antenas adicionadas de ZnO apresentaram ganhos superiores a 3dBi e com boa eficiência todas apresentando eficiências superiores a 90 %, as antenas também apresentaram boa directividade como vistos nos valores mostrados na Tabela 9.

Figura 39. Diagrama de Radiação para uma DRA de FNT0 adicionada de 8 % de ZnO.



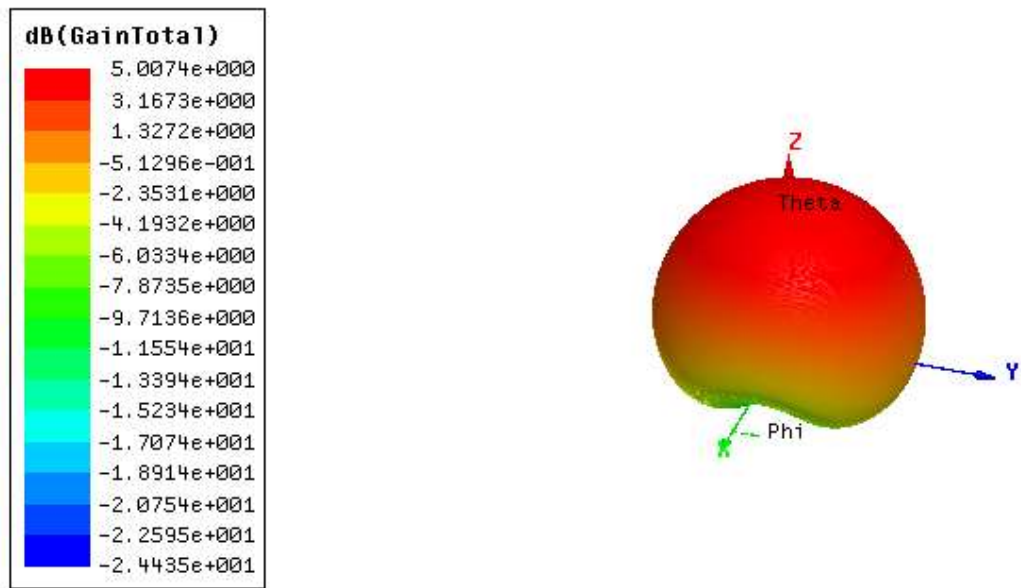
Fonte: Próprio autor.

Figura 40. Diagrama de Radiação para uma DRA de FNT0 adicionada de 16 % de ZnO.



Fonte: Próprio autor.

Figura 41. Diagrama de Radiação para uma DRA de FNT0 adicionada de 25 % de ZnO.



Fonte: Próprio autor.

5.4 CONCLUSÕES

A síntese de FNT0 apresentou-se bastante eficiente resultados na difração de raios-x uma única fase, ou seja, sem a presença de fases espúrias ou resíduos de reagentes.

O estudo dielétrico do FNT0 mostrou que este apresenta permissividades abaixo de 1kHz, com valores acima de 10^4 e perdas elevadas, para faixa de frequência de 1MHz a 1GHz a permissividade apresentou valores na faixa de 20 a 60 com perdas mais baixas.

Na região de micro-ondas as propriedades dielétricas apresentaram valores altos de permissividade dielétricas e baixa perda dielétrica.

A adição de ZnO melhorou o processo de sinterização utilizados.

No estudo dielétrico na faixa de radiofrequência, as adições indicaram que, com o incremento da porcentagem da adição do ZnO, houve um decréscimo nos valores da permissividade dielétrica e suas perdas dielétricas aumentaram.

As propriedades dielétricas do FNT0 adicionados de ZnO em micro-ondas apresentaram um máximo e um mínimo de permissividade e perda dielétrica em 8% de ZnO respectivamente.

O coeficiente de temperatura da frequência ressonante apresentou um decréscimo do valor do FNT0 puro até a adição de 16%, com os resultados obtidos sugerindo que uma composição intermediária entre 16% e 25 % de ZnO possa apresentar cerâmicas com τ_f igua ou muito próximo de zero.

O uso de cerâmicas como antenas ressoadoras apresentaram bons resultados com antenas de ganho acima de 3 dBi e eficiência acima de 90%.

6 PESPECTIVAS FUTURAS

- Finalizar os estudos de temperatura para as propriedades dielétricas do FTNO e suas adições;
- Realizar os estudo estrutural das cerâmicas adicionadas de ZnO através de difração de raios-X;
- Concluir o estudo de antenas com as amostras pura e adicionadas de ZnO.
- Estudar as possibilidades para empregar as novas metodologias com a intenção de obter materiais cerâmicos com um menor custo e com maior utilidade para aplicação em circuito de micro ondas.
- Avariar melhor a temperatura de sinterização das amostras da série FNT0 para tentar obter uma menor perda dielétrica.
- Fazer a comparação das DRAs com a antena de microfita através da fabricação desse tipo de antenas, utilizando o substrato produzido a partir dos materiais desenvolvidos em nosso trabalho.
- Testar outras geometrias de DRAs, como retângulos e meio cilindro.
- Realizar as medidas da permeabilidade magnética das amostras.
- Fazer simulações numéricas para os resultados obtidos em RF para melhor elucidar os modelos de relaxação dielétrica envolvidos na espectroscopia de impedância
- Fabricar a cerâmica de FNT0 com $\tau_f = 0$ com base nos resultados obtidos.
- Caracterizar e avaliar o e comportamento dos materiais obtidos com vista a aplicações em Antenas Ressonadoras Dielétricas (DRA).
- Calcular a densidade do material para analisar se o processo de sinterização é efetivo;
- Realizar análise micro estrutural através do MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura);

TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS.

- J. E. V. de Moraes, , M. A. S. Silva, J. C. Sales, A. S. Sombra. Experimental and Numerical study of Resonator Antennas Based on $\text{Sr}_2\text{CoNbO}_6$. 6th International Conference on Electroceramics João Pessoa, Brazil November 9-13, 2013
- J. E. V. de Moraes, A. J. N. Castro, M. A. S. Silva, J. C. Sales, A. S. Sombra. ESTUDO DIELÉTRICO DA CERÂMICA BASEADA NO NIOBATO DE ESTRÔNCIO E COBALTO ($\text{Sr}_2\text{CoNbO}_6$) E SUA APLICAÇÃO COMO ANTENA RESSOADORA DIELÉTRICA. 57º congresso Brasileiro de Cerâmica & 5º Congresso Ibero-americano de Cerâmica. 19 a 22 de maio de 2013. Hotel Praia Mar Natal – Rio Grande do Norte.
- D.G. de Sousa, J.M. Silva Filho, A. J. N. Castro, M. C. Campos, A. S. B. Sombra; XXXVI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada Studies of Structural and Electrical Properties on Ceramics $\text{Ti}_{0.4}\text{Fe}_{0.3}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_2$ (TFNO) .
- J.E.V. de Moraes, A. J. N. Castro , M. A. S. Silva; Sales, J.C ;A. S. B. Sombra; STUDY OF DIELECTRIC CERAMICS BASED NIOBATE STRONTIUM AND COBALT ($\text{Sr}_2\text{CoNbO}_6$) AND DIELECTRIC RESONATOR ANTENNA APPLICATION. .
- D.G.de Sousa,J.M.Silva Filho,M.C.Campos Filho, A. J. N. Castro,A.S.B. Sombra STUDIES OF STRUCTURAL AND ELECTRICAL PROPERTIES ON $\text{Ti}_{0.4}\text{Fe}_{0.3}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_2$ (TFNO) CERAMIC.
- J. E. V. de Moraes.; A. J. N Castro.; Silva,M.A.S.;Sales,J.C. ; Sombra, A.S.B. ESTUDO DIELÉTRICO DA CERÂMICA BASEADA NO NIOBATO DE ESTRÔNCIO E COBALTO ($\text{Sr}_2\text{CoNbO}_6$) E SUA APLICAÇÃO COMO ANTENA RESSOADORA DIELÉTRICA.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AZÁROFF, L. V. **Elements of X-ray Crystallography**. New York: [s.n.], 1968.
- BALANIS, C. A. **Antenna Theory**. 2ª. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, Inc., 1997.
- C. PASCOAL, R. M. V. C. P. Determinação de fase vítrea em bauxitas refratárias. **Cerâmica**, v. 48, n. 306, p. 61-69, 2002.
- CHEN, L. F.; ONG, C. K.; NEO, C. P.; VARADAN, V. V.; VARADAN, V. K. **Microwaves Electronics: Measurements and materials characterisation**. [S.l.]: John Wiley & Sons Ltd, 2004.
- CHUNG, C. Y. . C. Y. H. . C. Y. S. . C. G. J. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 385, p. 9298, 2004.
- COSTA, R. C. S. **Estudo Experimental e Numérico de Uma Antena Ressonadora Dielétrica Baseada em $\text{CaTi}_{1-x}(\text{Nb}_{2/3}\text{Li}_{1/3})_x\text{O}_{3-\delta}$ (CNLTO) e $\text{CaTi}_{1-x}(\text{Nb}_{1/2}\text{Ln}_{1/2})_x\text{O}_3$ (Ln = Bi (CNBTO) e Fe (CNFTO)) para Aplicações em Bluetooth**. UFC. Fortaleza, p. 116. 2007. (Dissertação de Mestrado).
- CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction**. EUA: Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1978.
- FERNANDES, T. S. M. **Estudo da Estabilidade Térmica da Liga $\text{Ca}(\text{Nb}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3:\text{B}_2\text{O}_3$ para Uso em Antena Ressonadora Dielétrica (DRA)**. Universidade Federal do Ceará. Fortaleza. 2012. (Dissertação de Mestrado).
- HAKKI, B. W. . C. P. D. . **IRE Transactions on Microwave Theory and Techniques**, v. MTT-8, p. 402, 1960.
- HIPPEL, A. R. V. **Dielectric materials and applications**. 4ª. ed. Cambridge: M.I.T Press, 1966.
- JONSCHER, A. K. **Dielectric relaxation in solids**. Londres: Chelsea Dielectric Press, 1983.

- KAJFEZ, D.; GUILLON, P. **Dielectric Resonators**. Washington: Artech House, Inc., 1986.
- KITTEL, C. **Introduction to solid state physics**. 5^a. ed. New York: John Wiley & Sons, 1976.
- LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão concisa**. Rio de Janeiro: Edgard Blucher, 2003.
- LEUNG, K.-W.; LUK, K. W. **Dielectric Resonator Antennas**. Baldock, Inglaterra: Research Studies Press, Ltd., 2003.
- MACDONALD, J. R. **Impedance Spectroscopy, Theory Experiment and Applications**. 2^a. ed. [S.l.]: [s.n.], 2005.
- MOULSON, A. J.; J., M. H. **ELECTROCERAMICS - MATERIALS, PROPERTIES, APPLICATIONS**. 2^a. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons Ltd, 2003.
- N.S. GONÇALVES, J.A. CARVALHO , Z.M. LIMA , J.M. SASAKI. Size-strain study of NiO nanoparticles by X-ray powder diffraction line broadening. **Materials Letters**, v. 72, p. 36-38, 2012.
- PETOSA, A. **Dielectric Resonator Antenna Handbook**. Norwood: Artech House, Inc., 2007.
- POZAR, D. M. **Microwave Engineering**. 2. ed. United States of America: John Wiley & Sons, Inc., 1998.
- SASAKI, S. . P. C. T. . B. J. D. **Acta. Cryst**, v. 43, p. 1668-1674, 1987.
- SEBASTIAN, M. T. **Dielectric Materials for Wireless Communication**. Londres: Elsevier Ltd., 2008.
- SILVA, M. A. S. D. **ESTUDO DE ESTABILIDADE TÉRMICA DA FREQUÊNCIA RESSONANTE DE MICRO-ONDAS (τf) DE MATERIAIS DIELÉTRICOS E SÍNTESE DE CERÂMICAS COM τf PRÓXIMO DE ZERO**. Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, p. 180. 2012.

- SILVA, M. A. S.; FERNANDES, T. S. M.; SOMBRA, A. S. B. An alternative Method for the measurement of the microwave temperature coefficient of resonant frequency (τ_f). **Journal of Applied Physics**, 112, 2012. 074106.
- W. D. CALLISTER JR. **CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS - UMA INTRODUÇÃO**. 8ª. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.
- WILLIAM E. COURTNEY. Analysis and Evaluation of a method of measuring the complex permittivity and permeability of microwave insulators. **Transactions on Microwave Theory and Techniques**, v. MTT-18, n. 8, 1970.
- YOUNG, R. A. . L. A. C. . P.-S. C. O. **Rietveld Analysis of X-ray and Neutron Powder Diffraction Patterns – User’s Guide to Program DBWS9807a**. [S.l.]. 2000.