



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

MAIRTON CAVALCANTE ROMEU

**ESTUDO DOS EFEITOS DA ADIÇÃO DE TiO_2 E V_2O_5 NAS PROPRIEDADES
DIELÉTRICAS DA MATRIZ CERÂMICA $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ (NN00) E SUAS APLICAÇÕES
EM RESSADORES DIELÉTRICOS.**

FORTALEZA

2014

MAIRTON CAVALCANTE ROMEU

ESTUDO DOS EFEITOS DA ADIÇÃO DE TiO_2 E V_2O_5 NAS PROPRIEDADES
DIELÉTRICAS DA MATRIZ CERÂMICA $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ (NN00) E SUAS APLICAÇÕES EM
RESSOADORES DIELÉTRICOS.

Tese 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 Doutor em Engenharia de Teleinformática. Área de concentração: Eletromagnetismo Aplicado.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra

FORTALEZA

2014

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

-
- R672e Romeu, Mairton Cavalcante.
Estudo dos efeitos da adição de TiO₂ e V₂O₅ nas propriedades dielétricas da matriz cerâmica Na₂Nb₄O₁₁ (NN00) e suas aplicações em ressoadores dielétricos/ Mairton Cavalcante Romeu. – 2014.
182 f. : il. color. , enc. ; 30 cm.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Teleinformática, Fortaleza, 2014.
Área de concentração: Eletromagnetismo Aplicado.
Orientação: Prof. Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra.
1. Teleinformática. 2. Antenas – Propriedades dielétricas. 3. Material cerâmico. 4. Microondas. 5. Rádio – Transmissores e transmissão. I. Título.

MAIRTON CAVALCANTE ROMEU

ESTUDO DOS EFEITOS DA ADIÇÃO DE TIO₂ E V₂O₅ NAS PROPRIEDADES DIE-
LÉTRICAS DA MATRIZ CERÂMICA NA₂NB₄O₁₁ (NN00) E SUAS APLICAÇÕES
EM RESSOADORES DIELETRICOS

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

Aprovada em 06/02/2014.

BANCA EXAMINADORA


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


Prof. Dr. João Cesar Moura Mota (PPGETI/UFC)
Universidade Federal do Ceará - UFC


Prof. Dr. João Batista Rosa Silva
Universidade Federal do Ceará - UFC


Prof. Dr. Celso Pinto de Melo
Universidade Federal de Pernambuco - UFPE


Prof. Dr. Antonio Azevedo da Costa
Universidade Federal de Pernambuco - UFPE

Dedico este trabalho aos meus pais e
à minha irmã, pelo imenso apoio.

AGRADECIMENTOS

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

Ao Departamento de Engenharia de Teleinformática, que sob a coordenação do Prof. Dr. André Lima Ferrer de Almeida no Programa de Pós-Graduação, o qual me aceitou e permitiu o desenvolvimento deste trabalho.

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

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

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

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

"A ciência é, portanto, uma perversão de si mesma, a menos que tenha como fim último, melhorar a humanidade."

(Nikola Tesla)

RESUMO

Neste trabalho, foram investigadas as propriedades estruturais e dielétricas da fase monoclinica da cerâmica ferroelétrica $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ com adição de dióxido de titânio (TiO_2) e Pentóxido de vanádio (V_2O_5) nas proporções de 2, 5 e 10% em massa. Os pós $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ foram produzidos pelo método convencional de reação em estado sólido. Após a calcinação, as amostras foram prensadas na forma de pastilhas cilíndricas e, em seguida, sinterizadas. O estudo da estrutura e da composição das amostras foi feito através de difração de raios-X e Refinamento Rietveld e um estudo da morfologia foi realizado através de Microscopia Eletrônica de Varredura. As medidas de densidade foram obtidas através da picnometria. A caracterização dielétrica foi realizada na faixa de radiofrequências e de micro-ondas. Em ambos os casos, foram realizados um estudo das propriedades em relação à variação da temperatura para possível aplicação em dispositivos que atuam em Radiofrequência e Micro-ondas. O objetivo principal desse trabalho foi obter ressoadores dielétricos cerâmicos com permissividade dielétrica alta, baixas perdas dielétricas e estabilidade térmica, pois essas propriedades são necessárias para as aplicações em filtros e antenas dielétricas. Nas medidas realizadas em temperatura ambiente de 25°C obtivemos um alto valor da permissividade dielétrica ($\epsilon'_r = 129.29$) com o NN2V (2% de V_2O_5) e um valor da tangente de perda, relativamente baixo ($\tan\delta = 3.25 \times 10^{-2}$) em 1 MHz. Na temperatura de 400°C e numa frequência fixa de 1 MHz, foi obtido um alto valor da permissividade dielétrica com $\epsilon'_r = 358.23$ e um valor de perda dielétrica em torno de $3,49 \times 10^{-1}$ para amostra NN2Ti. A medida do coeficiente de temperatura da frequência de ressonância (τ_f) mostrou a possibilidade de atingir a estabilidade térmica ($\tau_f = 0$) com o aumento do nível de adição de V_2O_5 . Para a amostra NN00, obtivemos um $\tau_f = -3378,42 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$. Com a adição do V_2O_5 , este valor vai se aproximando do zero e atinge $\tau_f = -1348,618 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ para o NN10V. As medidas na faixa de micro-ondas foram obtidas utilizando-se o método Hakki-Coleman. Uma simulação numérica foi realizada com cada amostra, verificando-se a reciprocidade com os dados experimentais. Neste estudo obtivemos uma cerâmica NN10V, útil para a aplicação em dispositivos de antenas omnidirecionais de baixo ganho.

Palavras chaves: Eletrocerâmicas, Ressoadores dielétricos, Antenas, Radiofrequência, Micro-ondas.

ABSTRACT

In this study were investigated the structural and dielectric properties of the ferroelectric ceramic monoclinic phase $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ with the addition of titanium dioxide (TiO_2) and vanadium pentoxide (V_2O_5) in proportions of 2, 5 and 10% by weight . The $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ powders were produced by the conventional solid state reaction. After calcination, the samples were pressed into cylindrical pellets and then sintered. The study of the structure and composition of the samples was done by X- ray diffraction and refinement Rietveld and the morphology study was performed by Scanning Electron Microscopy . The density measurements were obtained by pycnometry. The dielectric characterization was performed in the range of frequencies radio and microwave . In both cases , a study was performed of the properties with temperature variation for possible application in devices that operate in Frequency Radio and Microwave . The main objective of this work was to obtain ceramic dielectric resonators with high dielectric permittivity, low dielectric loss and thermal stability, because these properties are required for applications in dielectric filters and antennas. In the measurements performed at room temperature of 25°C , was obtained a high value of the dielectric permittivity ($\epsilon'_r = 129.29$) with NN2V (2 % V_2O_5) and a value of loss tangent , relatively low ($\tan \delta = 3.25 \times 10^{-2}$) at 1 MHz. At the temperature of 400°C and a fixed frequency of 1 MHz was obtained a high value of the dielectric permittivity with $\epsilon'_r = 358.23$ and a value of dielectric loss around 3.49×10^{-1} for sample NN2Ti. The measurement of temperature coefficient of resonance frequency (τ_f) revealed the possibility of achieving the thermal stability ($\tau_f = 0$) with increasing level of addition of V_2O_5 . For NN00 sample, obtained a $\tau_f = -3378.42$ ppm / $^\circ\text{C}$. With the addition of V_2O_5 , this value gets closer to zero and reaches $\tau_f = -1348.618$ ppm / $^\circ\text{C}$ for NN10V. The measurements in the microwave range was obtained using the Hakki-Coleman method. A numerical simulation was performed with each sample, checking for reciprocity with the experimental data. In this study was obtained a ceramic NN10V, useful for application in low-gain omnidirectional antennas devices.

Keywords: Electroceramics, Dielectric Resonators, Antennas, Radio Frequency, Microwave.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Modelos ideais de óxidos do tipo perovskita com estrutura ABO_3	33
Figura 1.2 - Estrutura do $Na_2Nb_4O_{11}$	34
Figura 1.3 - Representação esquemática de um capacitor de placas paralelas.....	38
Figura 1.4 - Diagrama do circuito equivalente: célula capacitiva, corrente capacitiva (IC) e de perda (IR), tangente de perda para um dielétrico típico.....	40
Figura 1.5 - Variação de diferentes tipos de polarização com um tempo em função do campo elétrico.....	44
Figura 1.6 - Diagrama de Argand de $\epsilon_r \times \epsilon_r'$ para casos com único tempo de relaxação.....	45
Figura 1.7 - Semicírculo no plano de ϵ'' versus ϵ' ; em que $\epsilon_\infty / \epsilon_0 = 2$, $\epsilon_s / \epsilon_0 = 10$ e $\tau = 10^{-3}$ s associado ao modelo Cole-Cole.....	46
Figura 1.8 - Semicírculo no plano de ϵ'' versus ϵ' ; em que $\epsilon_\infty / \epsilon_0 = 2$, $\epsilon_s / \epsilon_0 = 10$ e $\tau = 10^{-3}$ s associado ao modelo Havriliak-Negami.....	47
Figura 1.9 - Várias formas geométricas para as DRA: cilíndrica, esférica, retangular, semiesférica e as de baixo perfil as circular e a triangular.....	49
Figura 1.10 - Resistências e Reatâncias na carta de Smith.....	51
Figura 1.11 – Principais modos de excitação e seus respectivos campos.....	57
Figura 1.12 - Excitação de uma DRA cilíndrica através de sonda.....	58
Figura 1.13 - Representação dos modos $TE_{01\delta}$ e $HE_{11\delta}$ onde as linhas contínuas representam campos elétricos e as linhas pontilhadas campos magnéticos.....	60
Figura 2.1 - Diagrama de fatores de uma voltagem U, defasada da corrente I por um ângulo ϕ	66

Figura 2.2 - Associação em série de um resistor R com um capacitor ideal C.....	66
Figura 2.3 - Diagrama fasorial de uma corrente I, defasada da voltagem U por um ângulo φ	67
Figura 2.4 – Associação em paralelo de um capacitor ideal C, independente da frequência, com um resistor R.....	68
Figura 2.5 - Diagrama de impedância para um circuito R-C série e sua correspondente inversão no plano complexo da admitância. Setas indicam a direção da frequência.....	69
Figura 2.6 - Diagrama de admitância para um circuito RC paralelo e sua correspondente inversão no plano complexo da impedância. Setas indicam a direção da frequência.....	69
Figura 2.7 - Diagrama de impedância complexa para uma combinação de dois circuitos R-C paralelo em série, mostrado no topo da figura, para o caso em que $1/R_1C_1 \gg 1/R_2C_2$, o qual produz uma clara separação entre os dois semicírculos.....	71
Figura 2.8 - Diagrama de impedância complexa com três semicírculos e seus respectivos tipos de polarização.....	72
Figura 2.9 - Difração de raios-x pelos planos de Bragg.....	75
Figura 2.10 - Representação esquemática de um Mev.....	78
Figura 2.11 - Representação do sistema de mediação que utiliza o método de Hakki e Coleman (1960).....	79
Figura 2.12 - (a) Configuração da antena sobre o plano terra; (b) Vista de perfil; (c) Detalhe ampliado do <i>gap</i> de ar.....	80
Figura 2.12 - Exemplo dos elementos finitos distribuídos na DRA e no plano de terra.....	81

Figura 2.13 - (a) Estação de moagem e suporte do moinho para os recipientes, (b) movimentos experimentados pelo recipiente durante a moagem mecânica.....	82
Figura 2.14 - Fluxograma do procedimento experimental.....	84
Figura 3.1 - Difratoograma: (a) amostra padrão e (b) pó calcinado de NN00.....	93
Figura 3.2 - Padrões de Difração do refinamento de Rietveld para o pó do Calcinado: (a) Observado (b) Calculado e (c) Diferença.....	94
Figura 3.3 - Difratoogramas das amostras de NN00 sintetizadas a 950°C e adicionadas com TiO ₂ : (a) Padrão de referência; (b) NN00; (c) NN2Ti; (d) NN5Ti; (e) NN10Ti.....	95
Figura 3.4 - Difratoogramas das amostras de NN00 sinterizadas a 950°C e adicionadas com V ₂ O ₃ : (a) Padrão de referência; (b) NN00; (c) NN2V; (d) NN5V; (e) NN10V.....	96
Figura 3.5 - Micrografia obtida por MEV da superfície da amostra (a) NN00 (b) NN2Ti; (c) NN5Ti e (d) NN10Ti.....	97
Figura 3.6 - Micrografias obtidas por MEV da superfície das amostras: (a) NN00 (b) NN2V; (c) NN5V e (d) NN10V.....	98
Figura 3.7 - Permissividade dielétrica (ϵ_r') em função da frequência em temperatura ambiente das amostras de NN00 e adicionadas.....	101
Figura 3.8 - Tangente de perdas ($\tan \delta$) em função da frequência em temperatura ambiente das amostras.....	102
Figura 3.9 - Condutividade AC em função da frequência em temperatura ambiente das amostras sintetizadas.....	103
Figura 3.10 - Gráfico comparativo de condutividade AC em função da frequência em temperatura ambiente de todas as amostras sintetizadas.....	104

Figura 3.11 - Parte real do Módulo em função da frequência em temperatura ambiente das amostras sinterizadas.....	105
Figura 3.12 - Parte imaginária do Módulo em função da frequência em temperatura ambiente das amostras sinterizadas.....	106
Figura 3.13 - Variação de Z'' vs. Z' em temperatura ambiente para as amostras: sinterizadas.....	106
Figura 3.14 - Variação da Permissividade dielétrica em função da frequência para as amostras (a) NN00, (b) NN2Ti, (c) NN5Ti e (d) NN10Ti.....	108
Figura 3.15 - Variação da Permissividade dielétrica em função da frequência para as amostras (a) NN00, (b) NN2V, (c) NN5V e (d) NN10V.....	109
Figura 3.16 - Variação da Permissividade dielétrica em função da temperatura para as amostras (a) NN00, (b) NN2Ti, (c) NN5Ti e (d) NN10Ti, sintetizadas a 950°C.....	110
Figura 3.17 - Variação da Permissividade dielétrica em função da temperatura para as amostras (a) NN00, (b) NN2V, (c) NN5V e (d) NN10V, sintetizadas a 950°C.....	111
Figura 3.18 - Variação da tangente de perdas dielétrica em função da frequência para as amostras (a) NN00, (b) NN2Ti, (c) NN5Ti e (d) NN10Ti, sintetizadas a 950°C.....	112
Figura 3.19 - Variação da tangente de perdas dielétrica em função da frequência para as amostras (a) NN00, (b) NN2V, (c) NN5V e (d) NN10V, sintetizadas a 950°C.....	113
Figura 3.20 - Variação da condutividade ac em função da frequência para as amostras (a) NN00, (b) NN2Ti, (c) NN5Ti e (d) NN10Ti, sintetizadas a 950°C.....	116
Figura 3.21 - Variação da condutividade ac em função da frequência para as amostras (a) NN00, (b) NN2V, (c) NN5V e (d) NN10V, sintetizadas a 950°C.....	117

Figura 3.22 - Variação da impedância real em função da frequência para as amostras (a) NN00, (b) NN2Ti, (c) NN5Ti e (d) NN10Ti, sinterizadas a 950°C.....	118
Figura 3.23 - Variação da impedância real em função da frequência para as amostras (a) NN00, (b) NN2V, (c) NN5V e (d) NN10V, sinterizadas a 950°C.....	119
Figura 3.24 - Variação da impedância imaginária em função da frequência para as amostras ((a) NN00, (b) NN2Ti, (c) NN5Ti e (d) NN10Ti, sinterizadas a 950°C.....	120
Figura 3.25 - Variação da impedância imaginária em função da frequência para as amostras (a) NN00, (b) NN2V, (c) NN5V e (d) NN10V.....	121
Figura 3.26 - Variação de Z'' vs. Z' em diferentes temperaturas para as amostras: (a) NN00, (b) NN2Ti, (c) NN5Ti e (d) NN10Ti, sinterizadas a 950°C.....	123
Figura 3.27 - Variação de Z'' vs. Z' em diferentes temperaturas para as amostras: (a) NN00, (b) NN2V, (c) NN5V e (d) NN10V, sinterizadas a 950°C.....	124
Figura 3.28 - Variação do módulo dielétrico real em função da frequência para as amostras (a) NN00, (b) NN2Ti, (c) NN5Ti e (d) NN10Ti.....	126
Figura 3.29 - Variação do módulo dielétrico real em função da frequência para as amostras (a) NN00, (b) NN2V, (c) NN5V e (d) NN10V.....	127
Figura 3.30 - Variação do módulo dielétrico imaginário em função da frequência para as amostras (a) NN00, (b) NN2Ti, (c) NN5Ti e (d) NN10Ti.....	128
Figura 3.31 - Variação do módulo dielétrico imaginário em função da frequência para as amostras (a) NN00, (b) NN2V, (c) NN5V e (d) NN10V.....	130
Figura 3.32 - Energias de ativação para as amostras (a) NN00, (b) NN2Ti, (c) NN5Ti e (d) NN10Ti.....	131
Figura 3.33 - Energias de ativação para as amostras (a) NN00, (b) NN2V, (c) NN5V e (d) NN10V.....	132
Figura 3.34 - Variação da capacitância com a temperatura (TCC) para as NN00, NN2Ti, NN5Ti e NN10Ti.....	134

Figura 3.35 - Variação da capacitância com a temperatura (TCC) para as NN00, NN2V, NN5V e NN10V.....	135
Figura 3.36 - Relaxação da amostra NN00 usando o formalismo Cole-Cole.....	138
Figura 3.37 - Variação da Permissividade dielétrica em função da frequência para as amostras (a) NN00, (b) NN2V, (c) NN5V e (d) NN10V.....	139
Figura 3.38 - Relaxação da amostra NN00 usando o formalismo Cole-Cole.....	140
Figura 3.39 - Relaxação da amostra NN2Ti usando o formalismo Cole-Cole.....	141
Figura 3.40 - Relaxação da amostra NN2V usando o formalismo Cole-Cole.....	142
Figura 3.41- Relaxação da amostra NN00 usando o formalismo Cole-Cole.....	143
Figura 3.42- Relaxação da amostra NN2Ti usando o formalismo Cole-Cole.....	144
Figura 3.43- Relaxação da amostra NN2V usando o formalismo Cole-Cole.....	145
Figura 3.44- Relaxação da amostra NN00 usando o formalismo Cole-Cole.....	146
Figura3.45- Relaxação da amostra NN2Tiusando o formalismo Cole-Cole.....	147
Figura 3.46- Relaxação da amostra NN2V usando o formalismo Cole-Cole.....	148
Figura 3.47- τ_f das amostras NN00, NN2Ti, NN5Ti e NN10Ti.....	152
Figura 3.48 - τ_f das amostras NN00, NN2V, NN5V e NN10V.....	152
Figura 3.49 - Perda de retorno simulada e experimental do NN00, NN2Ti, NN5Ti e NN10Ti.....	155

Figura 3.50- Perda de retorno simulada e experimental do NN00, NN2V, NN5V e NN10V.....	156
Figura 3.51- Impedância real experimental e simulada dos ressoadores dielétricos NN00, NN2Ti, NN5Ti, NN10Ti.....	159
Figura 3.52 - Impedância real experimental e simulada dos ressoadores dielétricos NN00, NN2V, NN5V, NN10V.....	160
Figura 3.53 - Impedância imaginária experimental e simulada dos ressoadores dielétricos NN00, NN2Ti, NN5Ti, NN10Ti.....	161
Figura 3.54 - Impedância imaginária experimental e simulada dos ressoadores dielétricos NN00, NN2V, NN5V, NN10V.....	162
Figura 3.55 - Cartas de Smith das amostras NN00, NN2Ti, NN5Ti e NN10Ti com impedância de entrada com dados experimentais e simulados.....	164
Figura 3.56 - Cartas de Smith das amostras NN00, NN2V, NN5V e NN10V com impedância de entrada. Dados experimentais e simulados.....	165
Figura 3.57- Ganho total da DRA monopólio (NN00, NN2Ti, NN5Ti e NN10Ti.....)	167
Figura 3.58- Ganho total da DRA monopólio (NN00, NN2V, NN5V e NN10V.....)	168

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - A sequência usada no processo de refinamento.....	87
Tabela 2.2 - Identificação da série cerâmica NN produzida.....	88
Tabela 3.1 - Parâmetros de rede do refinamento da amostra em pó do NN (fase monoclinica) calcinado a 850 °C.....	94
Tabela 3.2 - Mostra os sítios, as posições atômicas (x, y, z) e fator de ocupação (S0) dos átomos do NN calcinado.....	95
Tabela 3.3 - Densidade experimental, teórica e densificação (%) das amostras.....	100
Tabela 3.4 - Permissividade dielétrica (ϵ'_{r}) e tangente de perdas dielétrica ($\tan \delta$) em rádio frequência para as amostras sinterizadas.....	103
Tabela 3.5 - Valores de ϵ'_{r} e $\tan \delta$ para amostras sinterizadas adicionadas com TiO ₂ em função da temperatura em 1MHz.....	115
Tabela 3.6 - Valores de ϵ'_{r} e $\tan \delta$ para amostras sinterizadas adicionadas com V ₂ O ₅ em função da temperatura em 1MHz.....	116
Tabela 3.7 - Valores de Z' e σ_{DC} em função da temperatura em 1Hz para as amostras pura e adicionadas com TiO ₂	126
Tabela 3.8 - Valores de Z' e σ_{DC} em função da temperatura em 1Hz para as amostras pura e adicionadas com V ₂ O ₅	126
Tabela 3.9 - Energias de ativação para as amostras NN00, NN2Ti, NN5Ti e NN10Ti, NN2V, NN5V e NN10V.....	134

Tabela 3.10 - Valores de TCC para as amostras NN00, NN2Ti, NN5Ti e NN10Ti.....	137
Tabela 3.11 - Valores de TCC para as amostras NN00, NN2V, NN5V e NN10V.....	137
Tabela 3.12 - os valores aproximados do coeficientes α , β , τ	138
Tabela 3.13 - Relaxação dielétrica das amostras em temperaturas superiores a ambiente.....	150
Tabela 3.14 - Valores das medidas em micro-ondas.....	151
Tabela 3.15 - Valores de τ_f obtidos para as amostras.....	154
Tabela 3.16 - Parâmetros utilizados na simulação com o HFSS	158
Tabela 3.17 - Dados experimentais e simulados da perda de retorno (em dB).....	158
Tabela 3.18 - Frequência de ressonância (f_r), Largura de Banda (BW) em -10dB com valores experimentais (exp.) e simulados (Num.) das DRA estudadas.....	159
Tabela 3.19 - Características da linha de transmissão para os pontos observados na carta de Smith das amostras estudadas.....	164
Tabela 3.20 - Ganho, diretividade, potência de entrada e radiada, eficiência de radiação das amostras ($\theta=0^\circ$)	167

LISTA DE SÍMBOLOS

h	Altura do Ressorador
A	Área de um capacitor de placas planas paralelas
E	Campo elétrico aplicado
Q	Carga elétrica
τ_f	Coefficiente de temperatura da frequência de ressonância
λ	Comprimento de onda
σ_{ac}	Condutividade AC
σ_{dc}	Condutividade DC
k	Constante de Boltzmann
τ	Constante de tempo
I	Corrente elétrica
D	Densidade de fluxo elétrico
D_0	Densidade de fluxo elétrico, no vácuo
J'_n	Derivada de ordem n da função de Bessel de primeira ordem
h	Distância entre as placas de um capacitor
E_A	Energia de ativação
Q	Fator de qualidade
ω	Frequência angular
f_0	Frequência de ressonância
f_{npm}	Frequência de Ressonância do modo npm
J_n	Função de Bessel de ordem n de primeira ordem
M	Função <i>modulus</i>
M''	Função <i>modulus</i> (parte imaginária)
M'	Função <i>modulus</i> (parte real)
Y	Imitância
Y''	Imitância (parte imaginária)
Y'	Imitância (parte real)
Z	Impedância

Z''	Impedância (parte imaginária)
Z'	Impedância (parte real)
L	Indutância
Δf_0	Largura de banda
S_{11}	Perda de Retorno
ϵ_0	Permissividade elétrica absoluta
ϵ_r	Permissividade elétrica relativa
ϵ_r''	Permissividade elétrica relativa (parte imaginária)
ϵ_r'	Permissividade elétrica relativa (parte real)
P	Potência Dissipada
$\psi_{TE_{n\,p\,m}}$	Potencial elétrico do campo do ressoador
$\psi_{TM_{n\,p\,m}}$	Potencial magnético do campo do ressoador
a	Raio do Ressorador
R	Resistência elétrica
ρ	Resistividade
$\tan \delta$	Tangente de perda dielétrica
T	Temperatura
U	Tensão elétrica
c	Velocidade da luz
\mathbf{P}	Vetor polarização elétrica
Δv	Volume do capacitor
V	Volume do capacitor
s	VSWR na entrada da DRA

LISTA DE SIGLAS

AC	Corrente alternada (<i>alternate current</i>).
BW	Largura de Banda (<i>Bandwidth</i>).
DC	Corrente contínua (<i>direct current</i>).
DR	Ressorador Dielétrico (<i>Dielectric Resonator</i>).
DRA	Antena Ressoradora Dielétrica (<i>Dielectric Resonator Antenna</i>).
HEM	Modo Elétrico Híbrido.
ICDD	<i>International Center for Diffraction Data</i> .
ICSD	<i>Inorganic crystal structure database</i> .
IEEE	Instituto de Engenheiros Eletricistas e Eletrônicos.
LOCEM	Laboratório de Telecomunicações e Ciência e Engenharia de Materiais.
LTCC	<i>Low Temperature Co-fired Ceramic</i> .
MEMS	<i>Micro-Electro-Mechanical Systems</i> .
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura.
MW	Microondas.
PVA	Álcool Polivinílico.
RD	Ressorador Dielétrico (<i>Dielectric Resonator</i>).
RF	Rádio-Frequência.
Rwp	Erro residual ponderado (<i>weighted residual error</i>).
S	Fator de qualidade do ajuste.
TE	Modo transversal elétrico.
TM	Modo transversal magnético.
VSWR	<i>Voltage standing wave ratio</i> .
TG	Termogravimetria
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura ou Differential scanning calorimetry

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	26
MOTIVAÇÃO.....	27
OBJETIVOS.....	27
ORGANIZAÇÃO DA TESE.....	28
1 MATERIAIS DIELÉTRICOS E ELETROCERÂMICAS.....	29
1.1 Cerâmicas.....	29
1.2 Eletrocerâmicas.....	31
1.3 Perovskitas.....	32
1.4 Cerâmica Dissódico Tetraníóbio Hendecaóxido (Na₂Nb₄O₁₁).....	33
1.5 Propriedades Eletromagnéticas dos Materiais.....	35
1.6 Materiais Dielétricos.....	36
1.7 Capacitores e Capacitância.....	37
1.7.1 Tangente de Perda Dielétrica (tanδ) e Condutividade.....	40
1.7.2 Coeficiente de Temperatura da Capacitância (TCC).....	41
1.8 Relaxação Dielétrica.....	41
1.8.1 Modelo de Debye.....	44
1.8.2 Modelos Não Debye.....	46

1.8.2.1 Equação de Cole-Cole.....	46
1.8.2.2 Equação empírica de Havriliak-Negami.....	47
1.9 Módulo Elétrico (M^*).....	48
1.10 Antenas e Ressonador Dielétrico.....	48
1.11 Carta de Smith e Coeficiente de Reflexão.....	50
1.12 Parâmetros Fundamentais das antenas.....	53
1.12.1 Diretividade (D).....	53
1.12.3 Eficiência de radiação (e_{cd}).....	54
1.13 Análises da DRA cilíndrica.....	55
1.13.1 Formas de Excitação da DRAs Cilíndrica.....	56
1.13.2 Função de onda em DRA Cilíndrica.....	60
2 METODOLOGIA E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	62
2.1. Espectroscopia de Impedância.....	62
2.1.1 Grandezas Analisadas nas Medidas de Espectroscopia de Impedância.....	62
2.1.2 Circuitos Equivalentes.....	64
2.2 Picnometria.....	71
2.3 Difratomia de Raios-X e Refinamento Rietveld.....	73
2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	76
2.5 O método Hakki-Coleman.....	78
2.6 Simulação numérica.....	79
2.7. Preparação do NN.....	80
2.8 Caracterização estrutural do NN.....	82

2.8.1 Difração de Raios-X.....	82
2.8.2 Identificação estrutural e refinamento.....	82
2.9 Fabricação de amostras cerâmicas de NN com adições.....	85
2.10. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	86
2.11 Medidas em rádio frequência.....	87
2.11.1 Em temperatura ambiente.....	87
2.11.2 Com variação de temperatura.....	88
2.12 Medidas em Microondas.....	89
2.12.1 Coeficiente de temperatura da frequência de ressonância(τ_f).....	90
3 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	91
3.1 Caracterizações estruturais das amostras.....	91
3.1.1 Difração de Raio-X e Refinamento do pó calcinado.....	92
3.1.2 Raio-X das amostras com adição.....	94
3.2 Microestrutura.....	96
3.3 Picnometria.....	98
3.4 Análise dielétrica em radiofrequência.....	99
3.4.1 Radiofrequência à temperatura ambiente.....	100
3.4.2 RF com variação de temperatura.....	107
3.5 Relaxação dielétrica.....	136
3.5.1 Amostra em temperatura ambiente.....	136
3.5.2 Amostra em temperaturas superiores a ambiente.....	140
3.5.3 Análise Dielétrica em Micro-ondas.....	150
3.5.4 Coeficiente de temperatura da frequência de ressonância (τ_f).....	151

3.5.5 Simulação das amostras usando o HFSS.....	153
CONCLUSÃO.....	169
PERSPECTIVAS FUTURAS.....	171
REFERÊNCIAS.....	173

INTRODUÇÃO

A pesquisa da ferroeletricidade se iniciou com descoberta desta propriedade no sal de Rochelle em 1921 (HAERTLING,1999). Posteriormente a esta descoberta, foi verificado que outros óxidos inorgânicos de diferentes famílias estruturais (Perovskite, pirocloro, Spinel, etc) apresentavam esta mesma propriedade (HAERTLING,1999) a qual se mostrou muito interessante para aplicações em dispositivos eletrônicos. Desse modo, as cerâmicas ferroelétricas oriundas destes óxidos foram intensamente pesquisadas, pois apresentavam uma boa opção à indústria eletrônica que precisa de produtos de alto fator de qualidade, de dispositivos de comutação rápida, circuitos que operem em alta frequência dentre outras características compatíveis com as propriedades das eletrocerâmicas.

Paralelamente ao desenvolvimento do estudo de eletrocerâmicas, outra pesquisa se desenvolvia, a pesquisa sobre materiais que atuavam como ressoadores dielétricos. Durante muito tempo os Ressonadores Dielétricos (DRs) foram utilizados em circuitos de micro-ondas, como oscilador e filtro, para aplicações tradicionais de armazenamento de energia (LUK; LEUNG, 2003). Em 1983, com a publicação do artigo sobre Antena Ressonadora Dielétrica (DRA) Cilíndrica proposto por Long et al (LONG; MCALLISTER; SHEN, 1983) se iniciou com o uso dos DR como antenas.

Nesse contexto juntamente com desenvolvimento exponencial que os sistemas de telecomunicações estão passando em virtude do aumento da demanda, por parte da sociedade e por novas tecnologias, motiva a pesquisa por novos materiais que atendam uma demanda tão intensa por dispositivos eletrônicos de alta velocidade e circuitos de alta frequência. Portanto, a caracterização das propriedades de novos materiais cerâmicos tornaram-se essenciais para o avanço nos processos de fabricação destes dispositivos, especialmente, os que operam na faixa de Rádio Frequência (RF) e Microondas (MW) (SEBASTIAN, 2008).

MOTIVAÇÃO

A comunicação sem fio vem passando por inúmeras transformações nas últimas décadas. Essas Transformações geram a necessidade do desenvolvimento de novos materiais que permitam as aplicações em dispositivos que operem na região de micro-ondas, como por exemplo: filtros, osciladores, transmissores e receptores com alto desempenho (LUK; LEUNG, 2003).

Outra característica muito requisitada por essa indústria é capacidade de miniaturização desses componentes que apresentem baixas perdas e boa estabilidade térmica (PETOSA, 2007; COSTA, 2007). Os materiais eletrocerâmicos se enquadram nesses requisitos para aplicação em dispositivos eletrônicos e de telecomunicação (SEBASTIAN, 2008).

Neste contexto, o Laboratório de Telecomunicações e Ciência e Engenharia de Materiais (LOCEM) da Universidade Federal do Ceará, desenvolvem importante trabalho na área de pesquisa e produção de novos materiais que atendam as demandadas anteriormente citadas. O presente material analisado nesta tese, $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ é uma eletrocerâmica, cujo estudo das propriedades estruturais e dielétricas tanto da amostra pura como a adicionada com Pentóxido de vanádio (V_2O_5) e do óxido de Titânio (TiO_2), feito para verificar uma possível aplicação dessa matriz de cerâmicas em dispositivos eletrônicos, tais como capacitores ou antenas ressoadoras dielétricas.

OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é estudar e desenvolver um material que possa ser utilizado em aplicações de rádio frequência e como uma antena ressoadora dielétrica (DRA) para aplicações de comunicação sem fio.

Decidiu-se realizar um trabalho para verificar as possíveis modificações que ocorreriam no Dissódico Tetraníobio Hendecaóxido ($\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$), através da adição do Pentóxido de vanádio (V_2O_5) e do óxido de Titânio (TiO_2) como fundentes. Com o uso destes dois fundentes é esperado que haja um aumento da densidade relativa e que as propriedades dielétricas do $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ sejam melhoradas.

As etapas de desenvolvimento desta tese são divididas em objetivos específicos, os quais podem ser vistos a seguir:

- Sintetizar matrizes eletrocerâmicas para aplicações em ressoadores dielétricos que operem na região de microondas.
- Sintetizar as cerâmicas $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$, a partir de reagentes ativados por moagem mecânica;
- Caracterizar estruturalmente a fase por difração de raios-x ;
- Realizar a caracterização elétrica (ϵ' , $\text{Tg}\delta$ e τ_f) das cerâmicas, puras e adicionadas;
- Adicionar fundentes (TiO_2 e V_2O_5) para verificar o seu efeito nas propriedades elétricas, dielétricas e densidade;
- Verificar o uso do $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ e suas adições como antenas ressoadoras dielétricas.

ORGANIZAÇÃO DA TESE

Nessa tese será analisada uma matriz eletrocerâmica pertencente a uma família de materiais ferroelétricos, denominada de $\text{Me}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ (JAHNBERG, 1970; MASÓ, WEST, 2010; MASÓ et al, 2011). Essa matriz foi estudada com intuito de se produzir ressoadores dielétrico que possam atuar como antenas. Para atingir esse objetivo foram realizados diversos processos de caracterizações, simulações numéricas que serão abordados nos capítulos desse trabalho do seguinte modo: no primeiro capítulo, será abordada a fundamentação teórica que tratará conceitos, modelos relacionados com materiais dielétricos, eletrocerâmicas, antenas, focando-se nas antenas ressoadoras dielétricas. No segundo capítulo, serão discutidos a metodologia e os procedimentos experimentais utilizados na caracterização, explicando a fundamentação física de cada método e seu papel nessa pesquisa. No Terceiro capítulo, serão analisados os resultados obtidos. Finalizando a tese, serão apresentadas as conclusões referentes a esse trabalho; após essa discussão, serão mencionadas as perspectivas futuras dessa pesquisa, suas referências bibliográficas e sua produção científica.

1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

1.1 Cerâmicas

As cerâmicas são compostos sólidos não metálicos, inorgânicos, processados frequentemente a altas temperaturas (BARSOUM, 2003). O nome cerâmico deriva do termo em Grego *keramos* que significa objeto ou mercadoria queimada, feita com argila ou barro (CALLISTER, 2010). A composição química das cerâmicas é dada ao menos por dois elementos tais, que um deles é um não-metal e o outro podendo ser um metal ou, ainda, um não-metal (BARSOUM, 2003).

As ligações iônicas conferem às cerâmicas uma alta estabilidade em várias propriedades físicas. Possuem uma temperatura de fusão, em média, superior a dos metais e materiais orgânicos. De maneira geral, não apresentam uma elevada dureza e inércia química. São, em geral, isolantes como os materiais orgânicos. Em temperaturas elevadas apresentam condutividade elétrica, mas de forma muito menos intensa que os metais. Essa característica está associada à ausência de elétrons livres. Característica que também contribui para sua baixa condutividade térmica. Além disso, a maior parte dos materiais cerâmicos, considerando seções delgadas, é transparente. Quando submetidas à pressão e impacto, diferentemente dos metais, mostram-se quebradiças pois apresentam baixíssima elasticidade. Portanto, não são adequados para processos que envolvam deformação plástica, visto que esses processos envolvem absorção de energia, produzindo assim fraturas nas cerâmicas, devido à extensiva dissipação de energia (VAN VLACK, 1988).

As estruturas cristalinas dos materiais cerâmicos, comparada às dos metais, são relativamente complexas. Esta complexidade juntamente com a maior intensidade das ligações atômicas, torna as reações lentas. Nas velocidades normais de resfriamento, o vidro, por exemplo, não tem tempo de se rearranjar numa estrutura cristalina complexa. Conseqüentemente, à temperatura ambiente, ele permanece como um líquido super-resfriado por longo tempo (VAN VLACK, 1988).

Podemos expressar o coeficiente de expansão térmica como uma mudança no volume por unidade de volume de material para cada grau de temperatura. Esta característica se apresenta diretamente ligada à estrutura cristalina, à resistência e à densidade.

Conseqüentemente, mudanças no volume de expansão térmica com a temperatura alteram intimamente a capacidade do calor específico (BUCHANAM,1991).

Os módulos de ruptura ou resistência medem a habilidade do material cerâmico em suportar estresse térmico e mecânico, aos quais serão submetidos durante o uso. E também está relacionado à estrutura e composição do material, mas os fatores microestruturais, como poros, segunda fase, rachaduras, falhas, tamanho de grão e estresse superficial, são dominantes.

Para cerâmicas isolantes, possíveis efeitos destrutivos são controlados durante o aquecimento pela difusividade térmica, coeficiente de expansão, módulos elásticos e resistência à tensão do material (BUCHANAM,1991).

Todos os isolantes perderão suas propriedades de isolamento, quando submetidos a um campo elétrico que exceda certo valor crítico. A resistência dielétrica, todavia, pode ser definida como o gradiente do potencial máximo ao qual o material pode ser submetido sem a saturação do isolamento.

Os materiais cerâmicos com relação a sua aplicação podem ser classificados como: cerâmicas tradicionais, vidros, cerâmicas avançadas, abrasivos e cimentos (CALLISTER, 2010). No presente trabalho, será abordada uma matriz cerâmica que se enquadra como cerâmicas avançadas, mas precisamente as eletrocerâmicas. Esses materiais também denominados de cerâmicas de alto desempenho (MOULSON; HERBERT, 2003) podem ser formados por nitretos, óxidos e carbetos de alumínio, sílica, titânio e zircônio (BUCHANAM,1991).

As cerâmicas avançadas incluem novos materiais tais como uma série de materiais para laser, cerâmica para memórias dinâmicas de acesso aleatório (DRAMs) entre outros, muitas vezes produzidos em pequenas quantidades e com elevados preços. Além disso, elas podem apresentar propriedades elétricas, ópticas, e/ou magnéticas e propriedades mecânicas superiores como resistência à corrosão/oxidação (CALLISTER, 2010; CARTER. 2007).

As propriedades que são desejadas em uma cerâmica avançada são dependentes da sua composição química e de sua microestrutura. Esta relação entre as propriedades da cerâmica e sua estrutura é o ponto chave para diversos estudos na área de engenharia (CARTER. 2007; REED, 1995).

1.2 Eletrocerâmicas

O termo “eletrocerâmica” é utilizado para descrever os materiais cerâmicos que possuem propriedades elétricas, magnéticas, ou óticas específicas, podendo atuar como isoladores, materiais ferroelétricos, cerâmicas altamente condutoras, eletrodos, sensores e atuadores (MOULSON; HERBERT, 2003). Os materiais eletro cerâmicos de aplicação tecnológica incluem ferritas, substratos eletrônicos para capacitores de multicamadas, transdutores piezelétricos e uma variedade de termistores (MOULSON;HERBERT, 2003).

O uso de cerâmica como dielétrico para capacitores é dificultado pela pouca maleabilidade dela, ou seja, é relativamente difícil prepará-la com placas finas. Nos casos os quais isso é possível, são extremamente frágeis. No entanto, a mica (um monocristal mineral silicato) tem sido amplamente utilizada em capacitores e pode ser conseguida em placas bastante estáveis. Porém, a baixa constante dielétrica desse material ($k < 10$) tem limitado a sua utilização, mas a introdução de titânio ($k \approx 100$) em 1930 levou ao desenvolvimento de capacitores com valores na faixa de 1000 pF em tamanhos convenientes, mas com um elevado coeficiente de temperatura negativo. Permissividades relativas próximas a 30, com baixos coeficientes de temperatura, foram obtidas a partir de composições de titanatos e zirconatos (MOULSON; HERBERT, 2003).

A situação foi alterada no final da década de 1940 com o surgimento de cerâmicas com altas constantes dielétricas, baseadas em titanato bário ($k \approx 2000-10000$). Para uma vasta gama de aplicações, pequenas placas ou tubos, com espessura de 0,2 a 1,0 mm, possibilitaram úteis combinações de capacitância e tamanho. O desenvolvimento dos transistores e circuitos integrados levou a uma procura por alta capacitância e pequena dimensão, o que foi conseguido com estruturas monolíticas de multicamadas. Nesses tipos de estruturas, são feitos filmes finos de polímeros orgânicos preenchidos com cerâmica em pó. Padrões de tintas metálicas são depositados como desejados para formar eletrodos. Os filmes são empilhados e pressionados para formar blocos. Após a queima da matéria orgânica e sinterização, unidades robustas em multicamadas com dielétricos de espessura abaixo de 5 μm têm sido obtidas. Essas unidades cumprem a dupla função de acoplamento e desacoplamento entre circuitos integrados semicondutores. A estrutura monolítica de multicamada pode ser aplicada a qualquer cerâmica dielétrica e estruturas multicamadas, para uma variedade de aplicações, são objetos de desenvolvimento contínuo. Em especial, a chamada tecnologia LTCC, "*low temperature co-*

fired ceramic" é intensamente adotada para encapsulamento de dispositivos eletrônicos (MOULSON; HERBERT, 2003).

A partir dos anos 60, houve um grande crescimento na tecnologia envolvida nos sistemas de comunicação, o que gerou um demanda de materiais que operassem adequadamente em frequências bem definidas. Neste cenário, as eletrocerâmicas passaram a atender os setores da informática e das comunicações, sendo matéria-prima para: condensadores, condutores, memórias, atuadores, filtros de cores e displays entre outros (CALLISTER, 2010; MOULSON; HERBERT, 2003).

Com o recente aumento da demanda por dispositivos eletrônicos de alta velocidade e circuitos de alta frequência, a caracterização das propriedades de novos materiais cerâmicos tornou-se essenciais para o avanço nos processos de fabricação destes dispositivos, especialmente, em nosso caso, os que operam na faixa de Rádio Frequência (RF) e Micro-ondas (MW).

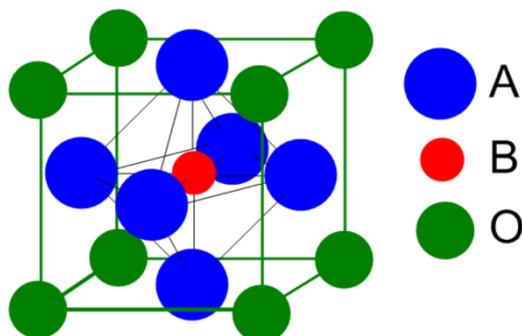
1.3. Perovskitas

As perovskitas são uma classe muito importante de eletrocerâmicas (KINGERY et al, 1976; MOULSON; HERBERT, 2003). O nome perovskita deriva do mineral perovskita, o titanato de cálcio (CaTiO_3). Esse minério foi primeiramente descrito em 1830 pelo geólogo Gustave Rose. Contudo, sua rede cristalina foi descrita como cúbica pelo Mineralogista Count Lev Aleksevich Von Perovski e em sua homenagem essa classe de cerâmicas foi nomeada (SANTOS, 2009).

As perovskitas podem ser apresentadas na forma simples, como por exemplo: CaTiO_3 , PbTiO_3 , que são generalizados pela fórmula ABO_3 , com o átomo A exibindo a carga +2 e o átomo B exibindo a carga +4, mas também se apresentam na forma complexa, onde dois cátions dividem o mesmo sítio e, neste caso, a inserção de cátions é feita no sítio onde está localizado o titânio (Ti^{4+}). Este sítio pode ser dividido estequiometricamente por dois outros cátions e formar uma perovskita com a seguinte característica: $\text{A}(\text{B}'_{1-x}\text{B}''_x)\text{O}_3$, onde B' pode ser ocupado por cátions com valência +2 ou +3) e B'', por cátions com valência +5 ou +6. A este tipo de composto é dada mais atenção por suas aplicações tecnológicas, assim como em

capacitores multicamadas, transdutores piezelétricos e ressoadores de micro-ondas. Em todos estes compostos, suas propriedades elétricas são influenciadas pelo grande grau de ordenamento dos cátions do sítio B no retículo (GUERRA, 2004).

Figura 1.1 - Modelos ideais de óxidos do tipo perovskita com estrutura ABO₃.



Fonte: COSTA, 2011.

1.4 Cerâmica Dissódico Tetraníobio Hendecaóxido (Na₂Nb₄O₁₁)

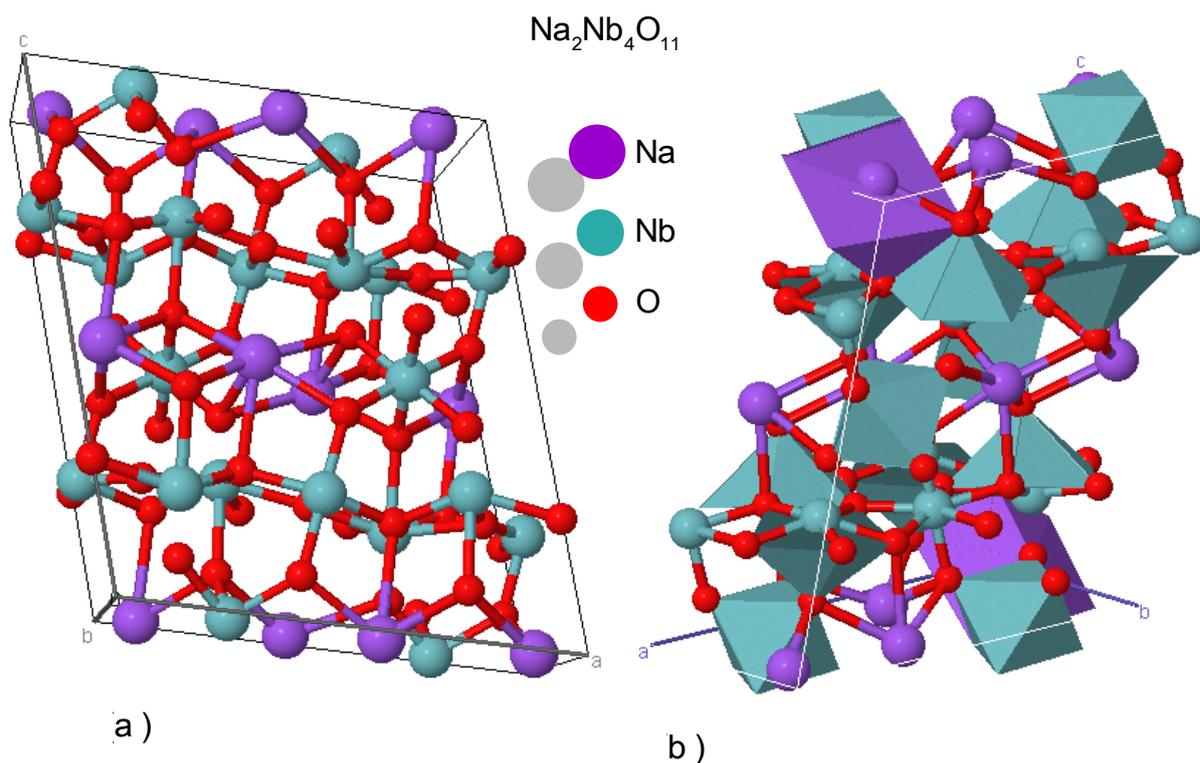
As cerâmicas a base de niobato de sódio (NaNbO₃) pertencentes à família ABO₃ (OLIVEIRA, 2012). Essas cerâmicas têm sido estudadas em aplicações, como materiais piezoelétricos e em capacitores cerâmicos (KIM; CHOI, 2006). A permissividade dielétrica do Dissódico Tetraníobio Hendecaóxido (Na₂Nb₄O₁₁) em micro-ondas foi determinada como $\epsilon_r' \sim 150$ a $T_C \approx 110^\circ\text{C}$ (MASÓ; WEST, 2010). A figura 2.2 apresenta a estrutura do Na₂Nb₄O₁₁.

O Na₂Nb₄O₁₁ pode ser descrita como o resultado de NaNbO₃ + Nb₂O₅ (JAHNBERG, 1970), sendo que existem em três estruturas polimórficas, uma monoclínica, uma hexagonal e outra ortorrômbica de grupo espacial C2/c, P63/mmc e Pbam, respectivamente (OLIVEIRA, 2012).

Por outro lado o niobato de sódio, NaNbO₃, apresenta diversos isomorfismos (SAKHNENKO *et al.*, 1999), sendo conhecido como o maior número de transformações polimórficas na família perovskita (MEGAW, 1974) e diversas polarizações (CHEN; FENG, 1988). Devido a isto, há uma variedade de possibilidades em que a amostra NaNbO₃ pode dar

origem, mesmo em quantidades menores, a várias estruturas instáveis, caracterizada pela mudança no tipo de estrutura, simetria e resposta elétrica, chegando a dificultar a interpretação dos resultados (OLIVEIRA, 2012).

Figura 1.2 - Estrutura do $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$.



Fonte: (MASÓ; WEST, 2010.)

1.5 Propriedades Eletromagnéticas dos Materiais

James Clerk Maxwell em 1873 apresentou ao mundo as suas famosas equações, as quais descrevem todos os fenômenos eletromagnéticos (MAXWELL, 1954).

As quatro equações de Maxwell na forma diferencial, são:

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}, \quad (1.1)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad (1.2)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0, \quad (1.3)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho. \quad (1.4)$$

Nestas equações os parâmetros \mathbf{E} , \mathbf{D} , \mathbf{H} , \mathbf{B} , \mathbf{J} e ρ são os vetores campo elétrico, densidade de fluxo elétrico ou deslocamento elétrico, campo magnético, densidade de fluxo magnético ou indução magnética, densidade de corrente elétrica e ρ a densidade de carga livre, respectivamente. Estas quatro equações (1.1 a 1.4) juntamente com a equação de força (equação 1.5) resumem toda a eletrodinâmica clássica (GRIFFITHS, 2011).

$$\mathbf{F} = q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}). \quad (1.5)$$

A relação de \mathbf{B} com o \mathbf{H} , \mathbf{D} com \mathbf{E} , e \mathbf{J} com \mathbf{E} , são dados por:

$$\mathbf{B} = \mu \mathbf{H}, \quad (1.6)$$

$$\mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{E}, \quad (1.7)$$

$$\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E}, \quad (1.8)$$

Onde μ , ε , e σ são respectivamente a permeabilidade, permissividade e a condutividade do material.

As propriedades físicas dos materiais estão associadas à estrutura atômica, a qual é representada pelos parâmetros: μ , ε e σ . A resposta do material a campos externos é determinada pelos parâmetros σ , ε e μ . Esses representam quando o campo eletromagnético é capaz de propagar dentro do material em determinada frequência. A natureza desses parâmetros é diretamente associada com o efeito de deformação da estrutura eletrônica dos átomos e ao movimento de portadores de carga causado por campos eletromagnéticos, os quais são principalmente devido à magnetização, polarização e condução elétrica (GRIFFITHS, 2011). Podemos definir os valores relativos de μ e ε de acordo com as equações 1.9 e 1.10:

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0}, \quad (1.9)$$

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}. \quad (1.10)$$

Os valores $\mu_0 = 1,257 \times 10^{-6} H \cdot m^{-1}$ e $\epsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12} F \cdot m^{-1}$ são, respectivamente, a permeabilidade e a permissividade do espaço livre e μ_r e ϵ_r são classificadas, respectivamente, permeabilidade relativa e permissividade relativa (ou constante dielétrica) (GRIFFITHS, 2011).

1.6 Materiais Dielétricos

As Eletrocerâmicas, abordadas em secções anteriores, são materiais dielétricos amplamente utilizados em circuitos de micro-ondas, osciladores, filtros (RD), antenas dielétricas, capacitores e outros dispositivos que constituem os equipamentos eletrônicos e de telecomunicação (SEBASTIAN, 2008.). Denominamos materiais dielétricos, os que pertencem à classe denominada de isolantes. Apesar de sua nomenclatura, esses materiais apresentam “respostas” quando são submetidos a campos eletromagnéticos constantes ou variados com tempo (SANTOS, 2009). Essas respostas se apresentam como um deslocamento das cargas elétricas em seu interior. Estas cargas 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, 2009).

Macroscopicamente o comportamento destes dipolos está associado ao modelo que os relacionam ao vetor polarização elétrica \mathbf{P} (GRIFFITHS, 2011). O momento de dipolo total \mathbf{p}_t , para um volume Δv , onde existam N_e dipolos elétricos por unidade de volume, é dado por:

$$\mathbf{p}_t = \sum_{i=1}^{N_e \Delta v} d\mathbf{p}_i. \quad (1.11)$$

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

$$\mathbf{P} = \lim_{\Delta v \rightarrow 0} \left[\frac{1}{\Delta v} \mathbf{p}_t \right] = \lim_{\Delta v \rightarrow 0} \left[\frac{1}{\Delta v} \sum_{i=1}^{N_e \Delta v} d\mathbf{p}_i \right]. \quad (1.12)$$

Nas seções seguintes, será mostrado como esse o comportamento da polarização elétrica está relacionado aos capacitores; a relaxação dielétrica e a espectroscopia de impedância.

1.7 Capacitores e Capacitância

Os capacitores são elementos fundamentais nos circuitos elétricos. Podem desempenhar uma série de funções nos circuitos elétricos, desde acoplamento e desacoplamento, filtragem, armazenamento de energia, supressão de transientes e separação AC-DC. (MOULSON; HERBERT, 2003).

O capacitor apresenta uma característica denominada de capacitância, a qual está relacionada sua geometria e o dielétrico utilizado. Para um capacitor plano de placas paralelas de área A e distância entre placas D sem material dielétrico entre as placas, ou seja, a vácuo observa-se que a capacitância é dada por:

$$C_0 = \varepsilon_0 \frac{A}{d}. \quad (1.13)$$

Se o espaço entre as placas é preenchido com um dielétrico de susceptibilidade χ_e , a capacitância é acrescida por um fator $1 + \chi_e$. Neste caso a permissividade ε do dielétrico é definida por:

$$\varepsilon = \varepsilon_0(1 + \chi_0), \quad (1.14)$$

onde:

$$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = 1 + \chi_0 = k, \quad (1.15)$$

Sendo que k é a permissividade relativa do dielétrico (ε_r), também denominada de constante dielétrica.

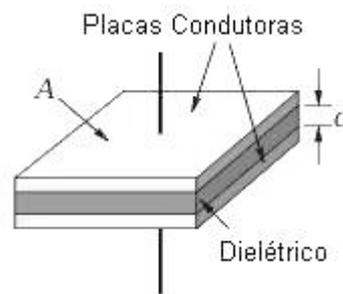
Desse modo, se um material dielétrico de permissividade ε for introduzido entre as placas do capacitor, vê-se que a capacitância se torna:

$$C = k\epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (1.16)$$

ou

$$C = C_0 \frac{\epsilon}{\epsilon_0} = C_0 k. \quad (1.17)$$

Figura 1.3 - Representação esquemática de um capacitor de placas paralelas.



Fonte: (DE FREITAS, 2012)

Uma importante propriedade dos capacitores é sua eficiência, que é definida pela seguinte equação:

$$\frac{C}{V} = K \frac{A}{d^2} \quad (1.18)$$

Este parâmetro é útil quando lidamos com capacitores cerâmicos multicamadas, pois um capacitor com alta eficiência volumétrica será um componente compacto, o que favorece a miniaturização de circuitos (MOULSON; HERBERT, 2003).

Outra característica importante do capacitor é a sua resistência DC, o qual é representado pela equação:

$$R_L = \rho \frac{d}{A}, \quad (1.19)$$

em que ρ é a resistividade do dielétrico. Um capacitor descarrega através de sua própria resistência interna, de acordo com a expressão:

$$Q(t) = Q_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right). \quad (1.20)$$

O termo $Q(t)$ representa a carga remanescente no tempo t , Q_0 é a carga original e $\tau = R_L C$ é a constante de tempo do capacitor. Esta constante de tempo irá depender somente do material dielétrico, pode-se observar a partir da equação:

$$R_L C = \frac{d}{A} \rho \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{d} = \epsilon_r \epsilon_0 \rho. \quad (1.21)$$

Perceba que o valor de τ dependerá diretamente da permissividade e da resistividade do dielétrico.

Em circuitos AC, pode-se representar a carga conforme mostrado na equação:

$$Q = C V_0 e^{i\omega t}. \quad (1.22)$$

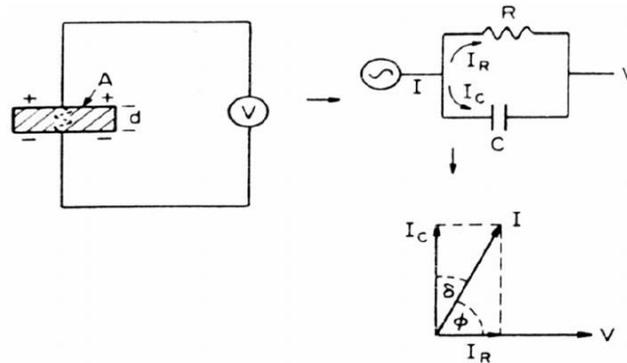
Logo a corrente é dada por:

$$I = \frac{dQ}{dt} = i\omega C V = i\omega C_0 \epsilon_0 \epsilon_r' V. \quad (1.23)$$

Sendo $\omega = 2\pi f$ (f = frequência) e I representa o fluxo de corrente na descarga do capacitor no tempo t .

Em um dielétrico real a corrente I possui componentes I_C e I_R , como está ilustrado na Figura 1.4. Desse modo, pode-se representar um capacitor com dielétrico real por um circuito composto de uma resistência em paralelo com um capacitor, onde o vetor I_C representa uma corrente capacitiva proporcional ao armazenamento de carga no capacitor. A corrente I_C está defasada de 90° em relação à voltagem e depende da frequência. Enquanto que a corrente I_R é uma corrente de condução em fase com a voltagem V . Essa corrente representa a energia dissipada no dielétrico.

Figura 1.4 - Diagrama do circuito equivalente: célula capacitiva, corrente capacitiva (I_C) e de perda (I_R), tangente de perda para um dielétrico típico.



Fonte: (FECHINE, 2008).

Sabe-se que a permissividade dielétrica do material é dada por:

$$\varepsilon = \varepsilon_0(\varepsilon_r' - i\varepsilon_r''). \quad (1.24)$$

Substituindo a equação 2.24 na 2.23 tem-se:

$$I = i\omega C_0 \varepsilon_0 I(\varepsilon_r' - i\varepsilon_r'')V = i\omega C_0 \varepsilon_0 \varepsilon_r' V + \omega C_0 \varepsilon_0 \varepsilon_r'' V = I_C + I_R. \quad (1.25)$$

1.7.1 Tangente de Perda Dielétrica ($\tan\delta$) e Condutividade

A tangente de perdas ($\tan\delta$) ou fator de dissipação representa a relação entre a energia dissipada e a energia acumulada no dielétrico, utilizando o resultado anterior, vê-se que:

$$D = \operatorname{tg} \delta_E = \frac{I_R}{I_C} = \frac{\omega C_0 \varepsilon_0 \varepsilon_r'' V}{\omega C_0 \varepsilon_0 \varepsilon_r' V} = \frac{\varepsilon_r''}{\varepsilon_r'}. \quad (1.26)$$

Do diagrama fasorial mostrado na Figura 1.5, pode-se definir o fator de potência do circuito, sendo esse representado por $\cos\phi$ (SCHMIDT, 1979). Quando o capacitor for ideal, ou seja, sem perdas $\phi = 90^\circ$. No caso real existem perdas, as quais são associadas ao ângulo δ . Logo, $90 - \phi = \delta$. Assim, quanto maior a perda, menor será o efeito capacitivo (FECHINE, 2008).

A condutividade elétrica ($\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$) em campo elétrico alternado é definida como o produto da frequência angular (ω) pelo fator de perda relativo (ϵ_r'')

$$\sigma = \omega \epsilon_r'' \quad (1.27)$$

A condutividade elétrica é somada a todos os efeitos dissipativos. Desse modo, pode ser representada como uma condutividade ôhmica produzida pela migração de portadores de carga (HIPPEL, 1995).

1.7.2 Coeficiente de Temperatura da Capacitância (TCC)

A capacitância de capacitor varia com temperatura, a grandeza relacionada com essa variação é denominada de coeficiente de variação da capacitância com a temperatura (TCC). Considerando expansão linear isotrópica, o TCC pode ser definido como:

$$TCC = TC\epsilon + \alpha_L \quad (1.28)$$

Sendo que $TC\epsilon$ é o coeficiente de temperatura da permissividade e α_L é o coeficiente de expansão linear. Desse modo, percebe-se que a capacitância pode mudar com a temperatura não somente por causa da alteração das dimensões do capacitor, mas também pelas mudanças dielétricas da permissividade (MOULSON; HERBERT, 2003).

1.8 Relaxação Dielétrica

Em materiais dielétricos, devido à inércia das cargas elétricas, a resposta do material não ocorre imediatamente (RODRIGUES, 2010). A aplicação de um campo elétrico alternado em materiais cerâmicos causa uma redistribuição da carga espacial que estava difusa do material. O tempo necessário para essa nova distribuição de carga, é tempo de relaxação (SALES, 2011). Esse processo é denominado de relaxação dielétrica.

Em materiais ferroelétricos esse processo está relacionado ao alinhamento dos dipolos elétricos, o qual, por sua vez, está relacionado à polarização. Quando uma voltagem alternada é aplicada a uma amostra, os dipolos não são mais capazes de acompanhar as oscilações do campo elétrico em certas frequências. A reversão de campo e a reorientação de dipolos que ficam fora de fase, originam uma dissipação de energia (OLIVEIRA, 2012).

Essa dissipação de energia está diretamente relacionada com as perdas dielétricas, que estão associados a processos ressonantes envolvidos ao deslocamento elástico de íons, elétrons e à reorientação do momento dipolar (perdas dipolares) ou os deslocando dos íons entre duas posições de equilíbrio (OLIVEIRA,2012).

Existem alguns mecanismos de polarização elétrica, seja nos moderados campos elétricos ou em materiais com condutividade muito baixa, levando à dispersão dielétrica e a dissipação de energia (KAO, 2004), dentre elas, podemos destacar:

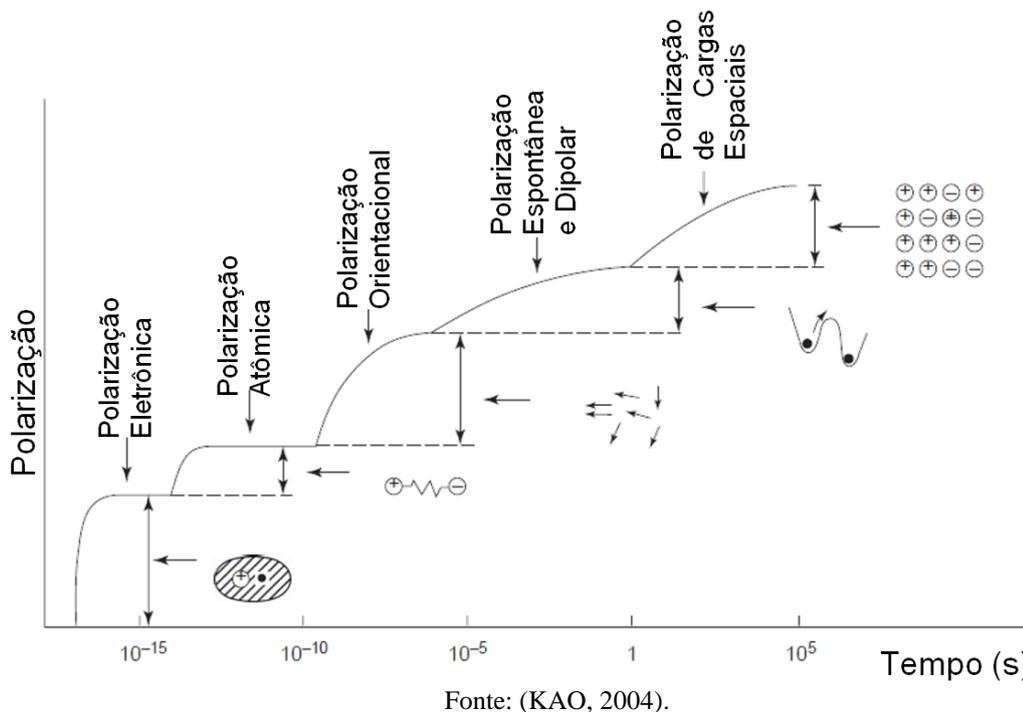
- a) A polarização eletrônica ou polarização óptica que se manifesta sob a ação de um campo elétrico causando uma deformação ou translação na distribuição, inicialmente simétrica, das nuvens eletrônicas dos átomos ou moléculas. O aumento da temperatura faz diminuir a polarização eletrônica por conta da diminuição do número de partículas por unidade de volume;
- b) A Polarização atômica ou iônica, onde o campo elétrico faz que os átomos ou íons de uma molécula poliatômica sejam deslocados em relação a outros átomos ou íons da molécula. Esta consiste numa distorção dos modos normais de vibração da rede cristalina, por isso é considerada uma polarização vibracional e é intensificada com o aumento da temperatura;
- c) A Polarização orientacional ocorre apenas em materiais constituídos por moléculas ou partículas com um momento de dipolo permanente. A temperatura não é fator relevante, pois as moléculas bipolares se encontram em movimento caótico, orientando-se parcialmente sob a ação do campo, resultando na polarização. Ela é um processo de rotação, que encontra não só a resistência devido à agitação térmica, mas também devido à inércia da resistência das moléculas circundantes. (KAO, 2004).
- d) Na polarização dipolar as forças moleculares não impedirem os dipolos de se orientarem de acordo com o campo. Ao aumentar a temperatura, diminuem as forças moleculares e a viscosidade da substância, de forma que se intensifica a polarização dipolar, ao mesmo tempo em que aumenta a energia dos

movimentos térmicos das moléculas, o que faz diminuir a influência orientadora do campo. A polarização dipolar aumenta com a elevada temperatura, enquanto que o enfraquecimento das forças moleculares influencia mais que a intensificação do movimento térmico caótico.

- e) A Polarização espontânea ocorre em materiais, cuja estrutura cristalina exhibe ordenamento elétrico. Tal polarização ocorre somente em monocristais, ou em cristalitos de um material policristalino, com uma estrutura não-centrossimétrica, pois somente em uma estrutura não-centrossimétrica, o centróide das cargas negativas não coincide com o das cargas positivas. Em materiais ferroelétricos, a polarização elétrica espontânea ocorre devido a uma transição de fase na temperatura de Curie, T_c , sem a ajuda de campo elétrico externo. Nesta temperatura crítica o cristal sofre uma transição de fase, normalmente a partir de uma estrutura cúbica não-polar para uma estrutura polar. Quanto à temperatura, tem comportamento semelhante à polarização dipolar (SALES, 2011);

- f) As Polarizações de cargas espacial e interfacial ocorrem, principalmente, em materiais amorfos ou em policristalinos sólidos. Portadores de carga, que podem ser injetados no material a partir dos contatos elétricos, podem ficar presos na estrutura sólida do material (uma barreira de potencial, possivelmente um contorno de grão) ou nas interfaces, ficando impossibilitados de alguma movimentação ou de libertar-se (MOULSON; HERBERT, 2003). Como a distribuição de campo fica distorcida, a permissividade elétrica do material será alterada.

Figura 1.5 -Variação de diferentes tipos de polarização com um tempo em função do campo elétrico.



Existem vários modelos que descrevem a relaxação dielétrica, sendo o mais simples, o que foi desenvolvido primeiro, o modelo de Debye, que tem em seu processo um único tempo de relaxação. Outros modelos utilizados são as equações empíricas de Cole-Cole, Cole-Davidson e Havriliak-Negami. Nestes modelos geralmente usa-se função de relaxação, que levam em consideração mais de um tempo de relaxação (BARSOUKOV; MacDONALD, 2005).

1.8.1 – Modelo de Debye

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

A permissividade dielétrica ϵ , obtida pelo modelo de Debye, tem a forma:

$$\varepsilon_r' - \varepsilon_{r\infty}' = \frac{\varepsilon_{rs}' - \varepsilon_{r\infty}'}{1 + \omega^2 \tau^2}. \quad (1.29)$$

$$\varepsilon_r'' = (\varepsilon_{rs}' - \varepsilon_{r\infty}') \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}. \quad (1.30)$$

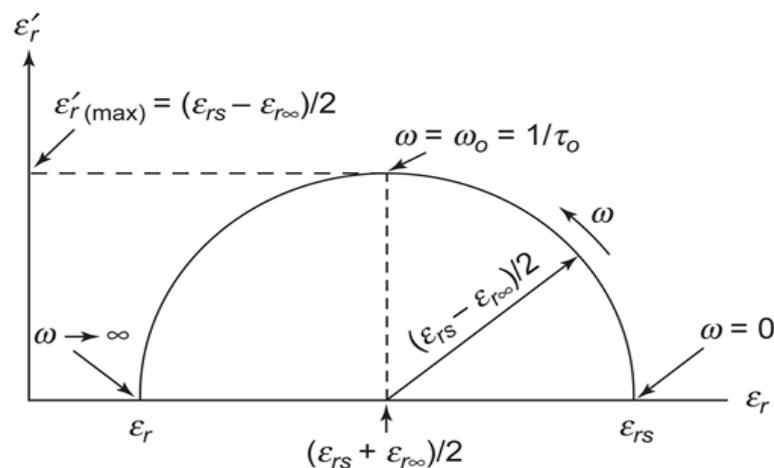
Nas equações de Debye a frequência de relaxação é dada por $\omega = 1/\tau$. Devido ao fato de que a polarização ocorre pelos mesmos processos ativados termicamente que dão origem à condutividade DC, τ dependerá da temperatura por um fator exponencial e será representado pela equação (RODRIGUES, 2010).

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_A}{kT}\right). \quad (1.31)$$

Onde E_A representa a energia de ativação, k a constante de Boltzmann e T a temperatura.

Plotando $\varepsilon_r(\omega)$ contra $\varepsilon_r'(\omega)$ a partir das equações 1.29 e 1.30, tem-se mostrado na Figura 1.6.

Figura 1.6 - Diagrama de Argand de $\varepsilon_r \times \varepsilon_r'$ para casos com único tempo de relaxação.



Fonte: (KAO, 2004).

1.8.2 - Modelos não-Debye

Os dielétricos reais não apresentam um comportamento descrito por Debye, com um único tipo de relaxação. Vários pesquisadores têm proposto funções empíricas que descrevem distribuições de tempos de relaxação, como Cole-Cole, Cole-Davidson, Havriliak-Negami, Kohlrausch-Williams-Watts (KWW), etc. (SANTOS, 2009).

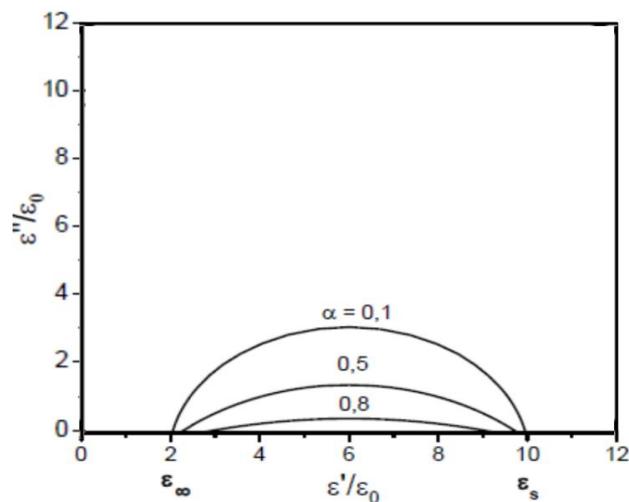
1.8.2.1 Modelo Cole-Cole

O modelo de Cole-Cole (COLE; COLE 1941) está associado a uma distribuição particular de tempos de relaxação, para os materiais sólidos ou líquidos de baixa condutividade. Cole-Cole propôs a seguinte relação empírica

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}}, \quad 0 \leq \alpha < 1. \quad (1.33)$$

Quando $0 \leq \alpha < 1$, a Eq. (1.33) provoca uma depressão do arco no plano complexo, como mostra a Figura a seguir.

Figura 1.7 - Semicírculo no plano de ε'' versus ε' ; em que $\varepsilon_\infty / \varepsilon_0 = 2$, $\varepsilon_s / \varepsilon_0 = 10$ e $\tau = 10^{-3}$ s associado ao modelo Cole-Cole.



Fonte: (COLE; COLE, 1941).

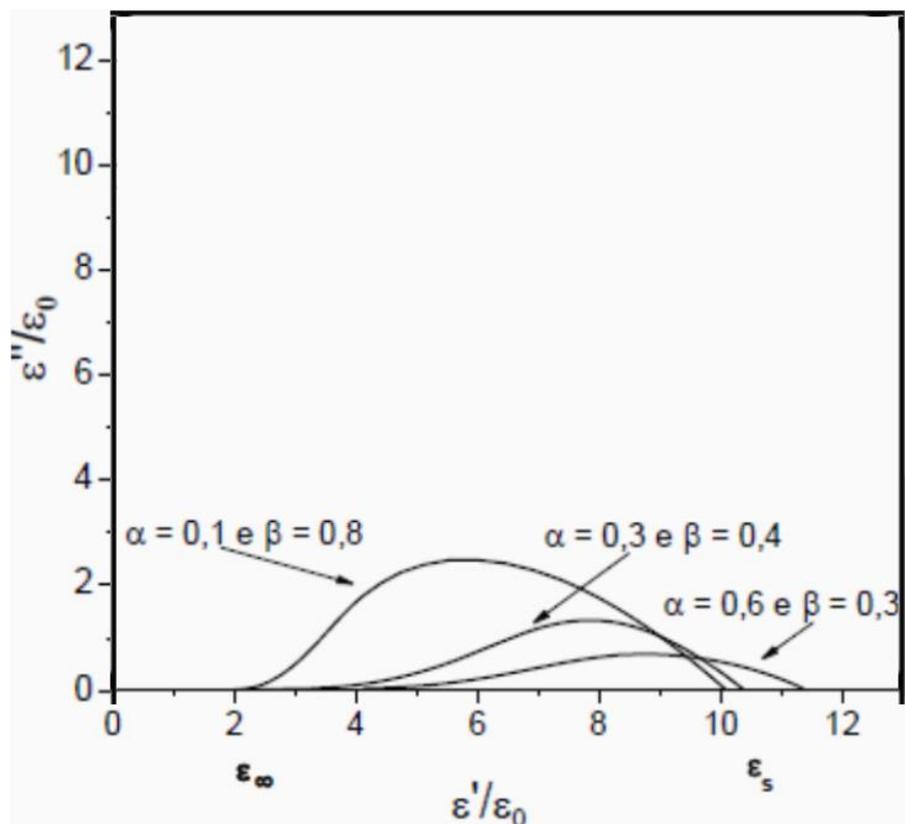
1.8.2.2 Modelo de Havriliak-Negami

Havriliak-Negami (HAVRILIAK; NEGAMI, 1967) propôs uma equação empírica mais geral, tendo como casos particulares as funções de Debye, Cole-Cole e Cole-Davidson. A equação empírica de Havriliak-Negami é dada por:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{\left[1 + (i\omega\tau)^\alpha\right]^\beta} \quad (1.34)$$

Nesta expressão, 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 Havriliak-Negami se reduz a equação de Cole-Cole. Quando $\alpha = 0$ essa equação se reduz a equação de Cole-Davidson e se $\beta = 1$ e $\alpha = 0$, obtém-se a equação de Debye.

Figura 1.8 - Semicírculo no plano de ε'' versus ε' ; em que $\varepsilon_\infty / \varepsilon_0 = 2$, $\varepsilon_s / \varepsilon_0 = 10$ e $\tau = 10^{-3}$ s associado ao modelo Havriliak-Negami.



Fonte: (HAVRILIAK; NEGAMI, 1967).

1.9 Módulo Elétrico (M^*)

O Módulo Elétrico é uma grandeza útil para analisar a dependência com a temperatura e com a frequência nos processos de relaxação do material. Essa grandeza é ainda mais relevante quando há dispersão na parte imaginária da constante dielétrica, visto que nesse caso, surgirá um pico na parte imaginária do módulo (OLIVEIRA, 2012). O módulo elétrico é definido da seguinte forma (MACEDO; MOYNIHAN; BOSE, 1972):

$$M^* = \frac{1}{\varepsilon^*} = \frac{1}{\varepsilon' - j\varepsilon''} = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} + j \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} = M' + jM'' \quad (1.35)$$

1.10 Antenas e Ressorador Dielétrico

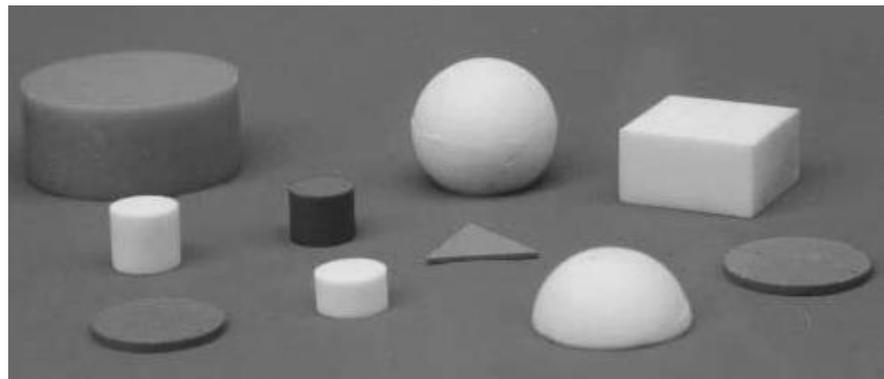
Uma antena pode ser definida como um elemento capaz de radiar ondas eletromagnéticas (antena transmissora) ou captar essas ondas (antena receptora). Desse modo, é uma estrutura de transição entre o espaço livre e um dispositivo de guia de ondas (BALANIS, 2009). Existem diversos tipos de antenas (BALANIS, 2009) que são classificadas pelo arranjo geométrico (monopólo, dipolo, patch etc.) ou pelo material de que são constituídas (Metálicas dielétricas). Neste trabalho, foi abordado o uso de Antenas Ressoradoras Dielétricas.

O principal motivo para o uso de antenas ressoadoras dielétricas (DRA) é pelo fato delas não apresentarem perdas por condução elétrica como ocorre nas antenas metálicas tradicionais. Há pequenas perdas que ocorrem nas (DRA) provocadas por imperfeições nos materiais dielétricos que as constituem (SALES, 2010). Por esse motivo, as antenas ressoadoras dielétricas possuem grande eficiência de radiação, tornando possível a utilização em aplicações acima de micro-ondas, próximas de ondas milimétricas, onde as perdas por condução se tornam muito intensas (LUK; LEUNG, 2003).

Os ressoadores dielétricos (RD) foram inicialmente utilizados como osciladores e filtros em dispositivos de micro-ondas. Os RD são constituídos por materiais de elevada permissividade dielétrica, ou seja, constante dielétrica ε_r superior a 20 e fator de qualidade (Q) até valores da ordem de 10.000 (KAFJEZ; GUILLON, 1986). Essas propriedades permitem aos RD atuar como dispositivos capazes de armazenar energia e radiadores (RODRIGUES, 2010).

O uso de um ressonador dielétrico, como antena ressonante, foi proposto pelo professor S. A. Long e aceito em 1983 através da publicação do estudo de antenas ressoadoras cilíndricas (LONG; MCALLISTER; SHEN, 1983). Logo após o estudo da DRA cilíndrica, estudos posteriores para DRAs retangulares (MCALLISTER; LONG; CONWAY, 1983) e semiesféricas (MCALLISTER; LONG, 1984) foram realizados pela comunidade científica. Outras formas também acabaram sendo estudadas, incluindo a triangular (ITTIPIBOON ET AL., 1993), esférica (LEUNG; LUK; YUNG, 1994) e anel-cilíndrico (MONGIA ET AL., 1993; LEUNG et al., 1997) para as DRAs. Na Figura 1.9, são apresentadas diferentes formas geométricas para DRAs.

Figura 1.9 - Várias formas geométricas para as DRA: cilíndrica, esférica, retangular, semiesférica e as de baixo perfil as circular e a triangular.



Fonte: (LUK; LEUNG, 2003).

Existem diversas características em comum entre as DRAs e antenas microstrip, isso porque ambas comportam-se como cavidades ressonantes (SALES, 2010). Contudo, as características que tornam as DRAs adequadas potencialmente para aplicações são:

1. Possuem geometria simples: cilíndrica, esférica, retangular, as quais são fáceis de fabricação.
2. Muito compactas em alta frequência, com alto valor de permissividade (30 a 100). E possuem dimensão proporcional a $\lambda_0 / \sqrt{\epsilon_r}$, em λ_0 que é o comprimento de onda no espaço livre na frequência de ressonância (f_0) da DRA.

Têm grande eficiência de radiação por não apresentarem perdas por condução.

3. Possuírem mecanismo de excitação simples, flexíveis e fáceis de controlar.
4. Diferentes padrões de radiação de campo distante são permitidos. Para uma dada geometria do ressonador, o padrão de radiação pode ser alterado simplesmente por meio da mudança do modo de ressonância excitado.

Existem especificações que os vários tipos de DRA's devem satisfazer, incluindo a frequência de ressonância (f_0), a distribuição de campo dentro do ressonador, o campo radiado e a largura de banda (BW) (PIRES JÚNIOR, 2010).

1.11 Carta de Smith e Coeficiente de Reflexão

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

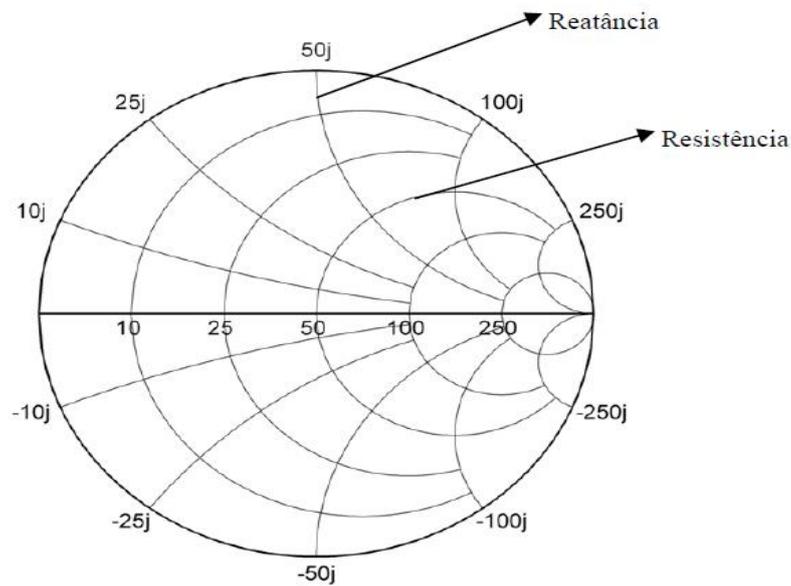
Essa carta permite relacionar coeficientes de reflexão complexos com impedâncias complexas. Além disso, pode ser utilizada para a determinação de impedâncias, de coeficiente de reflexão e de onda estacionária (ALMEIDA, 2011).

Na carta de Smith estão desenhadas circunferências de resistência e reatância constante em número suficiente para permitir uma precisão razoável na leitura de impedâncias (AUGUSTO, 2001; ALMEIDA,2011).

Na figura 4.2 estão representadas as impedâncias, onde cada circunferência é o lugar geométrico de impedância para um dado valor de resistência, e cada curva é o lugar geométrico de impedância com um dado valor de reatância (AUGUSTO, 2001; ALMEIDA, 2011).

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

Figura 1.10 Resistências e Reatâncias na carta de Smith.



Fonte: (ALMEIDA,2011)

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

$$\bar{Z} = \frac{Z}{Z_0} = \bar{R} + j\bar{X}. \quad (1.36)$$

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

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

$$\Gamma = \Gamma_r + j\Gamma_i. \quad (1.37)$$

Escrevendo o coeficiente de reflexão na forma polar, temos:

$$\Gamma = |\Gamma| \cdot e^{j\phi}. \quad (1.38)$$

Onde,

$$|\Gamma| = \sqrt{\Gamma_r^2 + \Gamma_i^2} \quad (1.39)$$

$$\phi = \arctg \frac{\Gamma_i}{\Gamma_r}. \quad (1.40)$$

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

$$\Gamma = \frac{Z - Z_0}{Z + Z_0}. \quad (1.41)$$

Usando a equação 1.39, podemos reescrever a equação 1.40 como:

$$\Gamma = \frac{\bar{Z} - 1}{\bar{Z} + 1}. \quad (1.42)$$

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

$$VSWR = \frac{V_{\max}}{V_{\min}} = \frac{1 + |\Gamma|}{1 - |\Gamma|}. \quad (1.43)$$

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

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

$$RL(dB) = -20 \log |\Gamma|. \quad (1.44)$$

$$e_r = 1 - |\Gamma|^2. \quad (1.45)$$

1.12 Parâmetros Fundamentais das antenas

1.12.1 Diretividade (D)

A diretividade de uma antena é definida como a razão da intensidade de radiação em uma dada direção de uma antena pela intensidade de radiação média sobre todas as direções. A diretividade é uma medida que está associada às propriedades direcionais da antena (BALANIS, 2009). Matematicamente, a diretividade pode ser definida como:

$$D = \frac{U}{U_0} = \frac{4\pi U}{P_{rad}}. \quad (1.46)$$

Onde:

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

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

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

1.12.2 Ganho(D)

O ganho é uma medida relacionada ao desempenho de uma antena. O ganho da antena está associado com a eficiência da antena e sua a diretividade (BALANIS, 2009). O ganho absoluto de uma antena, em uma dada direção, é definido como a razão da intensidade pela intensidade de radiação, a qual seria obtida se a potência de alimentação da antena fosse isotropicamente radiada (ALMEIDA, 2011). A intensidade de radiação correspondente à potência isotropicamente radiada é igual à potência de alimentação da antena dividida por 4π , e está relacionada pela seguinte equação:

$$G = 4\pi \frac{U(\theta, \phi)}{P_{in}}. \quad (1.47)$$

Sendo:

$U(\theta, \phi)$: é a intensidade de radiação

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

1.12.3 Eficiência de radiação (e_{cd})

A potência entregue à antena (potência de entrada total), P_{in} , uma parte é radiada (potência de radiação total), P_{rad} e a outra é dissipada pelas perdas no condutor e no dielétrico (BALANIS, 2009). Define-se a eficiência de radiação da antena, e_{cd} pela relação entre as potências:

$$e_{cd} = \frac{P_{rad}}{P_{in}}. \quad (1.48)$$

Outra maneira de definir a eficiência de radiação é através:

$$e_{cd} = \frac{R_r}{R_r + R_L}. \quad (1.49)$$

Onde a resistência R_L é usada para representar a perda por condução e dielétrica, enquanto que R_r é resistência de radiação (BALANIS, 2009; CHANG, 2000).

A potência radiada também está relacionada à perda de retorno (RL) pela equação:

$$RL = 10 \log \frac{P_{in}}{P_{rad}}. \quad (1.50)$$

De acordo com os padrões da IEEE, o ganho não inclui perdas que surgem do descasamento de impedância, o qual está relacionado à situação onde a impedância do terminal de transmissão ou recepção de um sistema não combina entre si, resultando na perda de potência do sinal (BALANIS, 2009; ALMEIDA, 2011). A eficiência total da antena (e_0) é usada para levar em conta as perdas nos terminais de entrada e na estrutura da antena (BALANIS, 2009). Tais perdas podem ser devido a:

1. Reflexões por causa do descasamento entre linha de transmissão e antena
2. Perdas I^2R (condução e dielétrico)

Em geral a eficiência total pode ser escrita como:

$$e_0 = e_r e_c e_d. \quad (1.51)$$

Onde:

e_0 : eficiência total.

e_r : eficiência de reflexão (descasamento).

e_c : eficiência de condutância.

e_d : eficiência do dielétrico.

Sendo que,

$$e_r = 1 - \Gamma^2. \quad (1.52)$$

Em geral, e_c e e_d s são muito difíceis de serem obtidos de uma forma analítica. Contudo, podem ser determinados experimentalmente, mesmo assim não podem ser distinguidos com facilidade (BALANIS, 2009; ALMEIDA, 2011). Portanto, é mais conveniente escrever a equação (4.13) como:

$$e_0 = e_r e_{cd} = e_{cd} (1 - |\Gamma|^2). \quad (1.53)$$

Onde e_{cd} é a eficiência de radiação da antena, que é usada para relacionar o ganho com a diretividade (BALANIS, 2009; ALMEIDA, 2011).

1.13 Análises da DRA cilíndrica

Em uma cavidade metálica operando na faixa de micro-ondas, a ressonância ocorre por causa das reflexões internas de ondas eletromagnéticas que ocorrem na interface do metal com meio que está imerso (ROCHA, 2010). Essas reflexões geram um padrão de onda eletromagnética estacionária, ou seja, um modo (KAJFEZ, D.; KISHK, A, 2002). Os principais modos transversais numa cavidade metálica podem ser classificados em:

- Transversal elétrico (TE), sem componente de campo elétrico na direção de propagação;
- Transversal magnético (TM), sem componente de campo magnético na direção de propagação;

- Híbrido (HE), que possui ambas componentes, elétrica e magnética na direção de propagação.

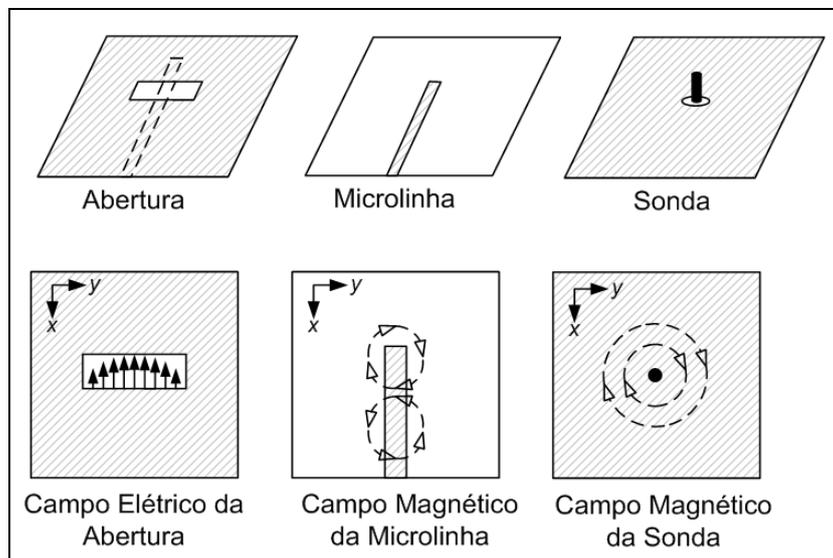
Contudo, esses modos não estão presentes num ressonador dielétrico, pois a fronteira entre o dielétrico e meio não é condutora como no caso da cavidade metálica. Portanto, haverá uma reflexão parcial e uma transmissão das ondas eletromagnéticas por essa interface. Desse modo, a interface não poderá ser modelada como metal. Apesar disso, essas reflexões internas parciais formam uma estrutura ressoante denominada ressonador dielétrico, o qual apresenta um número infinito de modos (ROCHA, 2010). Na próxima seção, serão abordados os modos de excitação nas DRAs Cilíndricas.

1.13.1 Formas de Excitação da DRAs Cilíndrica

O DRAs apresentam diferentes padrões de radiação quando excitadas em diferentes modos através de diferentes mecanismos de alimentação (RAJPUT et al., 2011). Os modos de excitação mais utilizados são abertura, microlinha, sonda coaxial, coplanar (COSTA,2007). Na Figura 1.1.1, três desses modos de excitação são apresentados.

A seleção do mecanismo de excitação é determinante para definição do quais modos serão excitados. Essa seleção influenciará na determinação das características de impedância de entrada, fator de qualidade (Q) e modos de radiação (PETOSA, 2007).

Figura 1.11 – Principais modos excitação e seus respectivos campos



Fonte: (adaptado de PETOSA, 2007).

O mecanismo de acoplamento utilizado na excitação do tipo abertura é localizado abaixo do plano de terra, o que diminui as radiações indesejadas (LUK; LEUNG, 2003). Esse mecanismo pode ser aplicável em qualquer forma de DRAs (FERNANDES,2012).

Em frequências mais baixas, o mecanismo de acoplamento de abertura não é adequado, pois seria necessária uma grande abertura para apresentar uma boa eficiência (LUK; LEUNG, 2003, PETOSA, 2007). Nesses casos, usa-se uma excitação por sonda coaxial, sendo que essa sonda pode estar localizada lateralmente a DRAs, ou internamente ao ressoador (LUK; LEUNG, 2003, PETOSA, 2007).

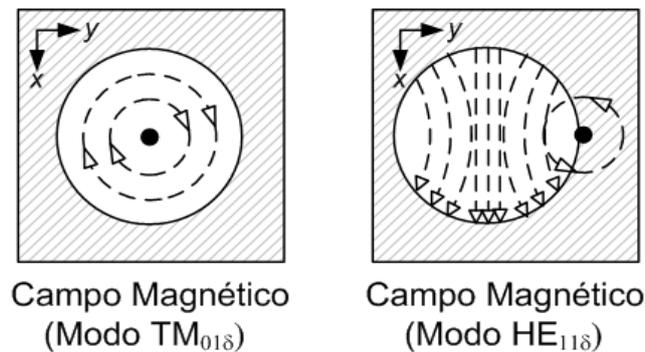
Linhas microfita podem ser utilizadas em arranjos lineares de DRAs, quando o sistema de transmissão exige uma grande largura de banda com acoplamentos reduzidos. (PETOSA, 2007).

O comportamento eletromagnético da interface do ressoador dielétrico pode ser aproximado por uma cavidade de paredes magnéticas, nas quais há uma transmissão do campo eletromagnético que decai exponencialmente. A parte transmitida é representada pelo índice δ , sendo que seu valor é variável e menor que 1. Contudo, quanto maior for a permissividade, mais próximo de 1 estará esse índice (ROCHA,2010).

De acordo como nomenclatura de Kobayashi, a variação dos campos ao longo das direções azimutal, radial e axial (direção-z) no interior do ressoador é denotada pela adição de índices (subscritos) a cada família de modos, ou seja, os modos TE, TM e híbridos passam a ser escritos como $TE_{mnp+\delta}$, $TM_{mnp+\delta}$ e $HE_{MNP+\delta}$ (FIEDZIUSKO, 2008; KOBAYASHI, Y.; TANAKA, S). O índice ‘m’ está associado ao número de variações de período dos campos na direção azimutal (ϕ), o índice ‘n’ denota a ordem de variação do campo na direção radial e o índice $p+\delta$ denota a ordem da variação do campo ao longo da direção axial (ROCHA, 2010).

Esses diferentes modos de ressonância podem ser gerados dependendo da posição do elemento excitador em relação a DRA, como mostrado na Figura 3.4. Se o excitador for colocado internamente no centro do ressoador, o modo $TM_{01\delta}$ será produzido. Quando for colocado lateralmente, será gerado o modo $HE_{11\delta}$. Essa última configuração é muito utilizada, pois evita que a DRA seja perfurada (PETOSA, 2007). Contudo, o inconveniente dessa configuração é a existência de *gaps* de ar entre a sonda e a DRA, o que pode alterar drasticamente a sua permissividade efetiva (SALES, 2010).

Figura 1.12 - Excitação de uma DRA cilíndrica através de sonda



Fonte: (PETOSA, 2007).

O modo mais utilizado num ressoador dielétrico cilíndrico é modo $Te_{01\delta}$ (KAJFEZ, GUILLON,1998; PETOSA, A.,2007;ROCHA,2010), qual pode ser descrito pela seguintes expressões:

$$H_z \propto (\beta r) \cos\left(\frac{\pi}{2h} z\right)$$

$$H_r = J_1(\beta r) \cos\left(\frac{\pi}{2h} Z\right)$$

$$E_\phi \propto J_1(\beta r) \cos\left(\frac{\pi}{2h} z\right)$$

$$E_z = E_r = H_\phi = 0$$

Onde $J_0(\beta r)$ e $J_1(\beta r)$ são funções de Bessel de primeira espécie, e β representa a solução para $J_0(\beta a) = 0$. Para o modo $HE_{11\delta}$ das antenas ressoadoras dielétricas cilíndricas (CDRAs), tem-se:

$$E_z \propto J_1(ar) \cos\left(\frac{\pi}{2h} Z\right)$$

$$E_r \propto \frac{\partial J_1(ar)}{\partial(ar)} \sin\left(\frac{\pi}{2h} Z\right) \left\{ \frac{\cos\phi}{\sin\phi} \right\}$$

$$E_\phi \propto J_1(ar) \sin\left(\frac{\pi}{2h} Z\right) \quad (1.55)$$

$$H_r \propto J_1(ar) \cos\left(\frac{\pi}{2h} Z\right)$$

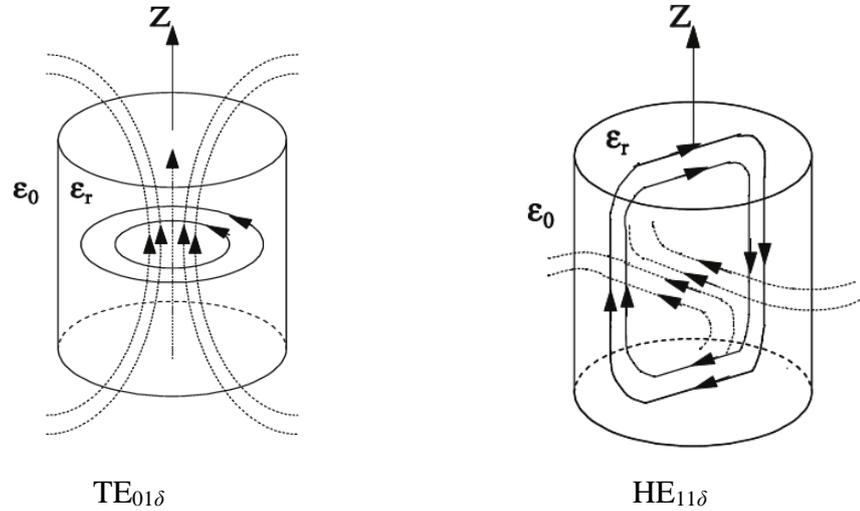
$$H_\phi \propto \frac{\partial J_1(ar)}{\partial(ar)} \cos\left(\frac{\pi}{2h} Z\right)$$

$$H_z \approx 0$$

Em que α é solução para $J_1(\alpha a) = 0$. A escolha de cos ou depende da localização da alimentação (KAJFEZ, GUILLON, 1998; PETOSA, A. 2007; ROCHA, 2010).

A Figura 1.13 mostra um esboço esquemático dos campos no interior da DRAs. Essa visualização permite a escolha do tipo e da localização da alimentação para otimizar os modos de excitação da antena. (PETOSA, A. 2007; ROCHA, 2010).

Figura 1.13: Representação dos modos $TE_{01\delta}$ e $HE_{11\delta}$ onde as linhas contínuas representam campos elétricos e as linhas pontilhadas campos magnéticos.



Fonte: (PETOSA, 2007)

1.13.2 Função de onda em DRA Cilíndrica

Na seção anterior, foi analisado o comportamento dos modos ressonantes numa DRA Cilíndrica. Para isso, foi considerando que as paredes do ressoador eram perfeitamente magnéticas. Considerando essa condição de contorno e utilizando coordenadas cilíndricas, têm-se as funções de ondas para os modos TE e TM na direção de z , como (LUK; LEUNG, 2003. LONG; MCALLISTER; SHEN, 1983):

$$\psi_{TE_{n\delta m}} = J_n \left(\frac{X_{np}}{a} \rho \right) \begin{cases} \text{sen}(n\phi) \\ \text{cos}(n\phi) \end{cases} \text{sen} \left[\frac{(2m+1)\pi z}{2d} \right]. \quad (1.56)$$

e

$$\psi_{TM_{n\delta m}} = J_n \left(\frac{X'_{np}}{a} \rho \right) \begin{cases} \text{sen}(n\phi) \\ \text{cos}(n\phi) \end{cases} \text{cos} \left[\frac{(2m+1)\pi z}{2d} \right]. \quad (1.57)$$

Sendo que J_n é a função de Bessel de ordem n de primeira $J_n X_{np}^{TM} = 0$, $J_n X_{np}^{TE} = 0$ com $n = 1, 2, 3, \dots$, $p = 1, 2, 3, \dots$, $m = 0, 1, 2, 3, \dots$. A escolha de $\sin(n\phi)$ e $\cos(n\phi)$ depende da posição de alimentação.

As frequências de ressonâncias são determinadas pelo modo npm . Combinações diferentes do modo npm indicam modos degenerados diferentes (LUCK; LEUNG, 2003. OLIVEIRA, 2012). A frequência ressonante de um modo particular pode ser resolvida a partir da equação de separação dada por:

$$k_\rho^2 + k_z^2 = \epsilon_r \left(\frac{2\pi f}{c} \right)^2. \quad (1.58)$$

Em que f é a frequência de ressonância no espaço livre, k_ρ e k_z são os números de onda dentro do ressonador nas direções ρ e z , respectivamente, e c a velocidade da luz. Nos números de onda, assumindo superfícies condutoras perfeitamente magnéticas, temos:

$$k_\rho = \frac{1}{a} \left\{ \frac{X_{np}^{TE}}{X_{np}^{TM}} \right\}, \quad (1.59)$$

$$k_z = \frac{(2m+1)\pi}{2d}. \quad (1.60)$$

A frequência de ressonância é obtida substituindo as equações 3.63 e 3.64 na equação 3.62:

$$f_{npm} = \frac{1}{2\pi a \sqrt{\mu\epsilon}} \sqrt{\left\{ \frac{X_{np}^{TE^2}}{X_{np}^{TM^2}} \right\} + \left[\frac{\pi a}{2d} (2m+1) \right]^2}. \quad (1.61)$$

Pode-se verificar que o ressonador dielétrico cilíndrico oferece grande flexibilidade, pois através da razão raio (a) e altura (d) do ressonador pode-se controlar a frequência de ressonância e o fator de qualidade com boa precisão, uma vez que a permissividade elétrica (ϵ) e a permeabilidade magnética (μ) são características do próprio material em estudo (LUCK; LEUNG, 2003. COSTA, 2007).

CAPÍTULO 2

METODOLOGIA E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

2.1. Espectroscopia de Impedância

A Espectroscopia de Impedância consiste em um método de avaliar a resposta dielétrica de dado material sob uma voltagem aplicada, a qual é uma função da frequência (KAO, 2004). Essa tensão é composta por um potencial contínuo juntamente com uma perturbação no potencial (ou na corrente) no sistema analisado. Essa perturbação é feita através de uma pequena variação na amplitude de um potencial senoidal. Esse método possibilita que o sistema seja perturbado empregando poucos milivolts (MATOS, 2007).

Contudo, essa resposta não é imediata em virtude dos fenômenos de relaxação dielétrica. Desse modo, é possível associar os efeitos de relaxação dielétrica identificados com processos em escala atômica e microestrutural (KAO, 2004).

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

Essas medidas podem trazer informações sobre propriedades e grandezas física complexas, como transportes de massa, taxas de reações químicas, propriedades dielétricas e efeitos de polarização, defeitos, microestrutura e influências composicionais na condutividade de sólidos (MARTINEZ, 2006).

2.1.1 Grandezas Analisadas nas Medidas de Espectroscopia de Impedância

Nas medidas de espectroscopia de impedância são obtidos, em função da frequência, os valores das partes real e imaginária da impedância. A partir desses dados e informações sobre a geometria da amostra, pode-se determinar as outras funções dielétricas relacionadas. Desse modo, percebe-se a importância de uma geometria bem definida, pois facilita a análise das demais funções (SANTOS, 2009).

A impedância complexa, Z^* , é definida como:

$$Z^* = Z' + jZ'' = \frac{V^*(t)}{I^*(t)} \quad (2.1)$$

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

$$\phi = \tan^{-1}\left(\frac{Z''}{Z'}\right) \quad (2.2)$$

O estudo das amostras dielétricas, submetidas à tensão alternada, descreve os resultados através da componente da permissividade elétrica complexa. Os valores dessas componentes, real ϵ' e imaginária ϵ'' são obtidos a partir da capacitância elétrica complexa da amostra, definida como:

$$C^* = C' - jC'' \quad (2.3)$$

A corrente elétrica através de um capacitor é:

$$I^* = C^* \frac{dV^*}{dt} \quad (2.4)$$

E nas equações 2.1, 2.2 e 2.3. As partes real e imaginária da capacitância elétrica complexa, em termos da impedância, podem ser escritas como:

$$C' = \frac{1}{\omega} \frac{Z''}{|Z^*|^2} = \epsilon' \frac{\epsilon_0 A}{d} \quad (2.5)$$

e

$$C'' = \frac{Z'}{\omega |Z^*|^2} = k'' \frac{\epsilon_0 A}{d} \quad (2.6)$$

Onde, $|Z^*|$ o módulo da impedância, A é a área da amostra, d a espessura, ϵ_0 é a constante dielétrica no vácuo e ω é a frequência angular.

As equações acima possibilitam calcular os valores das partes real e imaginária da capacitância complexa e, em seguida, os valores das permissividades real e imaginária. Por exemplo, se for usado um capacitor de placas paralelas de área A e a separação entre os eletrodos, d , tem-se:

$$\varepsilon' = \frac{d}{A} C' \quad (2.7)$$

e

$$\varepsilon'' = \frac{d}{A} C'' \quad (2.8)$$

A condutividade AC pode ser escrita como:

$$\sigma = \omega \varepsilon_0 \varepsilon'' \quad (2.9)$$

No estudo de dielétricos foram utilizadas as curvas da permissividade elétrica real, ε' , e a imaginária ε'' em função da frequência. Porém, muitas vezes as curvas experimentais são representadas através das curvas de ε' e a tangente do ângulo de perda onde esta grandeza fornece a energia, dissipada na amostra em cada ciclo da tensão elétrica, e pode ser determinada por:

$$\tan \delta_e = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (2.10)$$

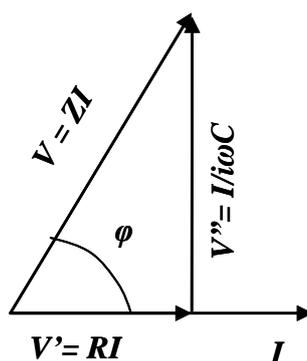
Para estudar a dependência dos processos de relaxação do material com a temperatura e com a frequência, às vezes é conveniente expressar os resultados em termos do módulo elétrico M^* , cuja equação foi apresentada no capítulo anterior, equação 1.35. Particularmente quando há dispersão na parte imaginária da constante dielétrica, pois neste caso, haverá surgimento de pico na parte imaginária do módulo.

2.1.2 Circuitos Equivalentes

Os circuitos equivalentes formados por resistores e capacitores indutores ideais são utilizados para reproduzir o comportamento elétrico da amostra, quando esta está submetida ao campo eletromagnético (BARSOUKOV; MACDONALD, 2005).

Essa analogia contribui na compreensão dos processos de polarização e condução que podem ocorrer nas amostras em estudo (MARTINEZ, 2006).

Figura 2.1 - Diagrama de fatores de uma voltagem U , defasada da corrente I por um ângulo φ .

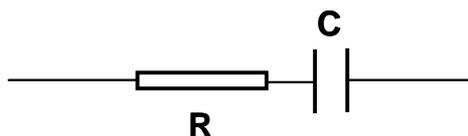


Fonte: (SANTOS, 2009).

A impedância é caracterizada por uma quantidade complexa que indica a existência de uma defasagem entre a voltagem e a corrente (OLIVEIRA, 2012). Fisicamente, é possível compreender melhor em termos de uma corrente de referência fixa, dividindo uma voltagem através de um sistema, que pode ser representado por um componente U' em fase com I e outro componente U'' perpendicular a I (SALES, 2011), como mostra a Figura 2.1.

Um circuito formado por resistor e capacitor ideais (RC) em série apresentado na Figura 2.2, apresenta o mesmo do diagrama fasorial apresentado na Figura 2.1.

Figura 2.2 - Associação em série de um resistor R com um capacitor ideal C .



Fonte: (SANTOS, 2009).

Os elementos do circuito são considerados ideais quando são independentes da frequência e as suas perdas são associadas a um resistor (SALES, 2011). Desse modo, uma mesma corrente percorre os dois elementos de circuito, para o qual se pode escrever:

$$V(\omega) = (R_0 + 1/j\omega C_0)I(\omega) = Z(\omega)I(\omega). \quad (2.11)$$

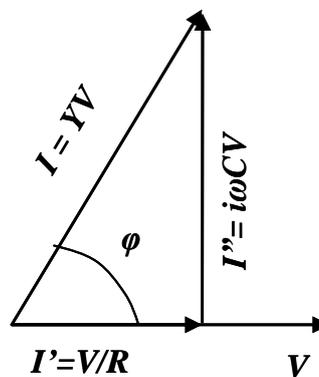
O circuito apresentado na Figura 2.2 é o modelo mais simples para um eletrodo ideal polarizado. Nesse sistema não há a taxa de transferência na superfície do eletrodo, nem há limitações de difusão (OLIVEIRA, 2012).

O recíproco da impedância é a admitância, a qual é definida matematicamente como:

$$Y(\omega) = \frac{1}{Z(\omega)} = \frac{I(\omega)}{V(\omega)}. \quad (2.12)$$

O diagrama associado a essa propriedade é apresentado na Figura 3.3.

Figura 2.3 - Diagrama fasorial de uma corrente I , defasada da voltagem U por um ângulo φ .

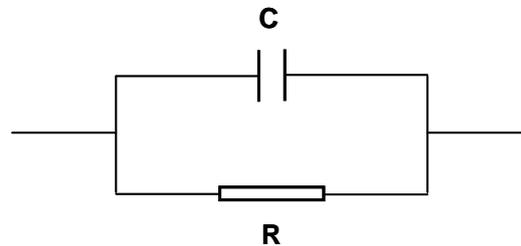


Fonte: (SANTOS, 2009).

Pode-se representar essa propriedade com circuito R-C paralelo, como mostra a Figura 2.4. A corrente desse sistema pode ser escrita como:

$$I(\omega) = (1/R_0 + j\omega C_0)V(\omega) = Y(\omega)V(\omega). \quad (2.13)$$

Figura 2.4 – Associação em paralelo de um capacitor ideal C, independente da frequência, com um resistor R.



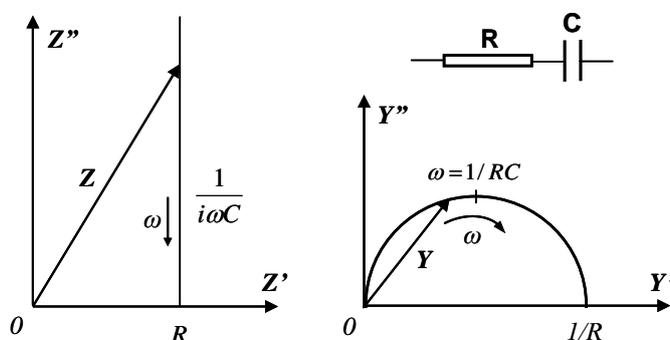
Fonte: (SANTOS, 2009).

Desse modo, pode-se concluir que a representação por impedância é adequada na descrição de dois mecanismos em série enquanto que a admitância está representada em paralelo (JONSCHER, 1983).

Um exemplo para associação em série é um sistema onde uma região de barreira está presente, há um *bulk* de material condutor ou semiconductor, a barreira está deficiente de portadores de carga e se comporta como uma capacitância. Enquanto o *bulk* age como uma resistência em série, o comportamento de associação em paralelo é encontrado quando um mecanismo de condução DC finito existe em paralelo com a polarização dielétrica, que está inevitavelmente presente em todos os materiais (SALES, 2011).

Como foi dito anteriormente a admitância $Y(\omega)$ é o inverso da impedância $Z(\omega)$, a transformação de uma em outra pode ser feita tanto de modo analítico ou graficamente, como seguindo as regras de inversão no plano complexo (JONSCHER, 1983). A equação 2.12 é representada como uma linha cheia no diagrama complexo de Z e sua inversão é visualizada, como um semicírculo de diâmetro $1/R$ no plano complexo de Y , como mostra a Figura 2.5 (SALES, 2011) a seguir.

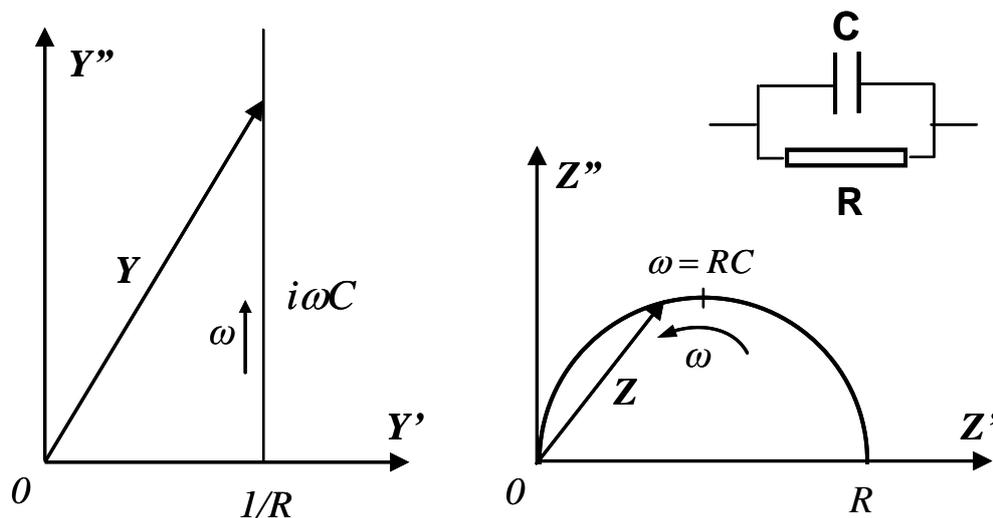
Figura 2.5 - Diagrama de impedância para um circuito R-C série e sua correspondente inversão no plano complexo da admitância. Setas indicam a direção da frequência.



Fonte: (SANTOS, 2009).

De modo análogo, a associação em paralelo representada pela equação 2.14, corresponde a uma linha cheia no plano complexo de Y e sua inversão, corresponde a um semicírculo no plano complexo de Z , como mostra a Figura 2.6 (SALES, 2011).

Figura 2.6 - Diagrama de admitância para um circuito RC paralelo e sua correspondente inversão no plano complexo da impedância. Setas indicam a direção da frequência.



Fonte: (SANTOS, 2009).

As correspondentes expressões analíticas são dadas por:

$$Y = j\omega C_0(1 - j\omega\tau / 1 + (\omega\tau)^2) \quad (\text{circuito R-C s\u00e9rie}), \quad (2.14)$$

$$Z = R_0(1 - j\omega\tau / 1 + (\omega\tau)^2) \quad (\text{circuito R-C paralelo}), \quad (2.15)$$

Onde, $\tau = R_0 C_0$.

Existem diversos outros padr\u00f5es de espectroscopia de imped\u00e2ncia nos quais outras combina\u00e7\u00f5es de elementos de circuitos podem ser utilizadas para a representa\u00e7\u00e3o desses resultados. Dois casos interessantes para o estudo s\u00e3o: os que apresentam dois ciclos e os que apresentam tr\u00eas.

A representa\u00e7\u00e3o com dois circuitos em s\u00e9rie pode ser utilizada para estudar materiais onde h\u00e1 uma poss\u00edvel exist\u00eancia de duas diferentes regi\u00f5es, onde cada uma \u00e9 caracterizada por uma condut\u00e2ncia DC e uma capacit\u00e2ncia (SANTOS, 2009).

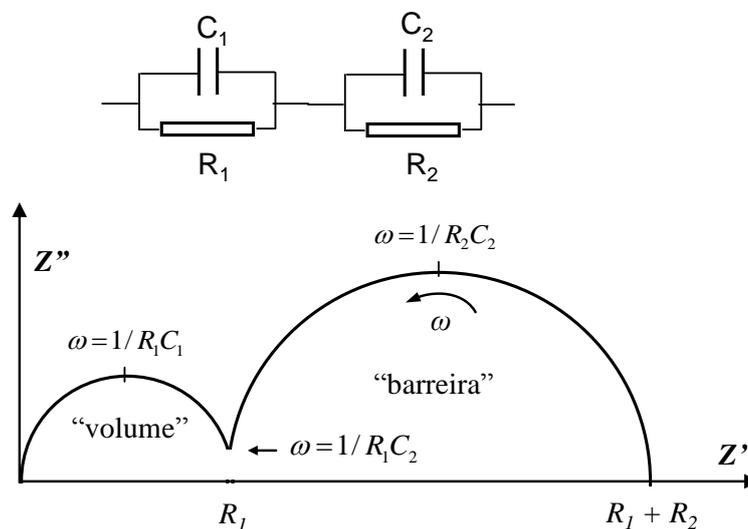
Considere as seguintes condi\u00e7\u00f5es para as duas regi\u00f5es $C_1 \ll C_2$ e $R_1 \ll R_2$

A motiva\u00e7\u00e3o f\u00edsica dessas condi\u00e7\u00f5es \u00e9 que a regi\u00e3o 1 corresponde ao volume relativamente condutor da amostra e a regi\u00e3o 2, representa uma barreira altamente capacitiva e levemente condutora. A imped\u00e2ncia pode ser escrita exatamente na forma:

$$Z(\omega) = (R_1/1 + j\omega\tau_1) + (R_2/1 + j\omega\tau_2). \quad (2.16)$$

a qual representa uma soma vetorial de dois semic\u00edrculos no plano complexo. No limite representado pelas condi\u00e7\u00f5es 2.16, os dois semic\u00edrculos est\u00e3o bem separados, como est\u00e1 mostrado na Figura 2.16, com o menor arco correspondendo \u00e0 resposta do volume presumido e o arco maior, descrevendo a barreira ou, em outras palavras, fronteira de gr\u00e3o e gr\u00e3o, respectivamente.

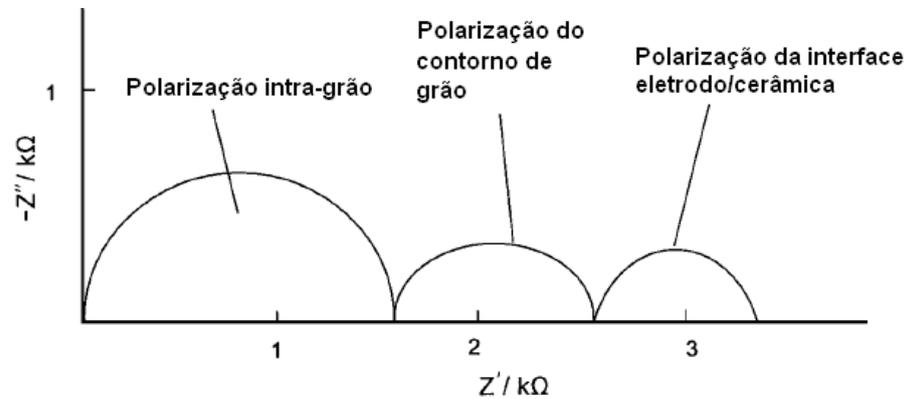
Figura 2.7 - Diagrama de impedância complexa para uma combinação de dois circuitos R-C paralelo em série, mostrado no topo da Figura, para o caso em que $1/R_1C_1 \gg 1/R_2C_2$, o qual produz uma clara separação entre os dois semicírculos.



(SANTOS, 2009).

Como exemplo de um padrão que apresenta três semicírculos, tem-se a resposta em frequência de um material cerâmico policristalino real com eletrodos metálicos. Esses três semicírculos representam respectivamente os processos de polarização associados com o interior dos grãos, com as regiões de contorno de grão e com a região de interface cerâmica-eletrodo (MOULSON ; HERBERT, 2003).

Figura 2.8 - Diagrama de impedância complexa com três semicírculos e seus respectivos tipos de polarização.



Fonte: (RODRIGUES, 2010).

Um dado circuito elétrico equivalente não representa um modelo único para o ajuste espectro experimental, pois existe uma diversidade de circuitos que podem representar um determinado espectro. (GRAÇA, 2006). Esse ajuste de dados experimentais a funções teóricas é, normalmente, feito usando métodos numéricos (OLIVEIRA, 2012). Atualmente, existem alguns softwares comerciais que permitem a realização destes ajustes. Entre eles, *LEVM*, escrito por R.S. Macdonald (BARSOUKOV; MACDONALD, 2005); *Equivalent circuit*, escrito por B. A. Boukamp (BOUKAMP, 1993); *Curvefit*, escrito por GraphPad Software, Inc. (MOTULSKY; CHRISTOPOULOS, 2003).

2.2 Picnometria

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

A densidade é dada pela massa dividida pelo volume:

$$\rho = \frac{m}{v} \quad (2.17)$$

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

$$v_s = v'_a \quad (2.18)$$

a massa da água deslocada será:

$$m'_a = m_a + (m_s - m_{p(a+s)}) \quad (2.19)$$

e finalmente teremos a equação para o cálculo da densidade da amostra:

$$\rho_s = \frac{m_s \cdot \rho_a}{m_a + (m_s - m_{p(a+s)})} \quad (2.20)$$

Sendo:

ρ_a = densidade da água a 25°C (g/cm³);

ρ_s = densidade do sólido (g/cm³);

m_a = massa de água (g);

m_s = massa do sólido (g);

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

m'_a = massa de água deslocada (g);

v_a = volume da água (cm³);

v_s = volume do sólido (cm³);

v'_a = volume de água deslocada com adição do sólido no picnômetro (cm³).

A massa do sólido foi determinada utilizando uma balança analítica de precisão, bem como a massa do picnômetro vazio e do mesmo contendo água destilada e, então; transferiu-se o sólido para um picnômetro, parcialmente cheio com água destilada, onde foi feita uma nova pesagem (FERNANDES, 2012).

2.3 Difratometria de Raios-X e Refinamento Rietveld.

Em 1895, o físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen através de seus estudos com os raios catódicos, observou que um anteparo recoberto por platino-cianeto de bário apresentava o fenômeno da fluorescência quando expostos a radiação emitida pelo tubo de raios catódicos. Essa radiação não eram, em si, os raios catódicos (feixe de elétrons), mas algo que se propagava como uma onda eletromagnética, como era de natureza desconhecida foi denominada raio x (SASAKI, 2000). Em 1912, Max Von Laue realiza seu experimento de difração de raio x em um cristal de sulfato de cobre, mostrando que a rede cristalina comporta-se como grade de difração tridimensional (SASAKI, 2000). Após esse trabalho, o qual laureou Laue com prêmio Nobel em 1914, os raios x passaram a ser utilizados no estudo da rede cristalina dos materiais.

Em 1913, Sir William Henry Bragg e seu filho Sir William Lawrence Bragg propuseram sua famosa formulação da difração, a lei de Bragg. Os Bragg receberam o Prêmio Nobel de Física em 1915 por seu trabalho na determinação das estruturas cristalinas do NaCl, do ZnS e do diamante (SASAKI, 2000).

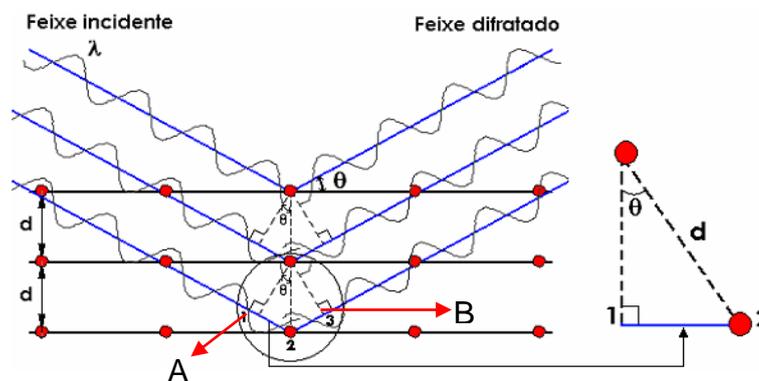
Bragg deduziu que o feixe incidente normal ao plano de difração produz um feixe difratado, que é sempre coplanar e que o ângulo entre o feixe difratado e o transmitido é sempre 2 vezes o ângulo incidente normal a superfície. Assim, a diferença de um caminho é o número inteiro de comprimento de onda que é igual à soma das distâncias A e B. Essa soma, quando há interferência construtiva, dará um número inteiro de comprimento de onda (CULLITY, 2001). Desse modo,

$$|A| = |B| = d \sin\theta \quad (2.21)$$

Logo,

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (2.22)$$

Figura 2.9: Difração de raios-x pelos planos de Bragg.



Fonte: (ROCHA, 2009).

O difratômetro é o instrumento utilizado no método de difração para amostra em pó. Neste equipamento, a captação do feixe difratado é feita por meio de um detector, disposto de acordo com um arranjo geométrico denominado geometria parafocal Bragg-Brentano (CULLITY, 2001). As intensidades obtidas em ângulos 2θ , representadas através dos picos nos difratogramas (ou padrões difratométricos), correspondem à difração do feixe incidente por um determinado conjunto de planos do cristal, que possuem uma mesma distância interplanar, cada qual com índices de Miller hkl . O padrão difratométrico representa uma coleção de perfis de reflexões (difrações) individuais (ou picos difratados), cada qual com sua altura, área integrada, posição angular e largura que decaem gradualmente à medida que se distanciam da posição de altura máxima do pico.

Desse modo, cada composto cristalino apresenta um difratograma característico, e isto pode garantir a sua identificação através da comparação com o padrão difratométrico das fases ou compostos individuais organizados (coletados, editados, publicados e distribuídos) e mantidos pelo International Center for Diffraction Data (ICDD) e Joint Committee for Powder Diffraction Studies (JCPDS).

Um método desenvolvido por H. Rietveld, no final da década de 1960 permite a realização do refinamento desses difratogramas de forma a ajustar, simultaneamente, a cela unitária, a estrutura cristalina (RIETVELD, 1969). Além de promover uma análise quantitativa de fases e determinação de orientação preferencial. Isso com maior precisão que outros métodos realizavam separadamente (CULLITY, 2001).

Inicialmente, o método Rietveld foi aplicado no refinamento dos parâmetros estruturais de amostras analisadas por difração de nêutrons com comprimento de onda fixo. Em 1977, Malmros e Thomas (Malmros, 1977), Young ET al (Young, 1977; 1993) Khattak e Cox (Khattak,1977) desenvolveram programas que poderiam ser aplicados tanto para difração de nêutrons quanto para difração de raios-X (CULLITY,2001).

Diversos programas foram desenvolvidos para realizar computacionalmente, o refinamento Rietveld. Dentre os esses softwares tem-se: DBWS, GSAS, Fullprof, Philips PC-Rietveld, Riqas, Rietan dentre outros (CULLITY, 2001) são amplamente utilizados pela comunidade científica. Neste trabalho, foi utilizado o programa DBWS9807.

O método Rietveld baseia-se no método de aproximação numérica denominado de mínimos quadrados residuais. Os programas que utilizam esse método minimizam a função S_y , qual corresponde à soma sobre todos os pontos do padrão de difração da diferença entre a intensidade observada e calculada.

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2. \quad (2.23)$$

onde y_i é a intensidade observada para o i -ésimo ponto, y_{ci} é a intensidade calculada no i -ésimo ponto e $w_i=1/y_i$.

Outro parâmetro importante do refinamento é a função “*background*”. Essa função foi utilizada nesse trabalho pode ser definida como:

$$y_{bi} = \sum_{n=0}^5 B_n \left[\left(\frac{(2\theta_i)}{BKPOS} \right) - 1 \right]^n. \quad (2.24)$$

Onde BKPOS é o valor inicial que deve ser especificado pelo usuário no arquivo de entrada (WILES, 1969).

Outro parâmetro no refinamento é a função perfil para usada para ajustar os perfis dos picos em todo o padrão de difração. Esta função depende fortemente do alinhamento do equipamento e, principalmente, do tipo de fonte de radiação. Esta função é bastante importante

porque extrairá as informações contidas na largura dos picos de difração, por exemplo, a largura e meia altura (FWHM) contêm contribuições do tamanho do cristalino e de microstrain (deformação nos cristalitos da amostra causada por distorções na rede cristalina).

Além desses parâmetros, têm-se três fatores de confiança, R_{wp} , R_e e S . Em relação ao fator R_{wp} (erro residual), o indicativo da confiabilidade e qualidade do refinamento é a convergência para valores pequenos desse fator a cada ciclo de refinamento. Com relação ao fator R_e , denominado fator de confiança esperado, indica o limite mínimo que a simulação pode atingir, ou seja, o limite mínimo em que o R_{wp} pode assumir (CULLITY, 2001). Outro detalhe importante em relação ao R_e e o R_{wp} é que esses fatores são utilizados no cálculo de outro fator de confiança, o “*Goodness-of-fit*”, representado geralmente por S ou χ^2 , o qual é definido matematicamente como,

$$S = R_{wp} / R_e. \quad (2.25)$$

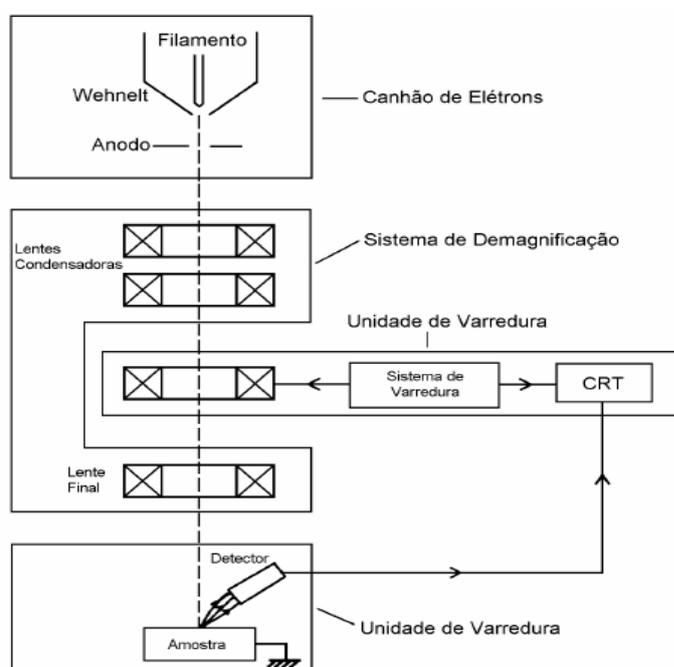
Sendo que a qualidade do ajuste é melhor quando esse fator se aproxima de 1 (SASAKI, 2000).

2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é uma poderosa ferramenta para o estudo de microestruturas. O termo microestrutura é utilizado para descrever as características estruturais encontradas nos materiais poligranulares (policristalinos ou polifásicos). As microestruturas podem ser caracterizadas pelo tipo, proporção e composição das fases presentes, e pela forma, tamanho, distribuição e orientação dos grãos (BRAGANÇA; BERGMANN, 2004). O MEV é composto basicamente por três sistemas: um de iluminação, um de detecção e um de registro. O sistema de iluminação é composto por um canhão que produz e acelera os elétrons por emissão termiônica, lentes eletromagnéticas: condensadoras e lente objetiva, que coletam e dirigem os elétrons (BRAGANÇA; BERGMANN, 2004; GOLDSTEIN et al, 1992). O interior do microscópio é mantido em vácuo a fim de se evitar desvios no feixe eletrônico (MACÊDO, 2003). A representação esquemática de um MEV se apresenta na Figura 3.10.

Além de produzir imagens de alta resolução, o MEV possui um recurso denominado EDX (*Energy Dispersive X-ray*), o qual possibilita a análise química elementar pontual (BRAGANÇA;BERGMANN,2004), sendo essa análise tanto qualitativa como quantitativa dos elementos químicos presentes. As imagens geradas pelo MEV são oriundas de elétrons secundários retroespalhados, enquanto que os raios-X característicos do EDX são resultantes do bombardeamento do feixe de elétrons original sobre a amostra (GOLDSTEIN et al, 1992).

Figura 2.10: representação esquemática de um Mev.

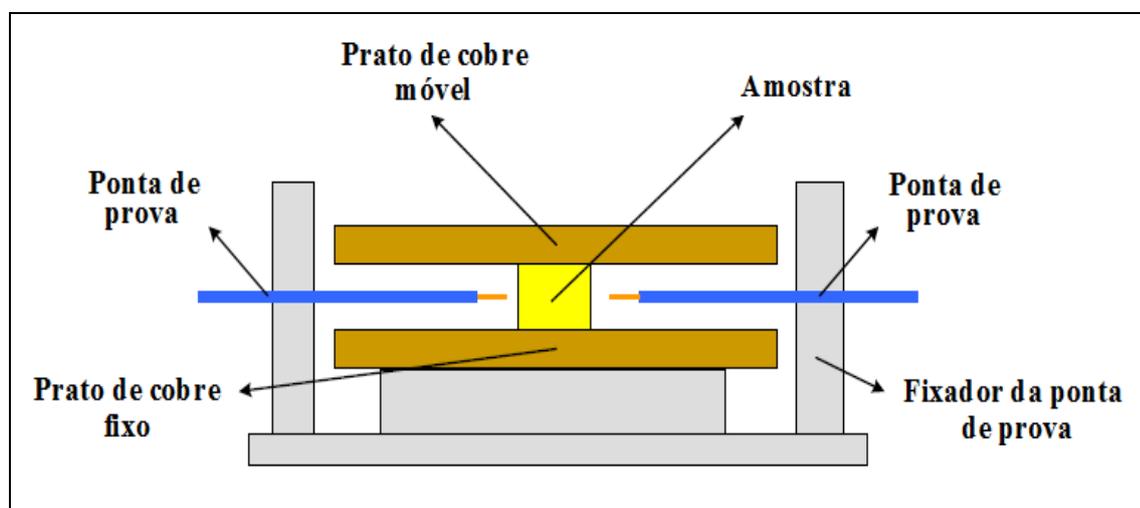


Fonte: (MALISKA, 2013)

2.5 O método Hakki-Coleman

O método de medição da ressonância introduzido por Hakki e Colemanem 1960 permite estudar as características dielétricas de uma amostra na faixa de micro-ondas (HAKKI; COLEMAN, 1960). Esse método utiliza uma amostra de formato cilíndrico, posicionada entre duas placas de cobre como mostra a Figura 2.11.

Figura 2.11 – Representação do sistema de medição que utiliza o método de Hakki e Coleman (1960)



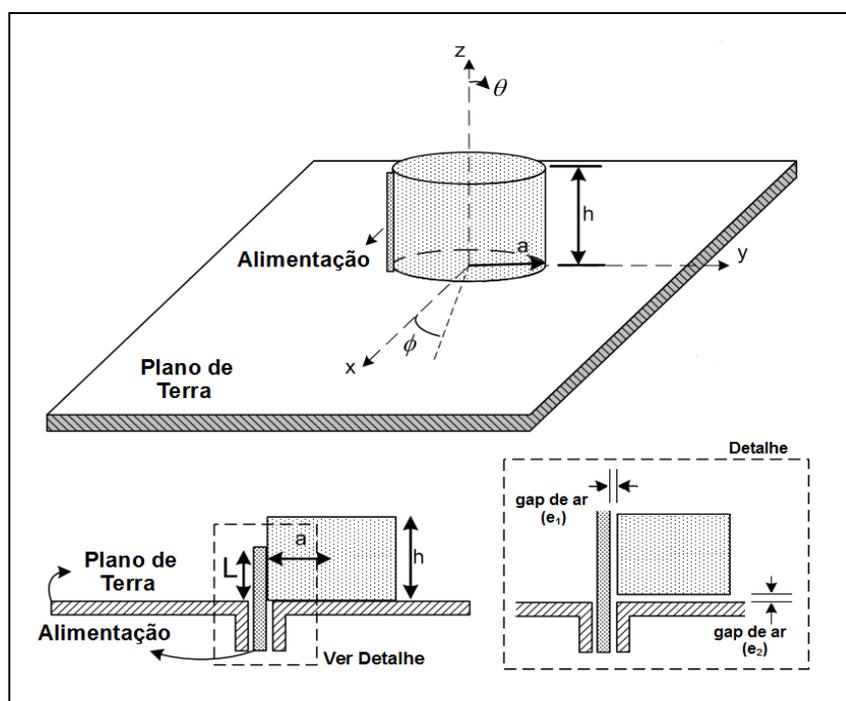
Fonte: (adaptado de SEBASTIAN, 2008).

Este tipo de medida permite a verificação da propagação de vários modos TE e TM, sendo o modo TE_{011} , um dos mais utilizados devido à sua fácil identificação (DUBE et al. 1997 apud COSTA, 2007).

O sinal de micro-onda é sempre transmitido quando as frequências produzidas pelo analisador coincidem com as frequências de ressonância naturais da amostra, por isso, a amostra é chamada de ressoador dielétrico (RD). O analisador de rede interpreta os sinais detectados pela antena receptora e, com auxílio de um *software* é analisado o espectro característico da amostra para determinar os modos de ressonância do ressoador, a permissividade dielétrica (ϵ), a tangente de perda dielétrica ($\tan\delta$) e o fator de qualidade do material ($Q = 1/\tan\delta$) (SALES, 2010).

Complementarmente às medidas realizadas pela técnica de Hakki-Coleman, foram realizadas medidas na faixa de microondas, com o auxílio de um analisador de rede HP8716ET, pelo uso da técnica introduzida por Long em 1983, na qual as amostras são excitadas por um cabo coaxial (feed probe), estando acima de um plano aterrado com dimensões iguais a 35,5cm x 30cm x 2,14mm, como mostra a Figura 4.7. O cabo coaxial é conectado ao plano de terra através de um conector SMA soldado a este plano (LUK; LEUNG, 2003.RODRIGUES, 2010).

Figura 2.12. (a) Configuração da antena sobre o plano terra; (b) Vista de perfil; (c) Detalhe ampliado do gap de ar.



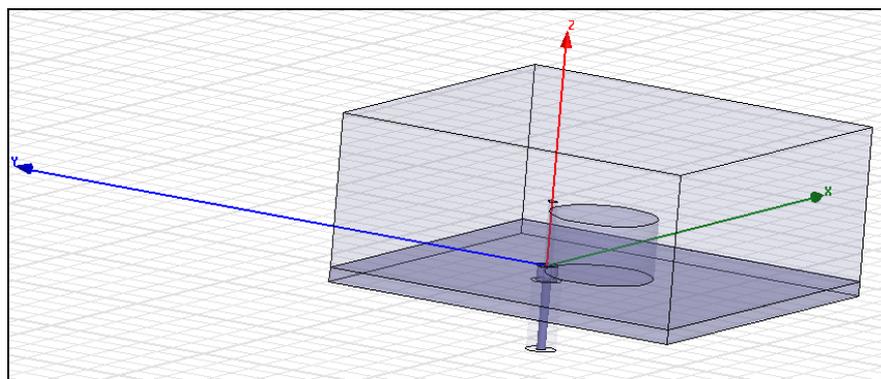
Fonte: (SEBASTIAN, 2008).

2.6 Simulação numérica

O programa HFSS é o acrônimo High Frequency Sfructure Simulator, desenvolvido pela ANSYS, Inc. que calcula os parâmetros “S” (KAI, 2000) de estruturas passivas e a distribuição tri-dimensional dos campos dentro de uma estrutura. Os parâmetros S são relações entre ondas que entram e saem nos portos do dispositivo a caracterizar. O S_{11} é o coeficiente de reflexão de entrada. O S_{12} é o coeficiente de transmissão, o S_{21} é o coeficiente de transmissão inverso e o S_{22} é o coeficiente de reflexão da saída (KAI, 2000; ALMEIDA, 2011).

O HFSS utiliza o método de elementos finitos em seus processos de simulação. Esse método consiste em dividir em pequenas regiões (elementos) o objeto que está sendo analisado como mostra a Figura 2.12. Através desse programa, podem-se estimar diversos parâmetros de uma antena, como diagramas de radiação, diretividade, ganho, dentre outros (ALMEIDA, 2011).

Figura 2.12: Exemplo dos elementos finitos distribuídos na DRA e no plano de terra.



Fonte: (FERNANDES,2012)

Nesse capítulo serão descritas as etapas da metodologia experimental utilizada para produção do material, caracterização e verificação do desempenho do material dielétrico em rádio frequências, micro-ondas e luminescência. A Figura 2.14 mostra o fluxograma dessas etapas.

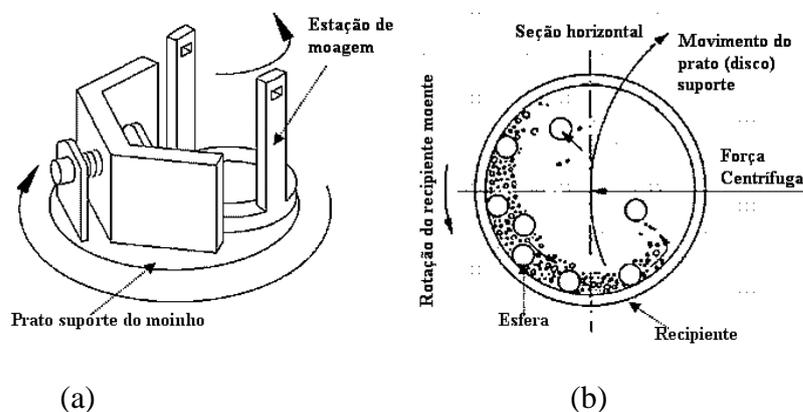
2.7. Preparação do NN

O método de síntese utilizado nessa pesquisa é denominado de reação de estado sólido, também denominado método cerâmico convencional. Foram utilizados, na preparação da matriz $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$, os óxidos Na_2CO_3 (Vetec, 98%) e Nb_2O_5 (Aldrich, 99,9%).

Esses óxidos foram pesados em uma balança de precisão, obedecendo à estequiometria necessária para obtenção da fase desejada. Os reagentes foram misturados em um almofariz e macerados com um pilão, a fim de se obter uma homogeneidade do pó. A mistura foi colocada em invólucros de poliacetal, acrescida de esferas de zircônia, obedecendo à proporção de 97,7g esferas para cada 10g de reagentes, os invólucros lacrados foram

colocados em um moinho planetário com o objetivo de realizar a moagem mecânica de alta energia, melhorando a homogeneização dos reagentes de partida e promovendo uma diminuição do tamanho das partículas do pó, uma representação esquemática é mostrada na Figura 2.13. A moagem foi feita em temperatura ambiente com um tempo 3 h e a velocidade angular de 360 rpm, escolhida para promover a rotação dos invólucros contendo as misturas de pós.

Figura 2.13 - (a) Estação de moagem e suporte do moinho para os recipientes, (b) movimentos experimentados pelo recipiente durante a moagem mecânica



Fonte: (FREIRE, 2008).

Após a moagem mecânica de alta energia, o pó resultante foi transferido para um bocadinho de alumina e levado ao forno resistivo da marca “Jung”, para que fosse calcinado a 850°C, durante 3 h. Partindo da temperatura ambiente a uma taxa de 5°C/min, permanecendo durante 120 min na temperatura de 200°C.

A reação química que melhor descreve a síntese, ignorados outros mecanismos que possam envolver reações intermediárias (OLIVEIRA, 2012), é representada pela Equação 4.1.



2.8 Caracterização estrutural do NN

Depois da calcinação, usou-se a técnica de Difractometria de Raios-X para análise estrutural do pó. Essa análise foi feita utilizando o software *Philips X'Pert HighScore* para comparação dos picos obtidos com a literatura, assim como também foi utilizado o software *DBWSTools 2.3 Beta* para o refinamento dos dados.

2.8.1 Difração de Raios-X

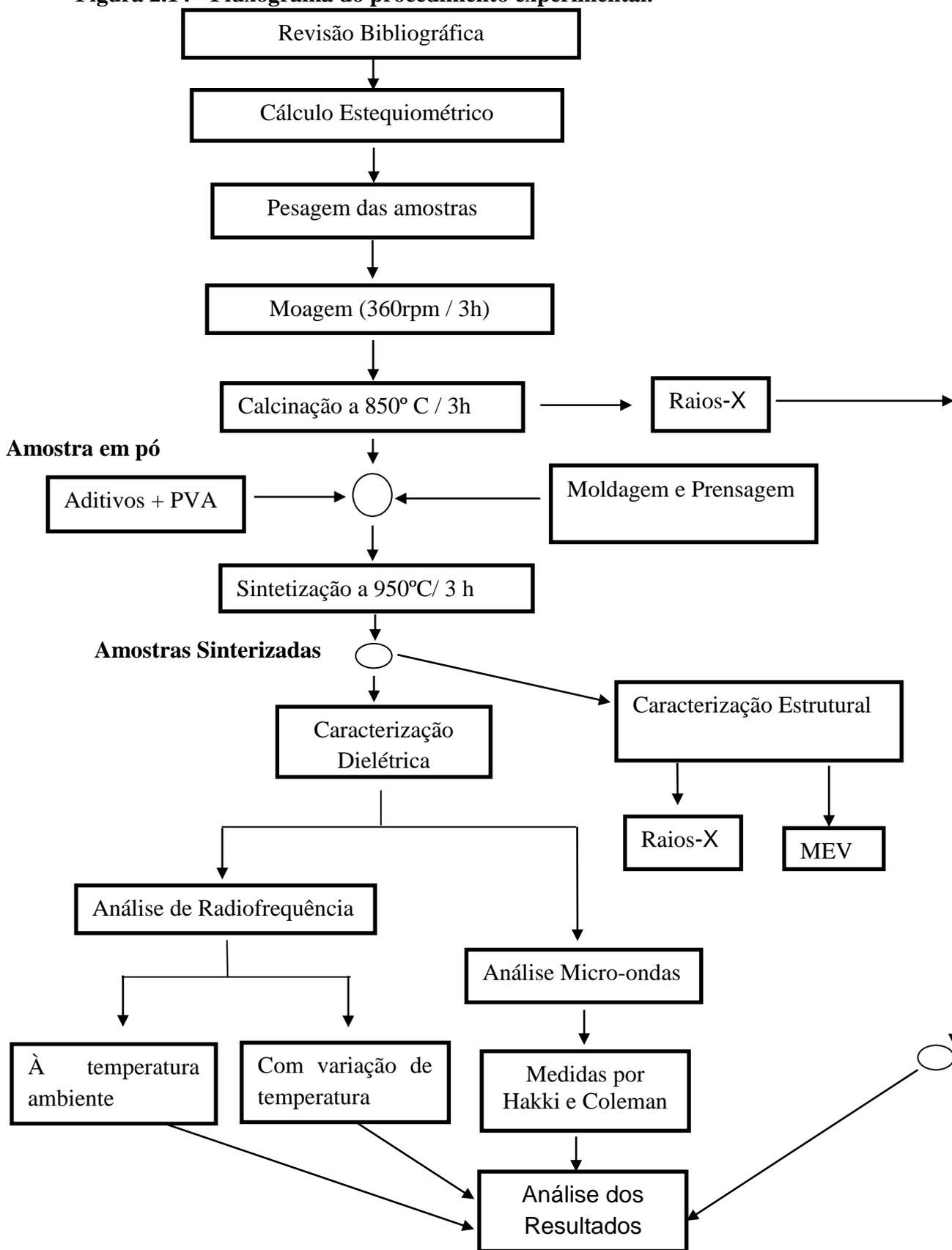
Foi utilizado para medida um tubo de Cobre com comprimento de onda de 1,5418Å. Em uma faixa de 10 a 90°. Incremento de 0,01 e tempo por passo de 19,2 s. Com rotação na porta amostra de 30° por min. A difratometria foi realizada em temperatura ambiente por um difratômetro de Raios-X *Rigaku* modelo *D/MAX-B* na geometria parafocal Bragg-Brentano com um passo de 0,01° sobre uma faixa angular de 10° a 90° (2θ) e velocidade angular do feixe igual a 30°/min em modo contínuo. Este difratômetro é composto por um monocromador, um tubo convencional de Raios-X com alvo de cobalto e ajustado para operar com 40 kV e 25 mA, um goniômetro, um conjunto de fendas e um sistema de detecção. Foi utilizada radiação das linhas $K\alpha_1$ de Cobre, o qual possui comprimento de onda aproximadamente igual a 1,5418Å. Os pós das amostras foram colocados e fixados em suporte apropriado para que fossem submetidos à incidência de um feixe de Raios-X.

2.8.2 Identificação estrutural e refinamento

Com os dados de saída oriundos da difratometria, as fases foram identificadas pelo programa *Philips X'Pert HighScore*, em conjunto com o banco de dados do *Joint Committee for Powder Diffraction Studies* (JCPDS) e do *International Center for Diffraction Data* (ICDD), através da comparação do difratograma com padrões difratométricos das fases individuais disponibilizados nestes bancos de dados. Os difratogramas obtidos foram refinados pelo método Rietveld (RIETVELD, 1969) utilizando o programa *DBWSTools 2.3 Beta*, no intuito de calcular a concentração das fases e os parâmetros de rede do material.

No arquivo de controle de entrada de dados (ICF) para o refinamento do programa *DBWSTools 2.3 Beta* foram selecionadas as seguintes instruções no modelo de refinamento:

Figura 2.14 - Fluxograma do procedimento experimental.



Fonte: Próprio Autor

- a) Raios-X (0);
- b) Função perfil *Pseudo-Voigt* (5);
- c) Número de fases igual a um para a fase isolada identificada (1);
- d) Modelo de *background* representado por polinômio de 5ª ordem em 2θ (0);
- e) Nenhuma região excluída (0);
- f) Nenhum conjunto de fatores de espalhamento atômico adicionados manualmente (0);
- g) Difrátômetro de Raios-X (0);
- h) Função *March-Dollase* como modelo de orientação preferencial (1);
- i) Modelo de assimetria de *Riello* (1);
- j) Modelo de rugosidade combinado (1);
- k) Formato livre para arquivo de entrada contendo os dados de difração observados (1);
- l) Nenhuma correção ou utilização de padrão interno para absorção (0).

A base de onde obtiveram-se a maioria dos parâmetros instrumentais e estruturais para o refinamento foi o banco de dados do *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) da Capes e, para isso, coletamos as informações indispensáveis acerca da estrutura do material contidas no referido arquivo. Neste arquivo de entrada, em formato de texto, há todos os dados da estrutura de um material similar ao da amostra identificada, com sequências de *codewords* que determinam quais os parâmetros instrumentais e estruturais a serem refinados. A sequência usada no processo de refinamento é mostrada na Tabela 2.1.

Tabela 2.1-A sequência usada no processo de refinamento.

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

Fonte: (Próprio autor)

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

2.9 Fabricação de amostras cerâmicas de NN com adições

Após a análise do pó por DRX, obteve-se a confirmação da uma fase do NN. Partiu-se para a preparação das séries de amostras cerâmicas com as adições TiO_2 (VETEC 99, 9 %) e V_2O_5 (Aldrich, 99,9%). As séries foram fabricadas em dois tamanhos, um tamanho para a análise em RF e outro tamanho maior para análise em MW. As amostras para análise em RF são moldadas em uma fôrma cilíndrica de aproximadamente 12 mm de diâmetro, onde recebem a pressão de 2 toneladas (18,84 MPa) em uma prensa hidráulica, ficando com altura entre 1,2 a 1,4mm de altura. O pó do NN calcinado recebeu as adições de 0, 2, 5 e 10% em massa de TiO_2 e V_2O_5 . Foi acrescentado, para cada adição, cerca de 5% em massa do ligante PVA (Álcool polivinil, 10% vol.) para promover plasticidade ao pó cerâmico, reduzindo a fragilidade, facilitando a sua compactação no molde e posterior retirada. Depois, as amostras foram prensadas, colocadas em refratário e sinterizadas nas temperaturas de 950°C. A sinterização,

com a referida temperatura, teve duração de 3h, porém, com vistas em um tratamento térmico para eliminação de umidade, houve um degrau intermediário na rampa de subida de temperatura em 200°C por 60 min. Esse degrau intermediário ajuda na densidade final. As amostras que seriam usadas para análise de RF e MW, foram sinterizadas partindo ambas da temperatura ambiente, porém, há uma taxa de 5°C/min e 1°C/min respectivamente. A Tabela 2.2 apresenta a nomenclatura, adição, ligante e temperatura de sinterização para as amostras produzidas.

Tabela 2.2 - Identificação da série cerâmica NN produzida.

Amostra	Aditivo (% em massa)	Ligante (% em massa)	Temperatura e tempo de Sinterização
NN00	0	5% PVA	950°C - 3h
NN2Ti	2% TiO ₂	5% PVA	950°C - 3h
NN5Ti	5% TiO ₂	5% PVA	950°C - 3h
NN10Ti	10% TiO ₂	5% PVA	950°C - 3h
NN2V	2% V ₂ O ₅	5% PVA	950°C - 3h
NN10V	5% V ₂ O ₅	5% PVA	950°C - 3h
NN10V	10% V ₂ O ₅	5% PVA	950°C - 3h

Fonte: (Próprio autor)

As amostras para análise em MW sofreram o mesmo procedimento, a diferença está no molde usado que tem aproximadamente 18 mm de diâmetro e na maior quantidade de massa usada na procura de obedecer à proporção 2:1 em suas dimensões, ou seja, o diâmetro corresponde ao dobro da altura, para ser possível a identificação do modo TE₀₁₁ da técnica de Hakki e Coleman usada na análise em MW.

2.10. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para as micrografias da superfície, as amostras foram cobertas com uma fina camada de ouro de poucos nanômetros de espessura para facilitar a interação de um fino feixe de elétrons focalizado sobre a área ou micro volume a ser observado em um microscópio eletrônico de varredura (Vega Tescan, XMU II). Essa interação gera sinais que são convertidos

em imagens de excelente nitidez e resolução, utilizadas para caracterizar morfológicamente as espécies sob investigação.

A análise das características morfológicas das espécies em estudo, ou seja, formato, tamanho e maneira de aglomeração das partículas que as compõem, estão fortemente associadas às propriedades dielétricas do material. Desse modo, torna-se possível relacionar e entender os dados obtidos através de outras técnicas experimentais.

2.11 Medidas em rádio frequência

As medidas em rádio frequência foram realizadas em temperatura ambiente, em torno de 25 °C, e variável de 40 a 450 °C . As amostras preparadas para a análise em rádio frequência foram polidas com lixas finas de papel, e sofreram procedimentos distintos.

Para as análises em temperatura ambiente e variável, as mostras tiveram suas bases recobertas por uma solução de prata visando à obtenção de um capacitor, para as amostras serem usadas na obtenção de dados de RF. No dia anterior à realização das medidas, fizemos um tratamento térmico nas amostras, a fim de eliminar toda água absorvida pelo material esfriado espontaneamente após a sinterização. Este tratamento consistiu em submeter o material a uma temperatura de 200°C por duas horas.

2.11.1 Em temperatura ambiente

Para a análise em rádio frequência à temperatura ambiente foram realizadas com um analisador usado para um controlador eletrônico digital micro processado *COEL HW4200*, interligado a uma estufa, e acoplada a um analisador de impedância *Solartron SI 1260*. O programa *Impedbeta*, da Solartron foi utilizado para operação do analisador e obtenção de dados. As medidas realizadas por esse analisador são de capacitância, perdas dielétricas ($\tan \delta$), componentes da impedância real e imaginária, e condutividade AC.

Foi obtido o valor da constante dielétrica (ϵ^*) a partir da capacitância medida $C(\omega)$, da espessura das amostras (t) e da área dos eletrodos (A). $C(\omega)$ foi obtida a partir da impedância

elétrica $Z(\omega)$, que é uma quantidade complexa cujas partes, real e imaginária, correspondem diretamente às componentes real (ε') e imaginária (ε'') da constante dielétrica (MOULSON; HERBERT, 2003):

$$C(\omega) = C'(\omega) - jC''(\omega) = \left(\frac{A}{t}\right) [\varepsilon'(\omega) - j\varepsilon''(\omega)]. \quad (2.27)$$

A partir do ângulo de perdas (δ), 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 (MOULSON; HERBERT, 2003):

$$\operatorname{tg} \delta = C''(\omega)/C'(\omega) = \varepsilon''(\omega)/\varepsilon'(\omega). \quad (2.28)$$

2.11.2 Com variação de temperatura

Essa análise foi feita com o mesmo analisador e os mesmos parâmetros das medidas a temperatura ambiente, porém, o estudo que contou com a variação de temperatura, pôde obter valores de energia de ativação (E_a), a partir da construção do gráfico de Arrhenius (ATKINS; PAULA, 2008):

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left[-\frac{E_a}{KT}\right].$$

(2.29)

em que σ_0 é o chamado fator pré-exponencial, E_a a energia de ativação, K a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta. Além da energia de ativação, com a variação de temperatura foi possível calcular o coeficiente de variação da capacitância com a temperatura (TCC), de acordo com (MOULSON; HERBERT, 2003) a expressão:

$$TCC = \frac{(C_{T_2} - C_{T_1})}{C_{T_1}(T_2 - T_1)}. \quad (2.30)$$

em que C_{T_1} é a capacitância medida na temperatura T_1 (40 °C) e C_{T_2} é a capacitância medida na temperatura T_2 (100 °C).

2.12 Medidas em Microondas

As medidas realizadas na faixa de microondas para caracterização dielétrica das amostras foram obtidas com o uso da técnica Hakki-Coleman, auxiliado por um analisador de rede HP8716ET da *Hewlett-Packard (HP)*, munido de dois cabos coaxiais conectados aos respectivos “*probes*” de transmissão e recepção, juntamente com um sistema Hakki-Coleman, modelo “300C Courtney Ressonator” da Damaskos, Inc. A faixa de frequência do analisador está entre 50 MHz e 13,5 GHz. Os valores de constante dielétrica (ϵ), da tangente de perda dielétrica ($\tan\delta$) e do fator de qualidade (Q) foram obtidos da frequência de ressonância do modo TE_{011} , para cada amostra em temperatura ambiente, utilizando-se o *Software Courtney* da Damaskos, Inc. O modo TE_{011} foi usado por ser o mais utilizado na literatura e por sua fácil identificação (DUBE et al., 1997).

A largura de banda (BW) da DRA foi relacionada com o fator de qualidade Q através da equação (BALANIS, 2009):

$$BW = \frac{\Delta f}{f_0} = \frac{s-1}{\sqrt{sQ}} \quad (2.31)$$

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 0 (zero) dB indicam que toda energia é devolvida à fonte (BALANIS, 2009; KAJFEZ; GUILLON, 1986; LUK; LEUNG, 2003).

2.12.1 Coeficiente de temperatura da frequência de ressonância (τ_f)

O parâmetro que indica a estabilidade térmica do ressoador é conhecido como coeficiente de temperatura na frequência de ressonância (τ_f). Ele indica o quanto à frequência

de ressonância varia com a mudança de temperatura. Em dispositivos eletrônicos como os ressoadores de micro-ondas melhoram seu rendimento quando os valores de τ_f estão os mais próximos possíveis de zero. Circuitos de micro-ondas vão ter valores baixos para τ_f . A origem desta grandeza está relacionada ao coeficiente de expansão linear α_L , a qual afeta as dimensões do ressoador e sua constante dielétrica com a temperatura (SEBASTIAN, 2008; REANEY; IDDLES, 2006).

A equação 4.7, representa a expressão matematicamente para o τ_f (SEBASTIAN, 2008):

$$\tau_f = -\alpha_L - \frac{\tau_\varepsilon}{2}. \quad (2.32)$$

Onde τ_f é o coeficiente de temperatura da permissividade e α_L é o coeficiente de expansão linear do material dielétrico.

Quando a temperatura varia lentamente, pode-se experimentalmente medir o τ_f através do deslocamento do pico de frequência de ressonância. Para a obtenção dos dados do τ_f , deve-se manter a mesma configuração de medição do método apresentado por (COURTNEY, 1970), mantendo o ressoador sob temperatura controlada. Desta forma, a variação da frequência de ressonância é plotada em função da temperatura (SEBASTIAN, 2008; KONO et al., 2006; WERSING, 1996). Se por exemplo à faixa de aquecimento for de 25 a 80°C, então, τ_f é calculado a partir da inclinação da curva usando a Equação 2.33 (SEBASTIAN, 2008):

$$\tau_f = \frac{f_{80} - f_{25}}{f_{25}(80 - 25)} = \frac{1}{f} \frac{\Delta f}{\Delta T} \cdot 10^6. \quad (2.33)$$

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

CAPÍTULO 3

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão descritos os resultados obtidos na pesquisa, os quais se fundamentam nas referências bibliográficas, no trabalho empírico em laboratório, nas medidas em equipamentos adequados segundo técnicas específicas e análise dos dados.

Inicialmente, nas Secções 3.1, 3.2 e 3.3, serão analisados resultados relacionados à caracterização estrutural das amostras produzidas. Na Seção 3.1 são apresentados os difratogramas de raios-X da matriz pura calcinada, das amostras sintetizadas puras e adicionadas com TiO_2 e V_2O_5 . Na Secção 3.2 serão discutidas as micrografias, as quais revelam as características das superfícies das amostras, obtidas através da técnica denominada Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Na secção 3.3, concluída a caracterização estrutural das amostras, foi determinada a densidade das amostras sintetizadas através do método de Arquimedes, também denominado picnometria.

Nas secções seguintes foram analisadas as características dielétricas das amostras, sendo que na 3.4, foi discutido a Espectroscopia de Impedância das amostras a temperatura ambiente e com variação de temperatura na faixa de radiofrequência e nas 3.5 as medidas feitas em micro-ondas (MW) com o uso da técnica de Hakki e Coleman são apresentados. Além dessas caracterizações, foi analisada a histerese elétrica do material na Secção 3.6.

Finalmente, nas Secções 3.7 e 3.8 são apresentados os resultados da simulação numérica dos ressoadores dielétricos e o fite da relaxação dielétrica, respectivamente.

3.1 Caracterizações estruturais das amostras

A caracterização estrutural feita através dos difratogramas de raios-X das amostras revela que a fase $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ é principal, tanto na amostra pura calcinada, como nas amostras sintetizadas puras e como as adições de V_2O_5 e TiO_2 . Desse modo, indicando que esta fase é a que esta sendo trabalhada.

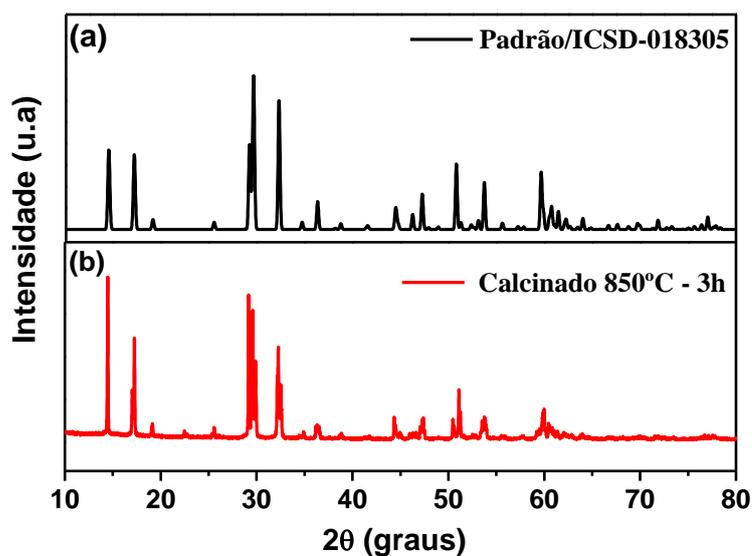
3.1.1 Difração de Raio-X e Refinamento do pó calcinado.

Os resultados dos difratogramas do pó calcinado foram refinados, utilizando o método de Rietveld. Foi observado um alto grau de pureza de 99,92 em massa $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ e apenas

0,08 % da fase NaNbO_3 foi encontrado. O refinamento também apresenta dimensões célula unitária: $a = 10,755 \text{ \AA}$; $b = 6,180 \text{ \AA}$; $C = 12,625 \text{ \AA}$ e ângulos $\alpha = 90^\circ$; $\beta = 106,12^\circ$ e $\gamma = 90^\circ$ que estão relacionados com a simetria da rede monoclinico e grupo espacial $C2/c$ conforme relatado algum (JAHNBERG, 1970; MASÓ; WEST, 2010; OLIVEIRA,2012).

Sobre os raios-x, a Figura 3.1 mostra os padrões de difração em pó à temperatura ambiente para a amostra estudada e padrão de referência da amostra, cujo número do catálogo ICSD é 018305. A Figura 3.2 mostra difratogramas calculados e observados os padrões de difração de raios X, indicando um bom refinamento e que a fase $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ tem alto grau de pureza. Os parâmetros de refinamento estão apresentados nas Tabelas 3.1 e 3.2.

Figura 3.1 - Difratograma: (a) amostra padrão e (b) pó calcinado de NN00.



Fonte: (Próprio autor)

Tabela 3.1- Parâmetros de rede do refinamento da amostra em pó do NN (fase monoclinica) calcinado a 850 °C.

Parâmetros estruturais					
A	10.840	B	6.162	C	12.745
α	90	β	106.4	γ	90
Densidade (g/cm^3)	4.582	Massa (%)	98.72	Molar (%)	99.72

R-P (%)	17.06	R-WP (%)	22.90	R-Esperado	12.76
S	1.79	DW	0.17	Grupo espacial	C2/c

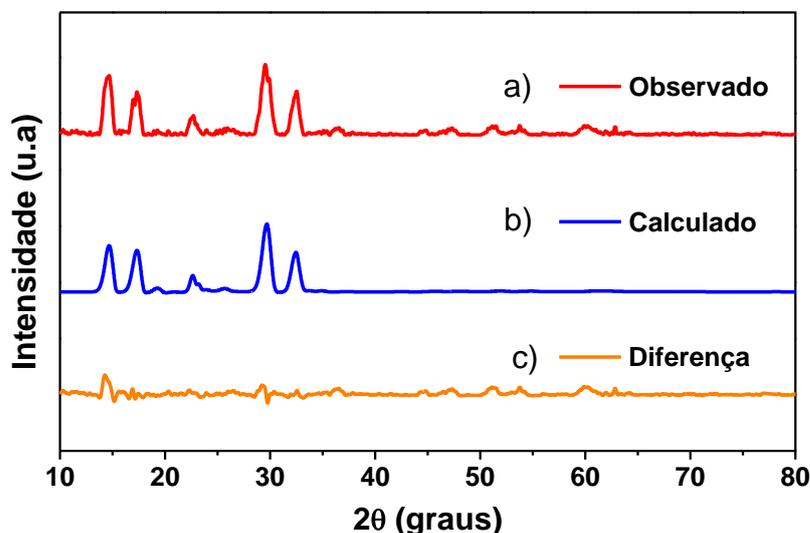
Fonte: (Próprio autor)

Tabela 3.2 mostra os sítios, as posições atômicas (x, y, z) e fator de ocupação (S_o) dos átomos do NN calcinado.

Átomos	Sítio	X	Y	Z	S_o
Nb1	8 f	0,18225	0,57191	0,25027	1,11779
Nb2	4 e	0,0000	0,11700	0,25000	0,92371
Nb3	4 c	0,2500	0,2500	0,5000	1,00000
Na1	8 f	0,08183	0,25045	0,99938	0,79741
O1	8 f	0,23185	0,49772	0,40214	1,01653
O2	8 f	0,15700	0,60100	0,9000	1,00000
O3	8 f	0,6056	0,13500	0,37980	0,88234
O4	8 f	0,12500	0,90413	0,25533	1,00000
O5	8 f	0,15900	0,25400	0,21800	1,00000
O6	4 e	0,0000	0,50500	0,25000	1,00000

Fonte: (Próprio autor)

Figura 3.2 - Padrões de Difração do refinamento de Rietveld para o pó do Calcinado: (a) Observado (b) Calculado e (c) Diferença.



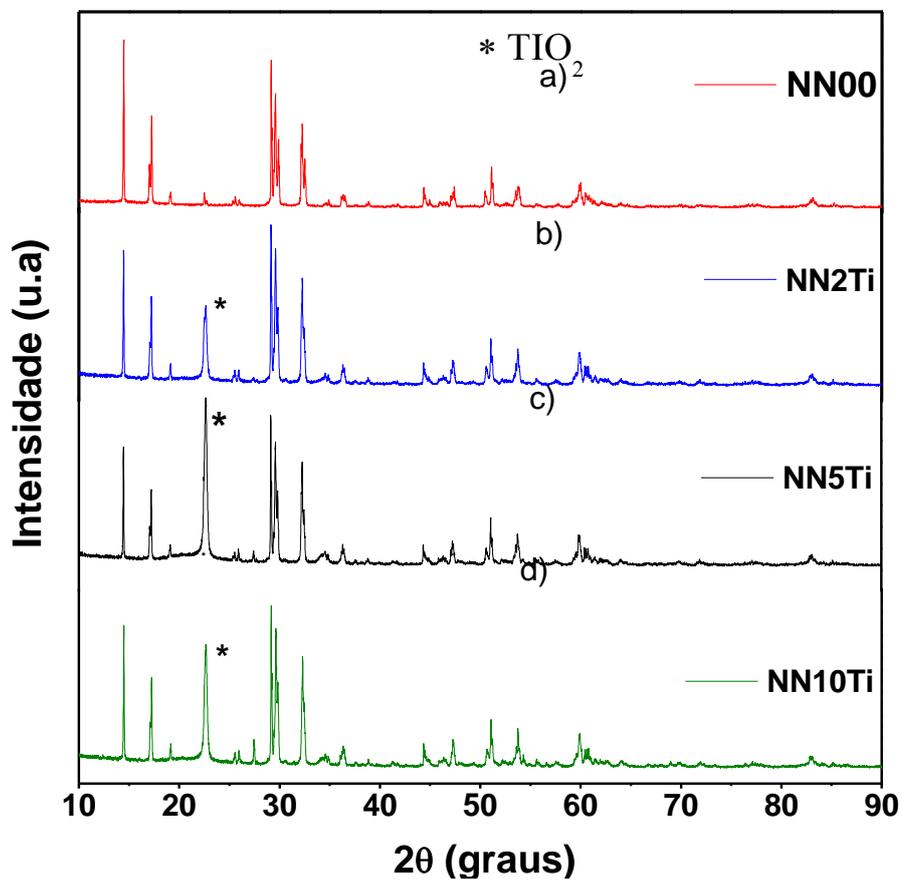
Fonte: (Próprio autor)

3.1.2 Raio-X das amostras com adição

Na Figura 3.3 são apresentados os padrões de difração de amostras NN00, NN2Ti, NN5Ti e NN10Ti, as quais foram sinterizadas a 950°C durante 3 horas. Observou-se que a adição de TiO_2 não teve nenhum efeito sobre a estrutura cristalina básica da fase principal, o $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$, no entanto um pico aparece na 2θ perto 23° em todas as amostras de adições.

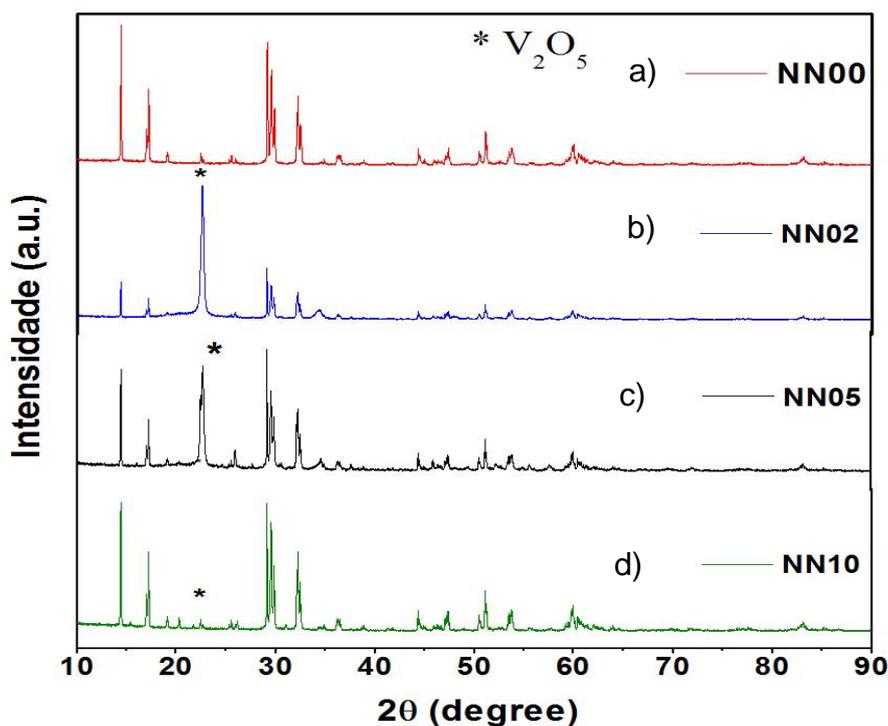
Na Figura 3.4 são apresentados os padrões de difração de amostras NN00, NN2V, NN5V e NN10V, as quais foram sinterizadas a 950°C durante 3 horas. Observou-se novamente que a adição aparentemente não produziu alterações significativas na estrutura da matriz. Contudo foi observada uma intensificação de um pico em torno de 22°, o qual se reduz de intensidade com o aumento da adição.

Figura 3.3 - Difratomogramas das amostras de NN00 sinterizadas a 950°C e adicionadas com TiO₂: (a) Padrão de referência; (b) NN00; (c) NN2Ti; (d) NN5Ti; (e) NN10Ti.



Fonte: (Próprio autor)

figura 3.4 - Difratomogramas das amostras de NN00 sinterizadas a 950°C e adicionadas com V₂O₅: (a) Padrão de referência; (b) NN00; (c) NN2V; (d) NN5V; (e) NN10V.

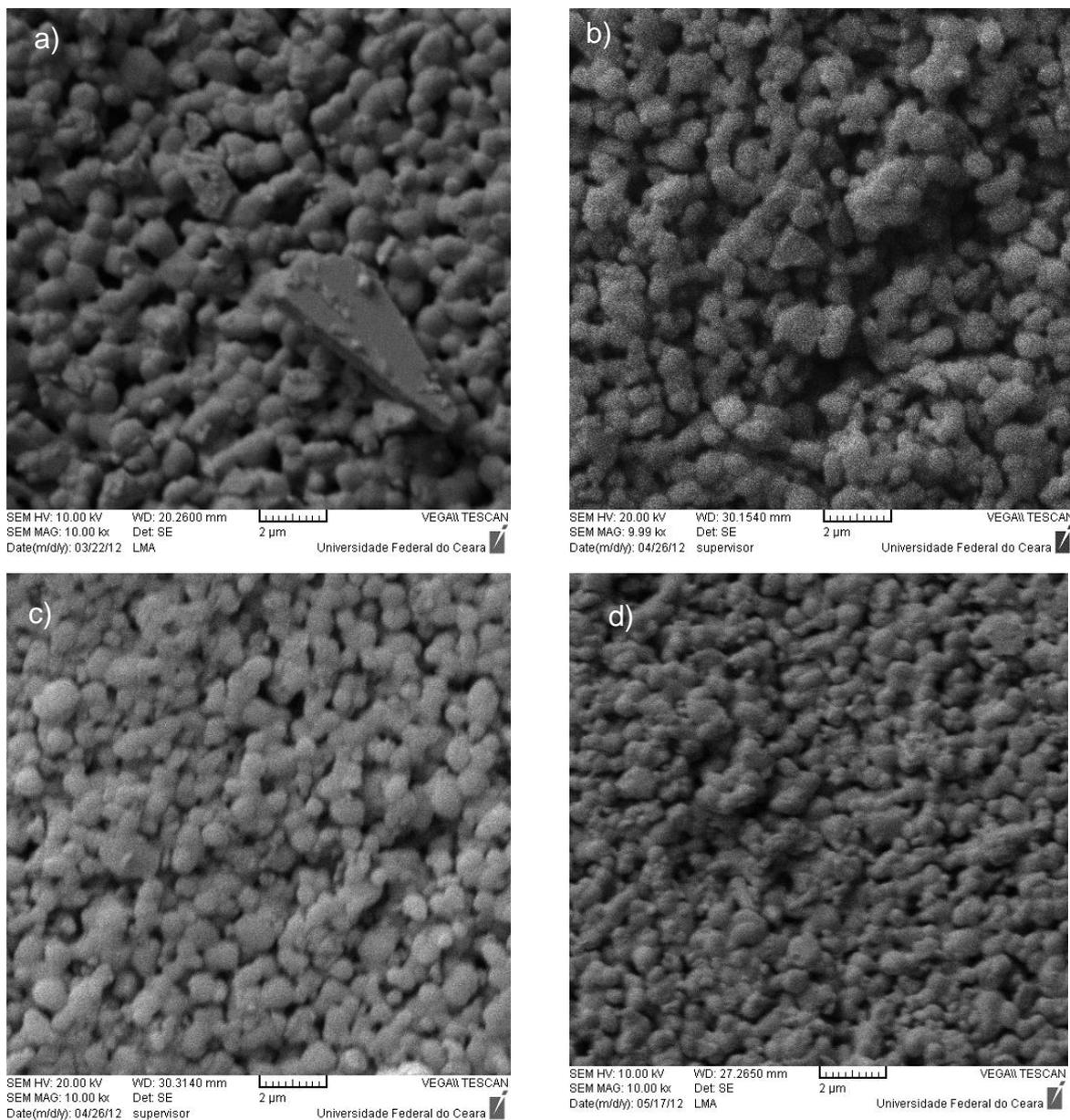


Fonte: (Próprio autor).

3.2 Microestrutura

As micrografias das superfícies das amostras obtidas por MEV, à temperatura ambiente, são apresentadas com fator de ampliação aproximadamente igual a 10.000 vezes. A microestrutura de cada amostra de grãos de tamanhos diferentes mostra indicativa do tipo de material policristalino. Série de amostras sinterizadas a 950°C têm as suas superfícies representados na Figura 3.5. A Figura 3.5a mostra a amostra NN00 puro apresentando superfície porosa, e a distribuição uniforme de grãos maiores tamanhos, de grãos permanecem praticamente ao longo de um intervalo de 1 a 3 μm. O aumento da adição de TiO₂ provoca uma ligeira diminuição de dimensão de grão, como pode ser visto nas Figuras 3.5b, 3.5c e 3.5d.

Figura 3.5 - Micrografia obtida por MEV da superfície da amostra (a) NN00 (b) NN2Ti; (c) NN5Ti e (d) NN10Ti.

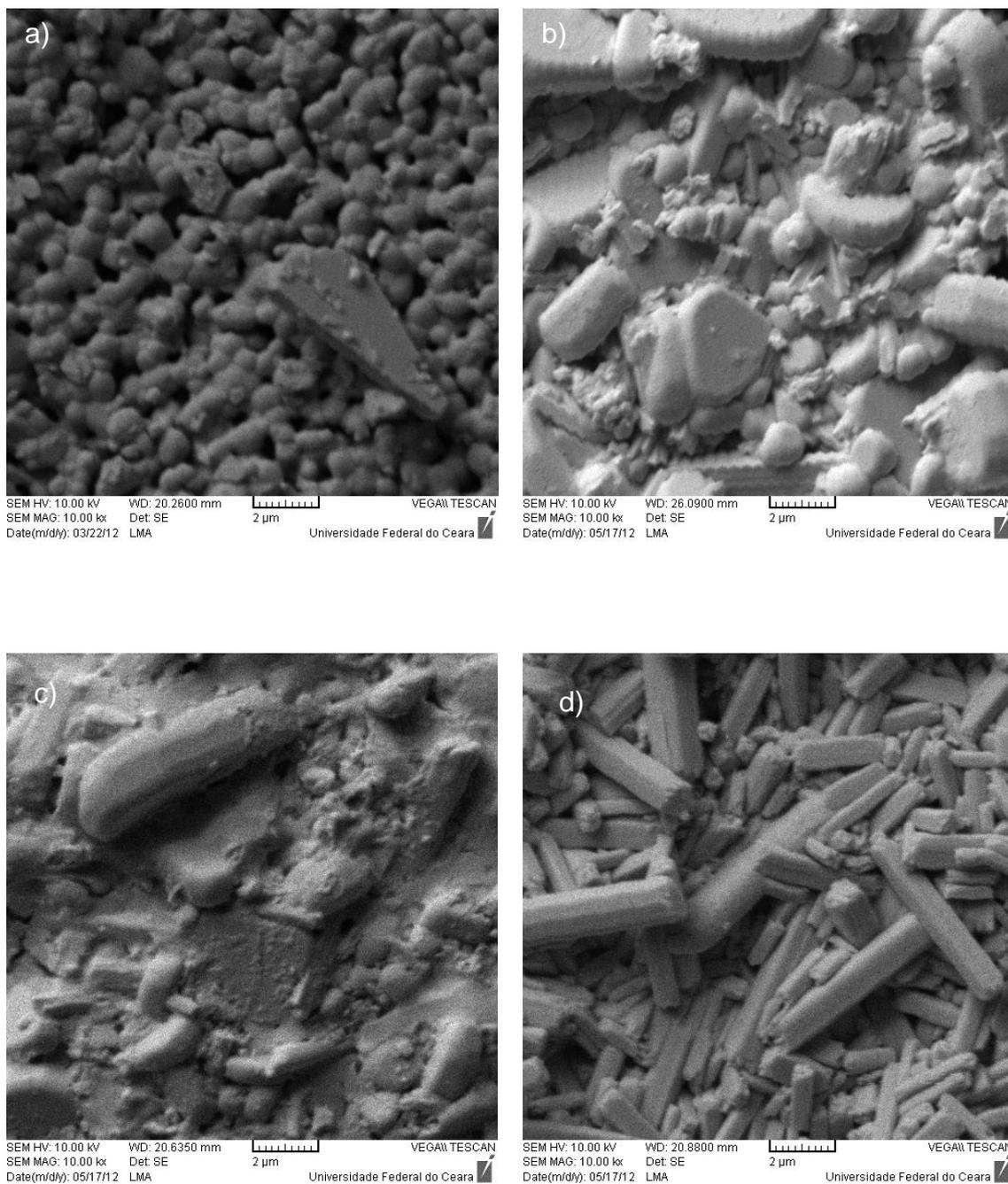


Fonte: (Próprio autor)

Enquanto que a adição de vanádio promove uma maior aglutinação dos grãos e uma mudança na sua morfologia com o aumento da porcentagem de adionante. Na mostra, Figura 3.6a, os grãos se apresentam esféricos, enquanto que na Figura 3.6b surgem placas e grão prismático. Na Figura 3.6c os grãos continuam com aspecto prismático e as placas aparentemente se fundem. Nota-se na Figura 3.6d o aspecto prismático é a morfologia

dominante na superfície. Esse comportamento é descrito na literatura como um rearranjo que promove uma redução da energia na superfície da amostra (Liu, et al 2013).

Figura 3.6 - Micrografias obtidas por MEV da superfície das amostras: (a) NN00 (b) NN2V; (c) NN5V e (d) NN10V.



Fonte: (Próprio autor)

3.3 Picnometria

A tabela 3.3 mostra os resultados das medidas de densidade pelo método de Arquimedes (picnometria). Percebe-se que a adição de TiO_2 promove uma redução da densidade da peça sinterizada enquanto que a adição de V_2O_5 ocorre o oposto, sendo que a menor densidade é obtida para adição de 2% de Ti e maior densidade 2% de V. Uma das possíveis causas para diminuição da densidade das amostras com a adição de TiO_2 , é o fato de que sua densidade é $3,90 \text{ g/cm}^3$ (MOHAMED; HUTAGALUNGA, 2011) sendo portanto menor do que NN00 ($4,75 \text{ g/cm}^3$) (JAHNBERG, 1970). Enquanto o aumento da densidade que ocorre com a adição de V_2O_5 , pois esse óxido atua como fase líquida, visto que seu ponto de fusão é em torno de 690°C (LIDE, 2003; O'NEIL, 2001). Essa fase líquida aumenta a distância de difusão entre os grãos, produzindo assim um aumento da densidade da amostra (VENKATARAMAN; VARMA, 2005).

Tabela 3.3 - Densidade experimental, teórica e densificação (%) das amostras.

Amostra	Densidade Experimental (g/cm^3)
NN00	2,84820
NN2Ti	2,66421
NN5Ti	2,75274
NN10Ti	2,76607
NN2V	3,91768
NN5V	3,65767
NN10V	3,61974

Fonte: (Próprio autor).

3.4 Análise dielétrica em radiofrequência

A análise em radiofrequência das amostras sinterizadas a 950°C foi dividida em duas etapas: uma em temperatura ambiente e a outra com variação de temperatura. As respostas

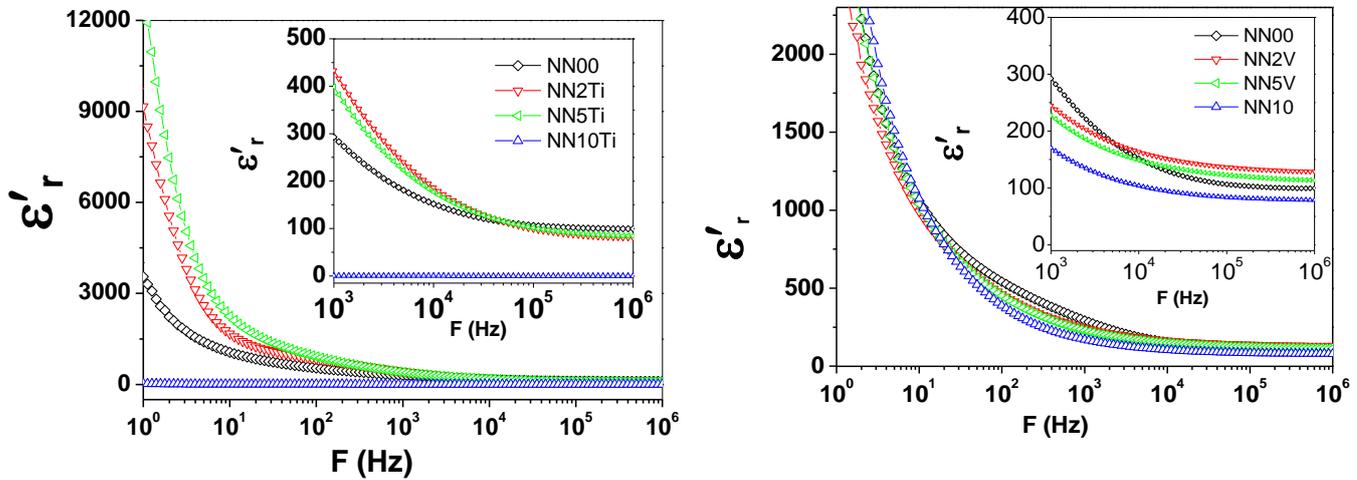
em função da frequência foram apresentadas em diagramas de Bode, enquanto que as análises de polarizações de grão e contorno de grão usaram o diagrama de Argand.

3.4.1 Radiofrequência à temperatura ambiente

As amostras puras e adicionadas com TiO_2 e V_2O_5 foram submetidas a uma diferença de potencial na faixa de radiofrequência (RF) e em temperatura ambiente. O resultado dessas medidas mostra que a permissividade diminui com o aumento do percentual da adição de V_2O_5 nas frequências 100Hz, 10 KHz e 1MHz, enquanto que para a adição de TiO_2 diminui com o aumento da adição na frequência de 10KHz. Percebe-se também que em 100 Hz e 1MHz, permissividade aumenta e depois diminuir com acréscimo da adição de TiO_2 , sendo que nessas frequências a adição de 5 % em massa (NN5Ti) possui maior permissividade, como mostrado na Tabela 3.4.

As medidas de permissividade dielétrica das amostras em função da frequência mostrada na Figura 3.7. Percebe-se que essa grandeza diminui à medida que cresce a frequência. Esse comportamento é explicado pelo fenômeno da relaxação de dipolos, no qual em baixas frequências os dipolos seguem a frequência do campo aplicado (KUMAR et al., 2006).

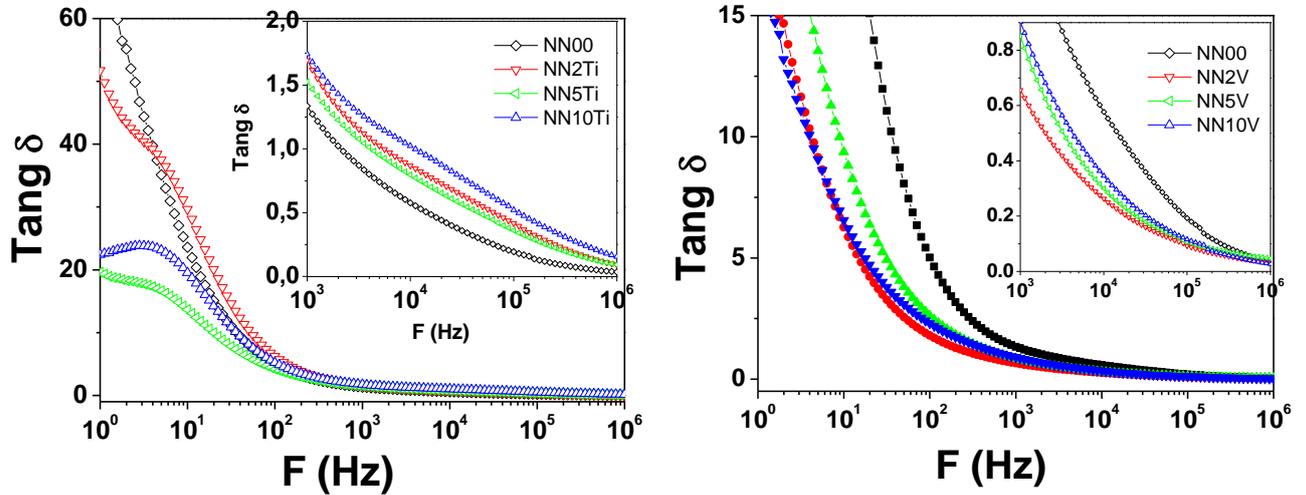
Figura 3.7 - Permissividade dielétrica (ϵ_r') em função da frequência em temperatura ambiente das amostras de NN00 e adicionadas.



Fonte: (Próprio autor).

O gráfico da tangente de perdas, Figura 3.8, mostra que para todas as amostras a tangente de perda diminui com o aumento da frequência. Além disso, percebe-se que a adição de vanádio diminui a tangente de perdas na faixa de frequência utilizada, exceto para a amostra NN5V em 1 MHz. Por outro lado, esse comportamento não é visto na adição de titânio que apresenta uma redução dessa grandeza com a adição sendo que a menor tangente de perda para amostra NN2Ti na faixa de 1kHz a 1Mhz. A Tabela 3.4 traz os valores da permissividade e tangente de perda para os para as frequências de 100 Hz, 10 kHz e 1 MHz.

Figura 3.8 - Tangente de perdas ($\tan \delta$) em função da frequência em temperatura ambiente das amostras.



Fonte: (Próprio autor).

Tabela 3.4 - Permissividade dielétrica (ϵ_r') e tangente de perdas dielétrica ($\tan \delta$) em rádio frequência para as amostras sinterizadas.

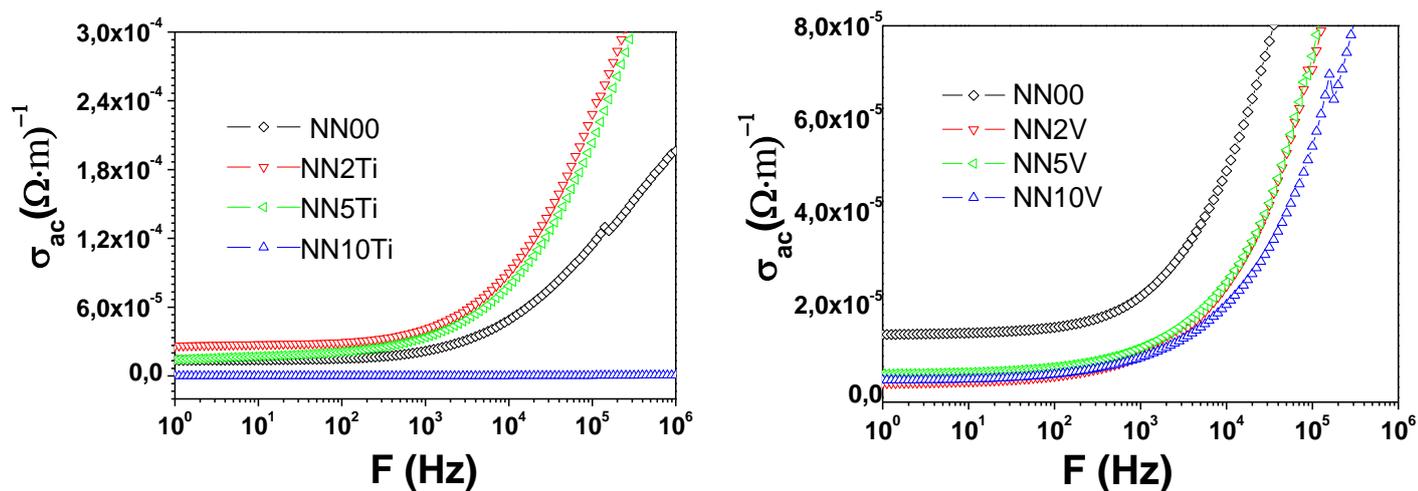
Samples	100Hz		10 KHz		1 MHz	
	ϵ_r'	Tan δ	ϵ_r'	Tan δ	ϵ_r'	Tan δ
NN00	541.71	5.01	152.05	5.77×10^{-1}	99.46	3.55×10^{-2}
NN2Ti	845.47	6.24	186.63	8.69×10^{-1}	80.53	9.20×10^{-2}
NN5Ti	909.19	4.15	177.17	7.96×10^{-1}	84.38	9.22×10^{-2}
NN10Ti	631.82	5.22	130.14	10.2×10^{-1}	81.45	1.55×10^{-2}
NN2V	461.27	1.80	163.86	2.64×10^{-1}	129.29	3.25×10^{-2}
NN5V	449.53	2.61	148.79	3.00×10^{-1}	113.73	4.74×10^{-2}
NN10V	388.11	2.30	103.86	3.46×10^{-1}	79.07	2.65×10^{-2}

Fonte: (Próprio autor).

A Figura 3.9 mostra a variação da condutividade AC com a frequência, à temperatura ambiente para as amostras. Os gráficos mostram um aumento da condutividade com o aumento da frequência. Contudo, as adições de Vanádio promovem valores maiores de condutividade

que a amostra pura no intervalo de frequências superiores a 100KHz. Enquanto que as amostras NN2Ti e NN5T possui maior condutividade que NN00 no intervalo de frequência analisado.

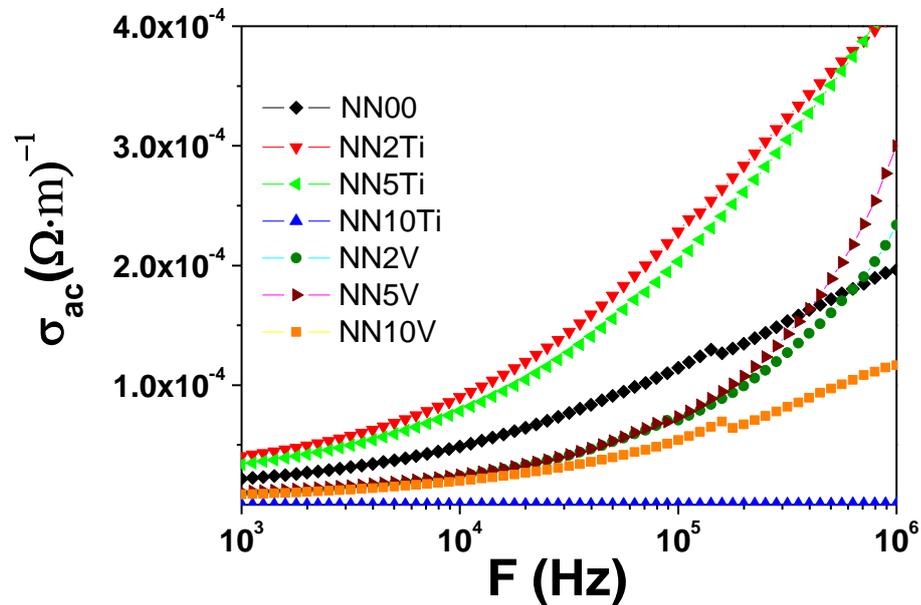
Figura 3.9 - Condutividade AC em função da frequência em temperatura ambiente das amostras sintetizadas.



Fonte: (Próprio autor).

A Figura 3.10 mostra o comportamento da condução em temperatura ambiente para todas as amostras. Nesse gráfico, percebe-se que a amostra NN2Ti apresenta maior condutividade na faixa de frequência apresentado, enquanto que as amostras NN10V e NN10Ti apresentam as menores condutividades.

Figura 3.10 – gráfico comparativo de condutividade AC em função da frequência em temperatura ambiente de todas as amostras sintetizadas.



Fonte: (Próprio autor).

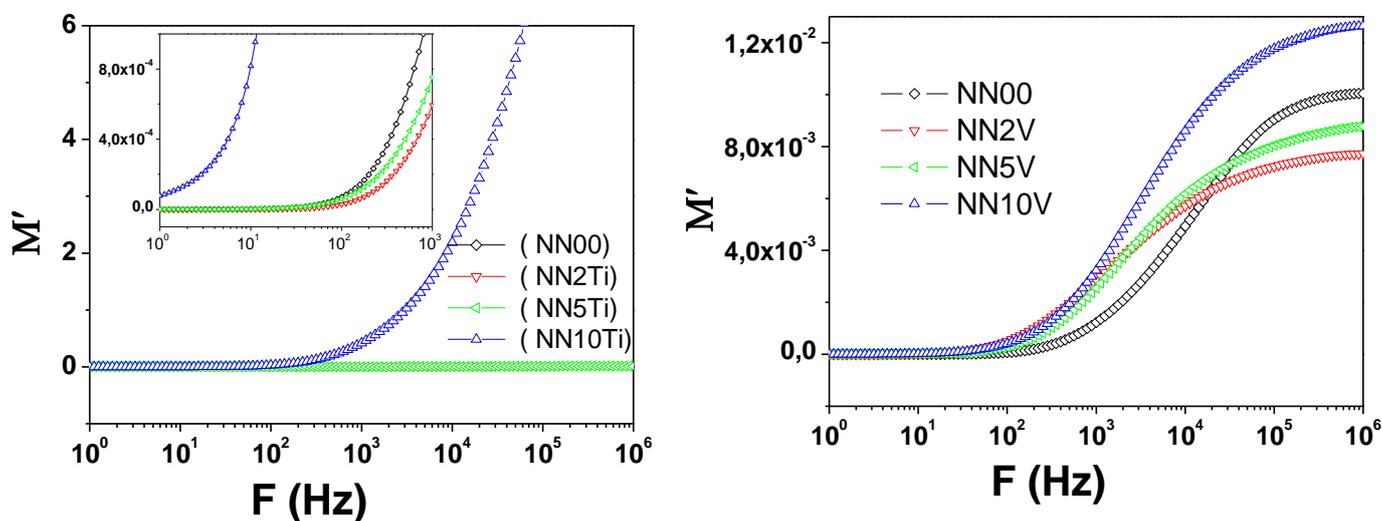
O módulo dielétrico, como discutido anteriormente, está relacionado aos processos de transporte elétrico no material (BARSOUKOV; MACDONALD, 2005). Portanto, essa grandeza permite inferir sobre a polarização da amostra. A Figura 3.11 mostra os gráficos do módulo elétrico (M') real percebe-se que os valores de M' são aproximadamente nulo em baixas frequências para todas as amostras. Contudo, nas amostras adicionadas com Vanádio, à medida que a frequência vai aumentando o valor de M' aumenta e tende a atingir um valor máximo de $M_{\infty} = 1/\varepsilon_{\infty}$ para frequências mais altas. Esse comportamento não é evidente para amostras adicionadas com TiO_2 , pois essas amostras apresentam um diminuto módulo elétrico, exceto a amostra NN10Ti.

As Figuras 3.11 e 3.12 mostram os valores de M em função da frequência, nesse gráfico aparecem picos de relaxação para as amostras. Esse padrão está relacionado com processo de transporte dos portadores de carga (SALES, 2011). Nas amostras adicionadas com vanádio, há explícito deslocamento de pico, pois tanto a amostra pura como as adicionadas apresenta esse comportamento com intensidade muito similar. ao contra

rio da amostra adicionadas com titânio na qual se tem um grande deslocamento de cargas na amostra NN10Ti em relação a pura e demais adicionadas(NN2Ti e NN5Ti).

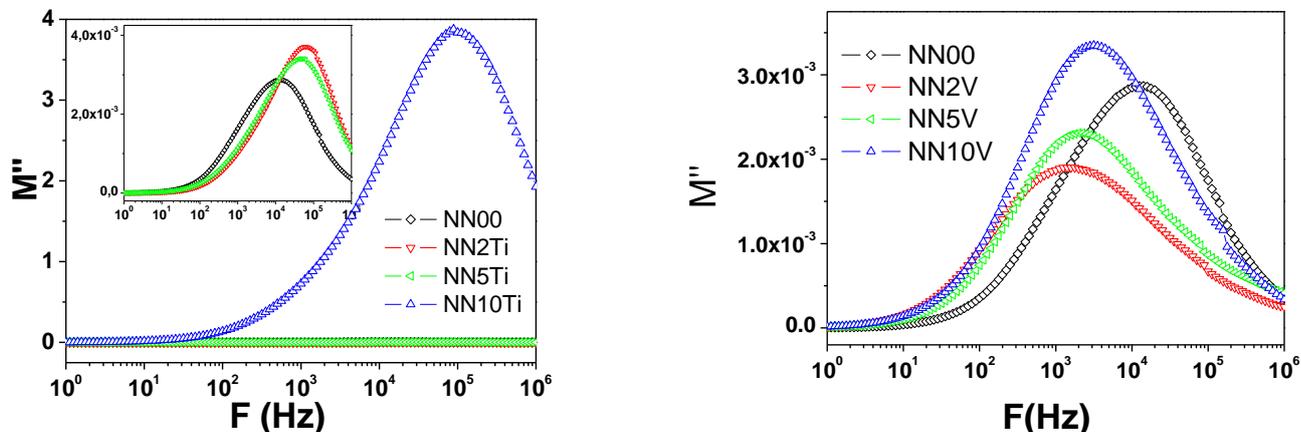
Em altas frequências esse deslocamento dos picos de M'' para pode ser atribuído ao movimento dos íons que estão espacialmente confinados dentro de poços de potenciais (PADMASREE; KANCHAN; KULKARNI, 2006).

Figura 3.11 - Parte real do Módulo em função da frequência em temperatura ambiente das amostras sintetizadas.



Fonte: (Próprio autor).

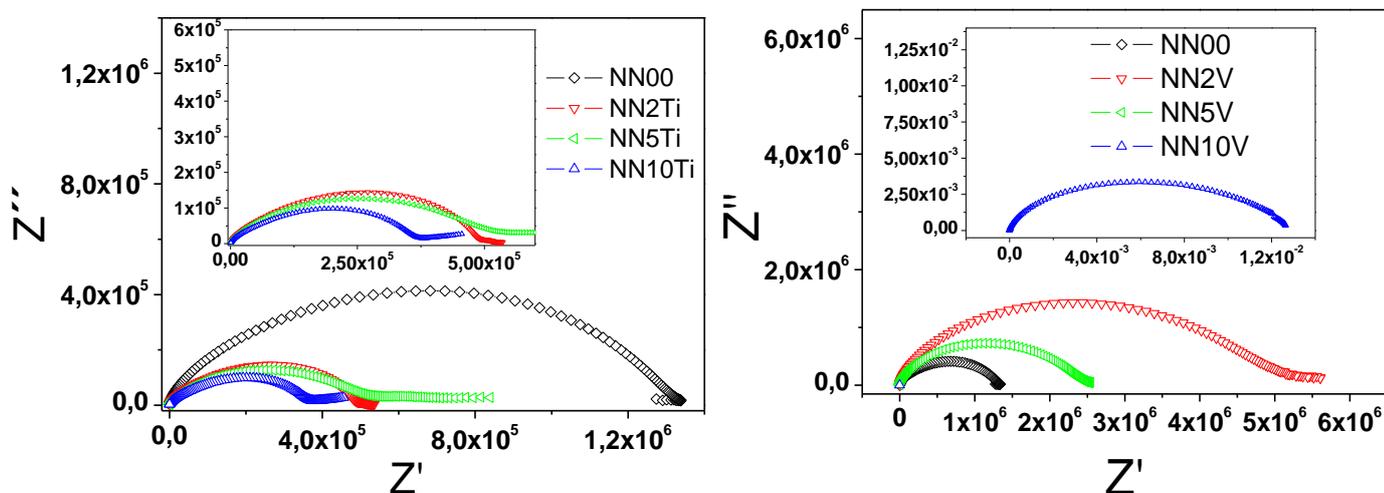
Figura 3.12 - Parte imaginária do Módulo em função da frequência em temperatura ambiente das amostras sintetizadas.



Fonte: (Próprio autor).

No gráfico Z' contra Z'' , Figura 3.13, apresenta um semicírculo, o qual indica a dominância do efeito de grão sobre os efeitos associados ao contorno de grão e de eletrodo (DAS ET AL, 2008; DAS ET AL, 2012). Esse comportamento do ser modelado por um circuito equivalente RC em paralelo, o qual consiste de um capacitor e uma resistência de *bulk* (Das et al, 2008).

Figura 3.13 - Variação de Z'' vs. Z' em temperatura ambiente para as amostras sintetizadas.



Fonte: (Próprio autor).

3.4.2 RF com variação de temperatura

Esta análise foi realizada no intervalo de temperatura de 200°C a 400°C, visto que nesse intervalo de temperatura as amostras apresentaram uma melhor resposta, permitindo assim inferir comportamentos interessantes para futuras aplicações.

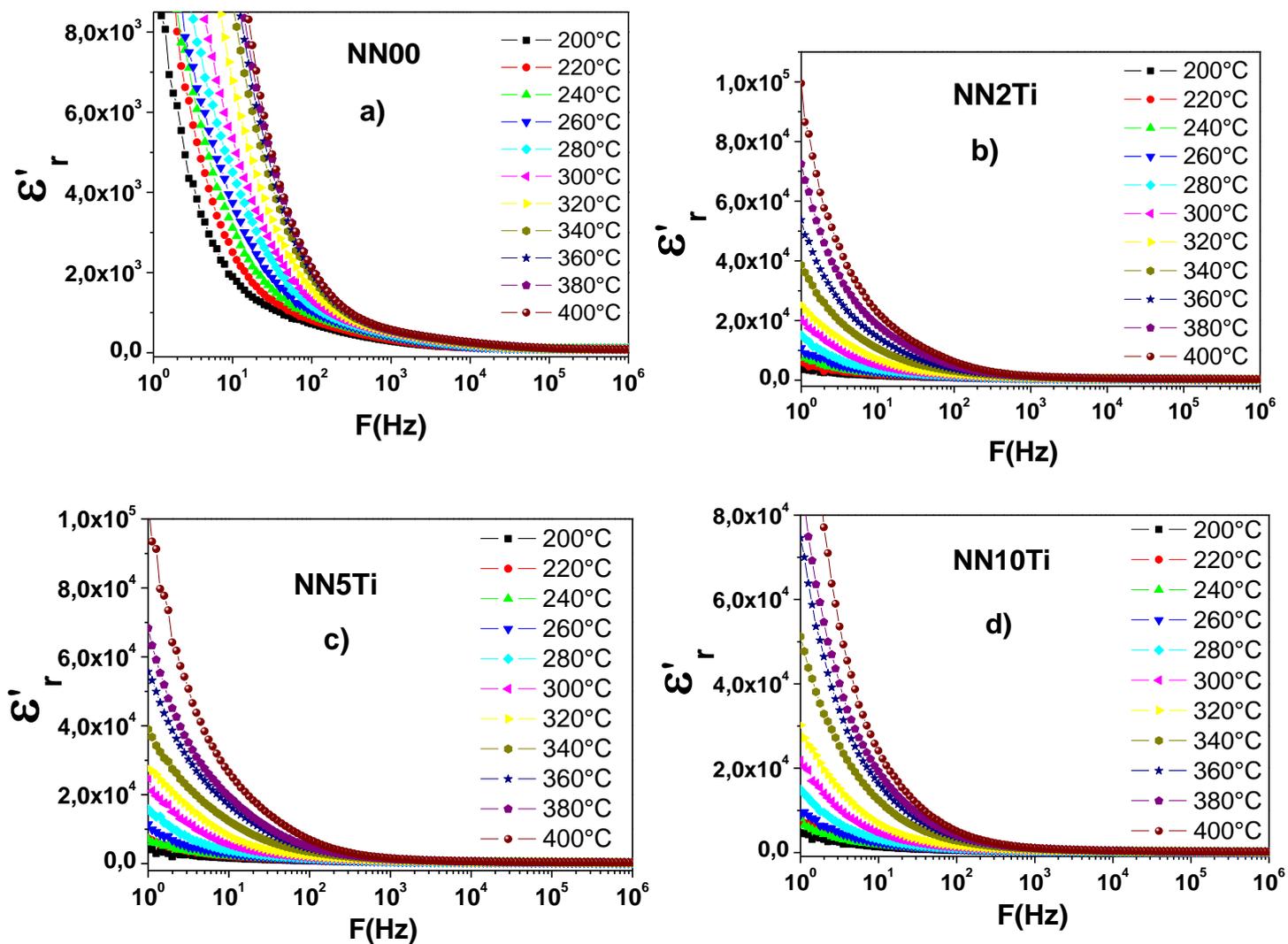
Os gráficos de permissividade das amostras NN00, NN2Ti, NN5Ti e NN10Ti, NN2V, NN5V e NN10V são apresentados, respectivamente, nas Figuras 3.14 (a-d) e 3.15 (a-d). A faixa de frequências considerada vai de 1 Hz a 1 MHz.

Tanto na Figura 3.14 (a-d) como na Figura 3.15 (a-d), é apresentada a permissividade em função da frequência. Os gráficos mostram que as permissividades das amostras decaem com o aumento da frequência para todas as curvas na faixa de frequência que foi estudada. Essa dispersão da constante dielétrica real com a frequência é característica de fenômenos de relaxação dielétrica (JONSCHER, 1983), sugerindo neste caso, um possível processo de polarização. Como alguns processos de polarização desaparecem com o aumento da frequência, o valor da permissividade real decresce.

Além disso, essa queda da constante dielétrica presente em ambos os gráficos torna-se menos intensa à medida que cresce a frequência, tal comportamento pode ser explicada pelo fenômeno da relaxação de dipolos, no qual em baixas frequências os dipolos seguem a frequência do campo aplicado (WANG, 2006; KUMAR, 2006).

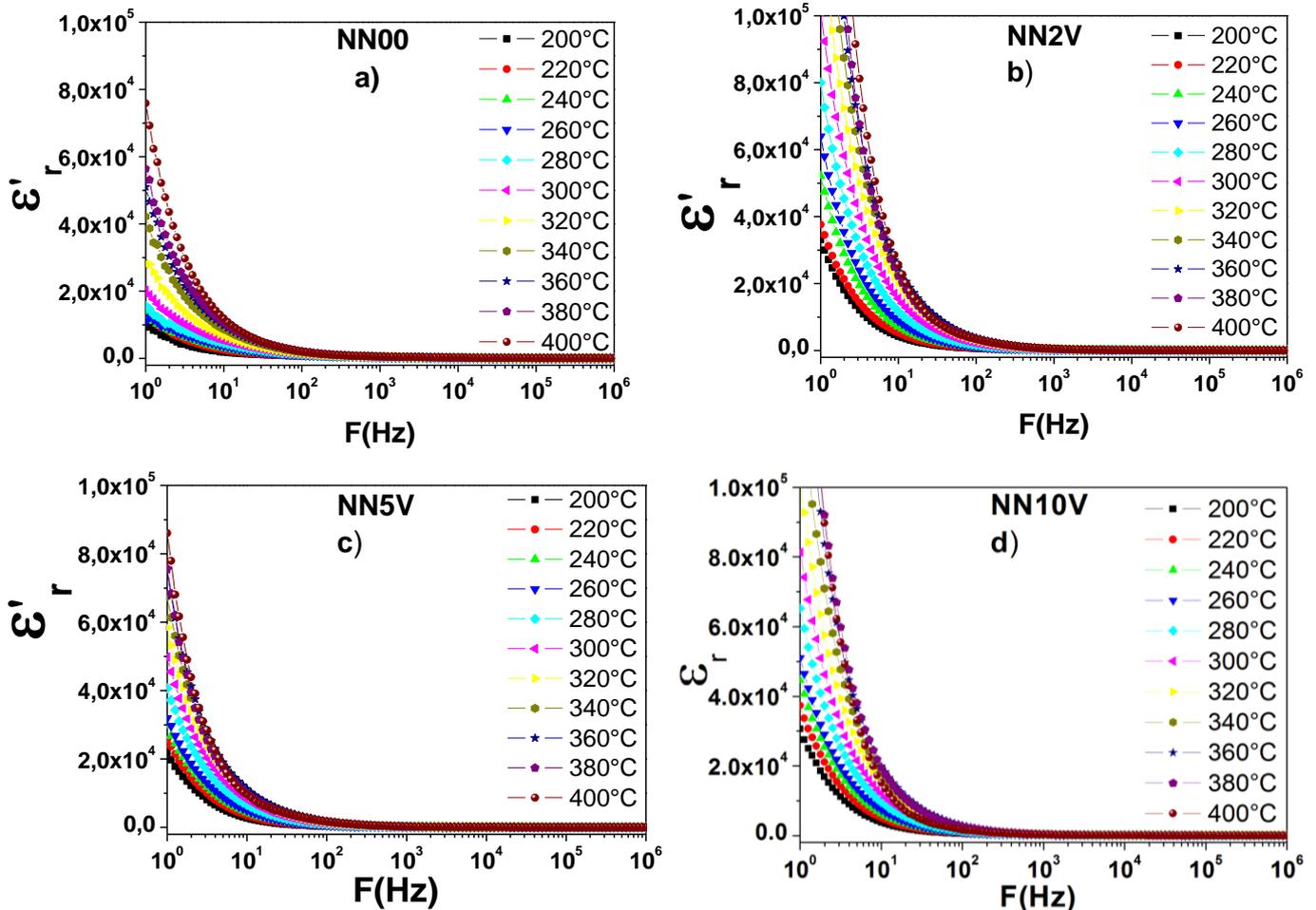
Observando os dados na Tabela 3.5, percebe-se que a adição de TiO₂ promove um aumento considerável na permissividade das amostras a partir de 240°C em 1MHz. Nota-se também que a permissividade das amostras adicionadas com TiO₂, nessa frequência, tende a aumentar com incremento da temperatura enquanto que para a amostra pura e as adicionadas com V₂O₅ há um decréscimo na permissividade em toda faixa de temperatura estudada como mostram as curvas da Figura 6.15 e Tabela 6.6.

Figura 3.14 - Variação da Permissividade dielétrica em função da frequência para as amostras (a) NN00, (b) NN2Ti, (c) NN5Ti e (d) NN10Ti.



Fonte: (Próprio autor).

Figura 3.15 - Variação da Permissividade dielétrica em função da frequência para as amostras (a) NN00, (b) NN2V, (c) NN5V e (d) NN10V.

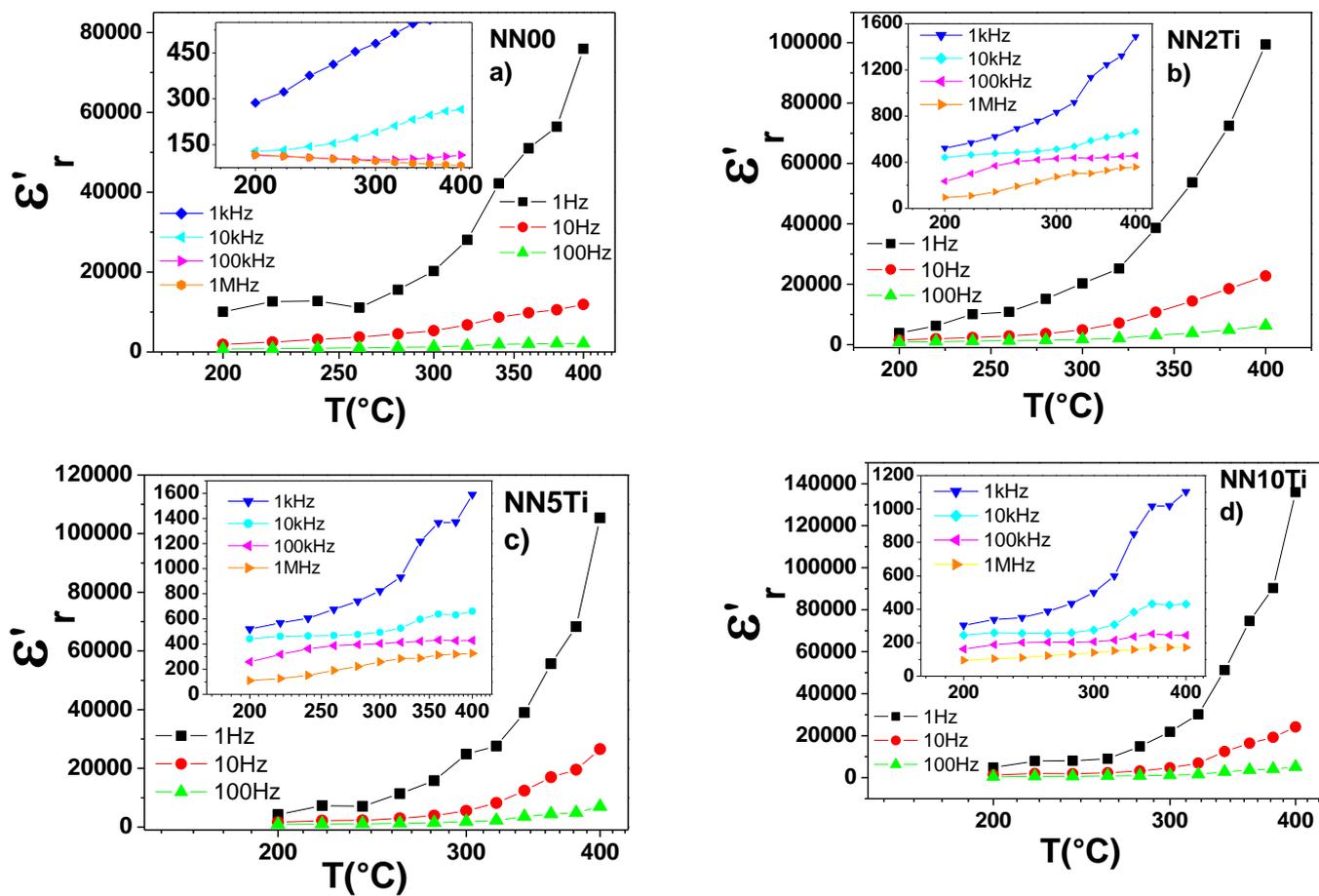


Fonte: (Próprio autor).

As curvas apresentadas na Figura 3.16 (a-d) mostram o comportamento da permissividade em função da temperatura para as frequências analisadas, apesar de pequenas oscilações, em geral há um aumento da permissividade com aumento da temperatura.

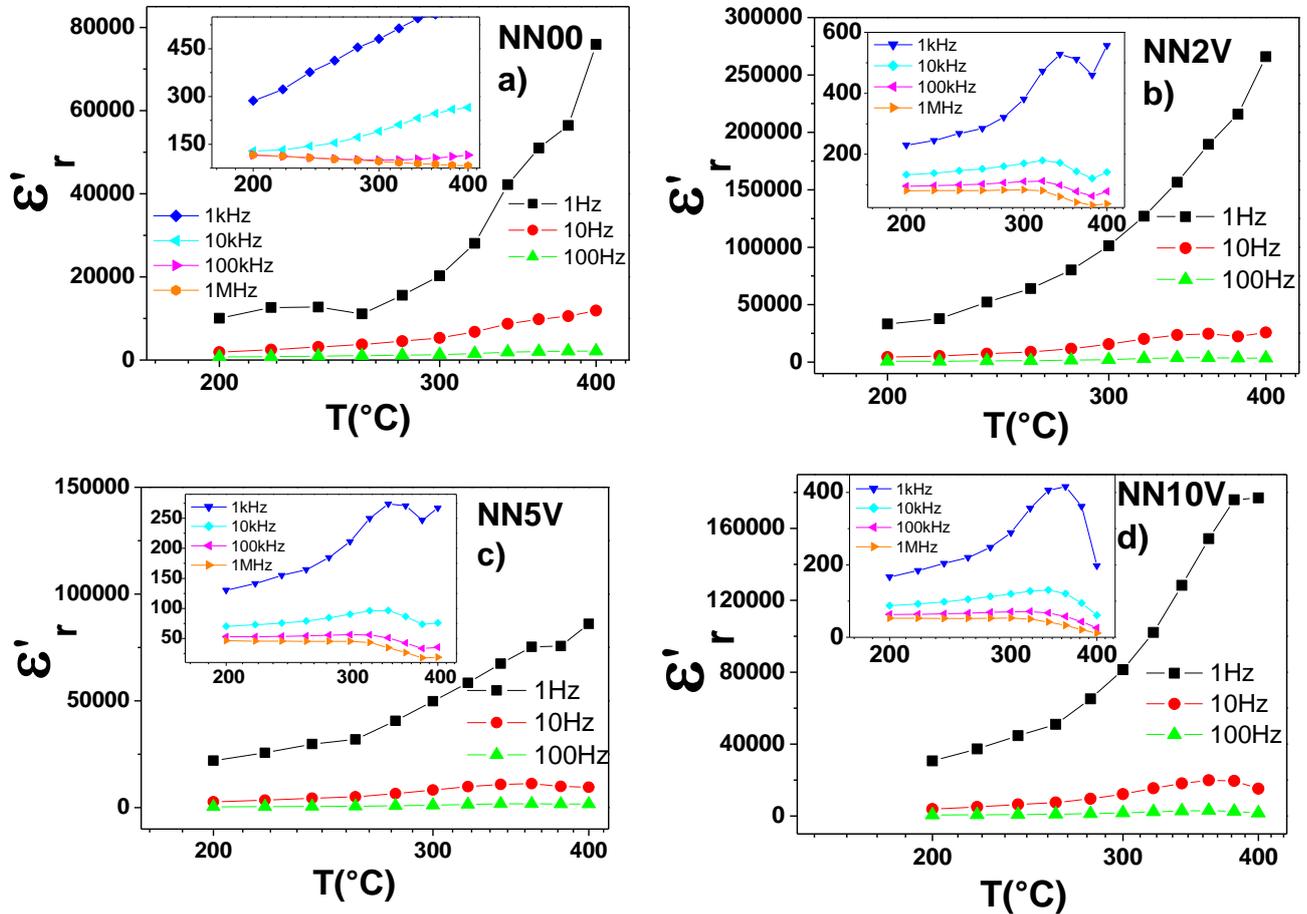
Contudo, para amostras adicionadas com V_2O_5 , mostradas na Figura 3.17 em altas frequências, há um crescimento da permissividade seguido de decréscimo, ou seja, há uma possível transição de fase ferroelétrica para elétrica em torno de 340 °C. Essa possível transição não é discutida na literatura científica.

Figura 3.16 - Variação da Permissividade dielétrica em função da temperatura para as amostras (a) NN00, (b) NN2Ti, (c) NN5Ti e (d) NN10Ti, sintetizadas a 950°C.



Fonte: (Próprio autor).

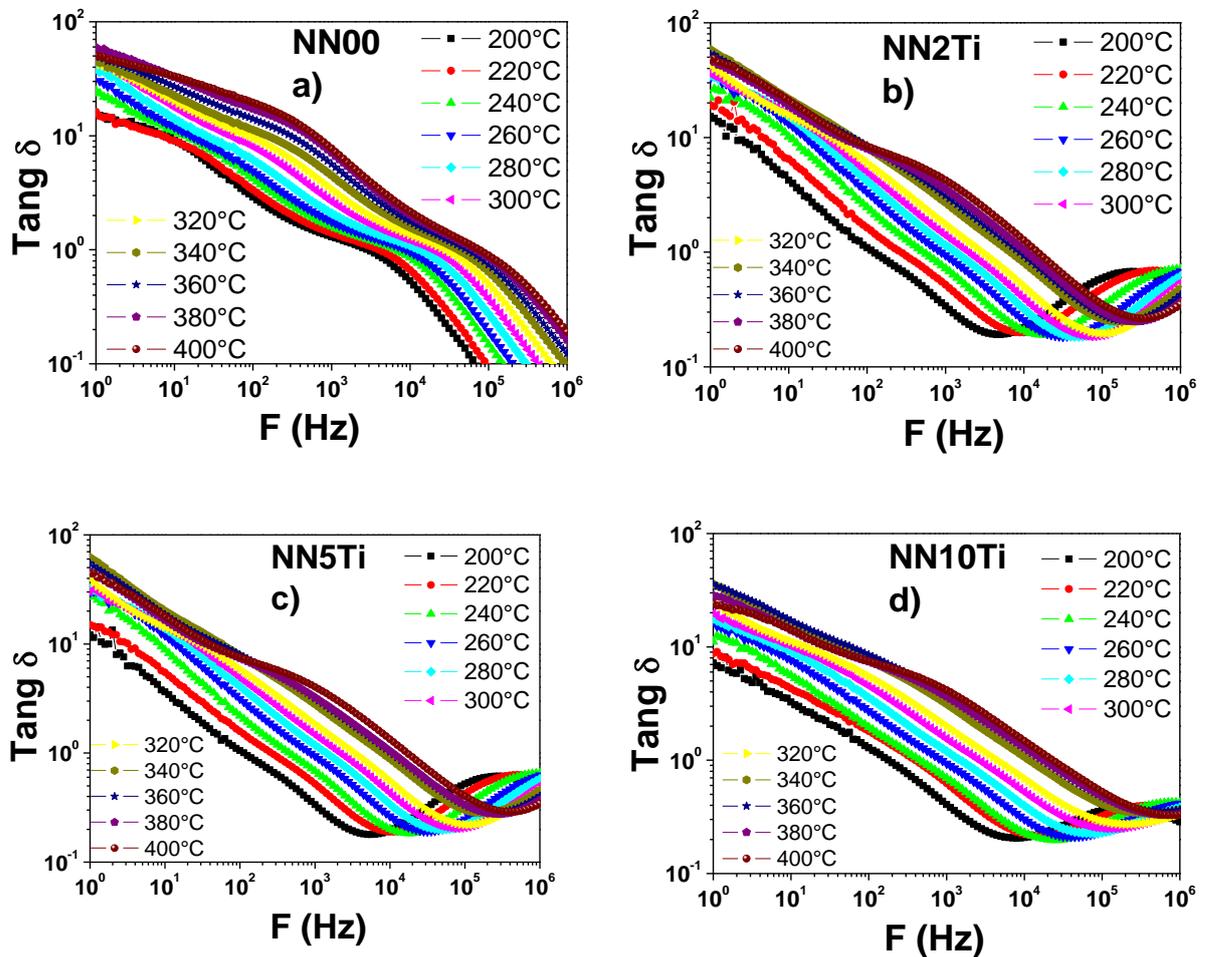
Figura 3.17 - Variação da Permissividade dielétrica em função da temperatura para as amostras (a) NN00, (b) NN2V, (c) NN5V e (d) NN10V, sintetizadas a 950°C.



Fonte: (Próprio autor).

Na Figura 3.18 há um aparecimento de picos no gráfico da $tg\delta$ contra frequência. Esse comportamento pode ser explicado por uma possível correlação entre o mecanismo de condução e a polarização dielétrica da amostra (RABINKIN, 1960). Neste caso, os picos nas curvas da $tg\delta(f)$ são observados quando a frequência de salto (*hopping frequency*) dos portadores de carga coincide com aquela do campo elétrico externo (ABO EL ATA e ATTIA, 2003). Outra possível explicação para a ocorrência de picos nas curvas do gráfico de $tg\delta(f)$ é relacionada com a dispersão da permissividade dielétrica.

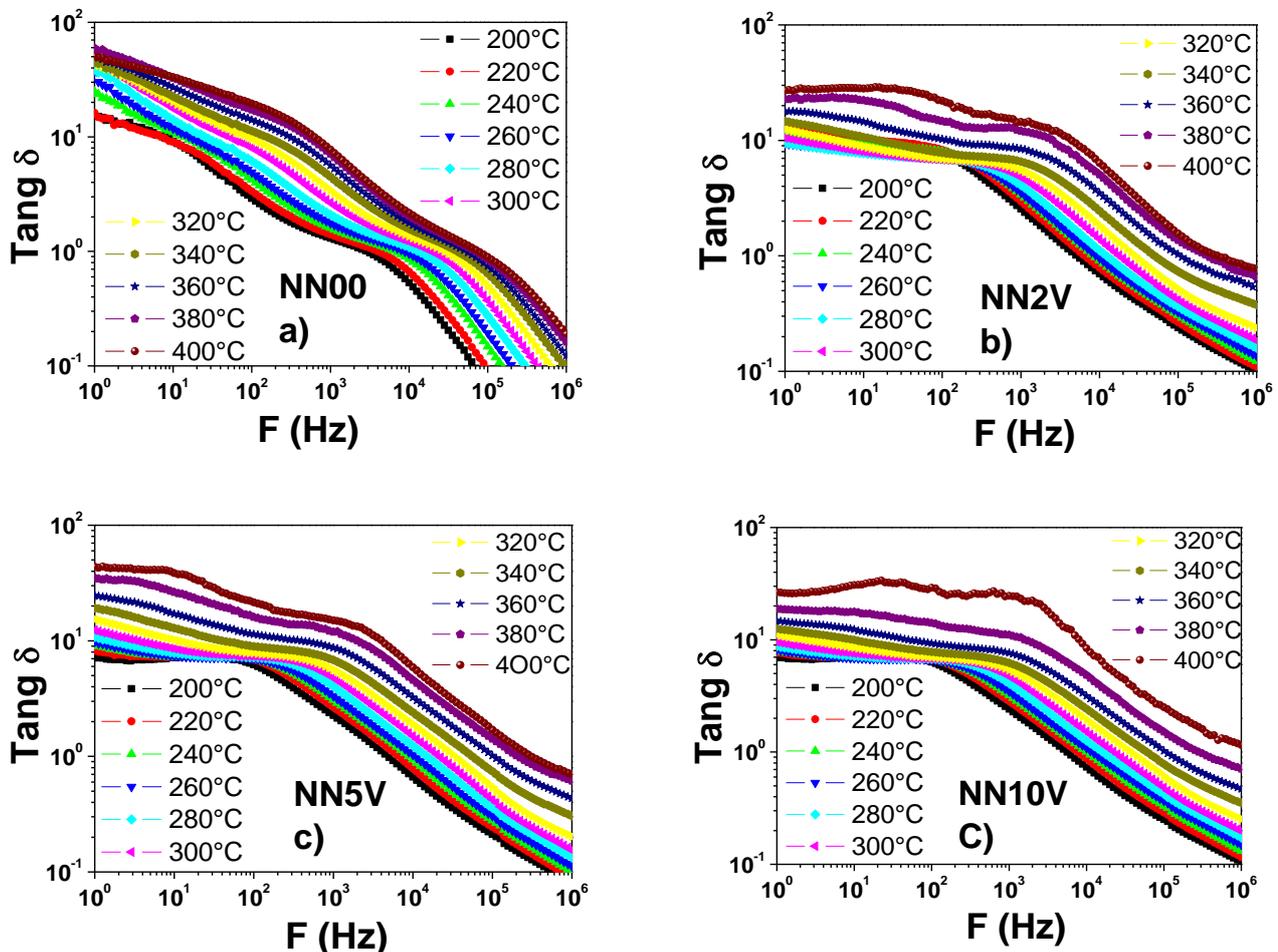
Figura 3.18 Variação da tangente de perdas dielétrica em função da frequência para as amostras (a) NN00, (b) NN2Ti, (c) NN5Ti e (d) NN10Ti, sintetizadas a 950°C.



Fonte: (Próprio autor).

Na Figura 3.19, tem-se a tangente de perda das amostras sintetizadas adicionadas com Vanádio e a pura. Nessa Figura, percebe-se outro comportamento da tangente de perda dielétrica das amostras, há um aumento dessa grandeza com o aumento da temperatura e uma redução com o aumento da frequência, tendendo a zero quando a frequência se aproxima de 1MHz. Pode-se notar, também, que o incremento da adição influenciou no valor da perda e a ausência de comportamento ressonante nessas amostras.

Figura 3.19 - Variação da tangente de perdas dielétrica em função da frequência para as amostras (a) NN00, (b) NN2V, (c) NN5V e (d) NN10V, sintetizadas a 950°C.



Fonte: (Próprio autor)

A partir da análise dos gráficos na Figura 3.14 juntamente com a análise da tabela 3.5, é possível perceber como o aumento da adição de TiO_2 contribui na perda dielétrica. Nota-se, claramente, que essa adição promove a redução da perda dielétrica na faixa de temperatura em estudo em 1 MHz. A amostra NN10Ti apresenta as menores perdas em toda faixa de temperatura. Contudo, as maiores permissividade a partir 260°C ocorrem na amostra NN2Ti.

Por outro lado, analisando a contribuição da adição de V_2O_5 , percebe-se novamente que adição do óxido promove redução na perda, sendo que, a partir 240°C, as menores perdas ocorrem na amostra NN5V, enquanto que as maiores perdas nessa faixa de temperatura são vistas na amostra NN10V. Contudo, a permissividade das amostras adicionadas com V_2O_5 são inferiores a amostra pura em toda faixa que vai 200°C a 400°C em 1MHz, sendo que nas adicionadas com esse óxido, a de maior permissividade é NN2V.

Comparando as adições V_2O_5 com as de TiO_2 em 1 MHz, percebe-se que as maiores perdas ocorrem nas amostras adicionadas com o Pentóxido de Vanádio, o qual apresenta as menores permissividades elétricas.

Tabela 3.5 - Valores de ϵ'_r e $\tan\delta$ para amostras sinterizadas adicionadas com TiO_2 em função da temperatura em 1MHz.

Amostra	NN00		NN2Ti		NN5Ti		NN10Ti	
	ϵ'_r	$\tan \delta$	ϵ'_r	$\tan \delta$	ϵ'_r	$\tan \delta$	ϵ'_r	$\tan \delta$
200	116.57	$1,28 \times 10^{-2}$	94.92	$4,48 \times 10^{-1}$	109.77	$4,56 \times 10^{-1}$	95.675	$2,86 \times 10^{-1}$
220	112.77	$1,57 \times 10^{-2}$	108.27	$6,09 \times 10^{-1}$	124.95	$5,83 \times 10^{-1}$	104.20	$3,56 \times 10^{-1}$
240	107.25	$2,11 \times 10^{-2}$	142.58	$7,13 \times 10^{-1}$	150.30	$6,55 \times 10^{-1}$	110.63	$4,22 \times 10^{-1}$
260	103.77	$2,61 \times 10^{-2}$	191.99	$6,79 \times 10^{-1}$	189.83	$6,26 \times 10^{-1}$	121.83	$4,15 \times 10^{-1}$
280	99.59	$3,56 \times 10^{-2}$	231.62	$6,18 \times 10^{-1}$	221.27	$5,80 \times 10^{-1}$	131.89	$3,83 \times 10^{-1}$
300	96.14	$4,8 \times 10^{-2}$	273.01	$5,43 \times 10^{-1}$	257.75	$5,02 \times 10^{-1}$	141.23	$3,48 \times 10^{-1}$
320	92.59	$6,77 \times 10^{-2}$	303.20	$4,81 \times 10^{-1}$	283.80	$4,51 \times 10^{-1}$	151.15	$3,31 \times 10^{-1}$
340	89.11	$9,60 \times 10^{-2}$	301.63	$4,79 \times 10^{-1}$	287.68	$4,60 \times 10^{-1}$	159.13	$3,68 \times 10^{-1}$
360	87.09	$12,30 \times 10^{-2}$	328.52	$4,23 \times 10^{-1}$	313.31	$4,05 \times 10^{-1}$	170.58	$3,66 \times 10^{-1}$
380	84.023	$16,16 \times 10^{-2}$	351.12	$3,66 \times 10^{-1}$	319.66	$3,72 \times 10^{-1}$	171.40	$3,34 \times 10^{-1}$
400	82.14	$19,06 \times 10^{-2}$	358.23	$3,49 \times 10^{-1}$	326.52	$3,42 \times 10^{-1}$	171.29	$3,30 \times 10^{-1}$

Fonte: (Próprio autor).

Tabela 3.6 - Valores de ϵ'_r e $\tan \delta$ para amostras sinterizadas adicionadas com V_2O_5 em função da temperatura em 1MHz.

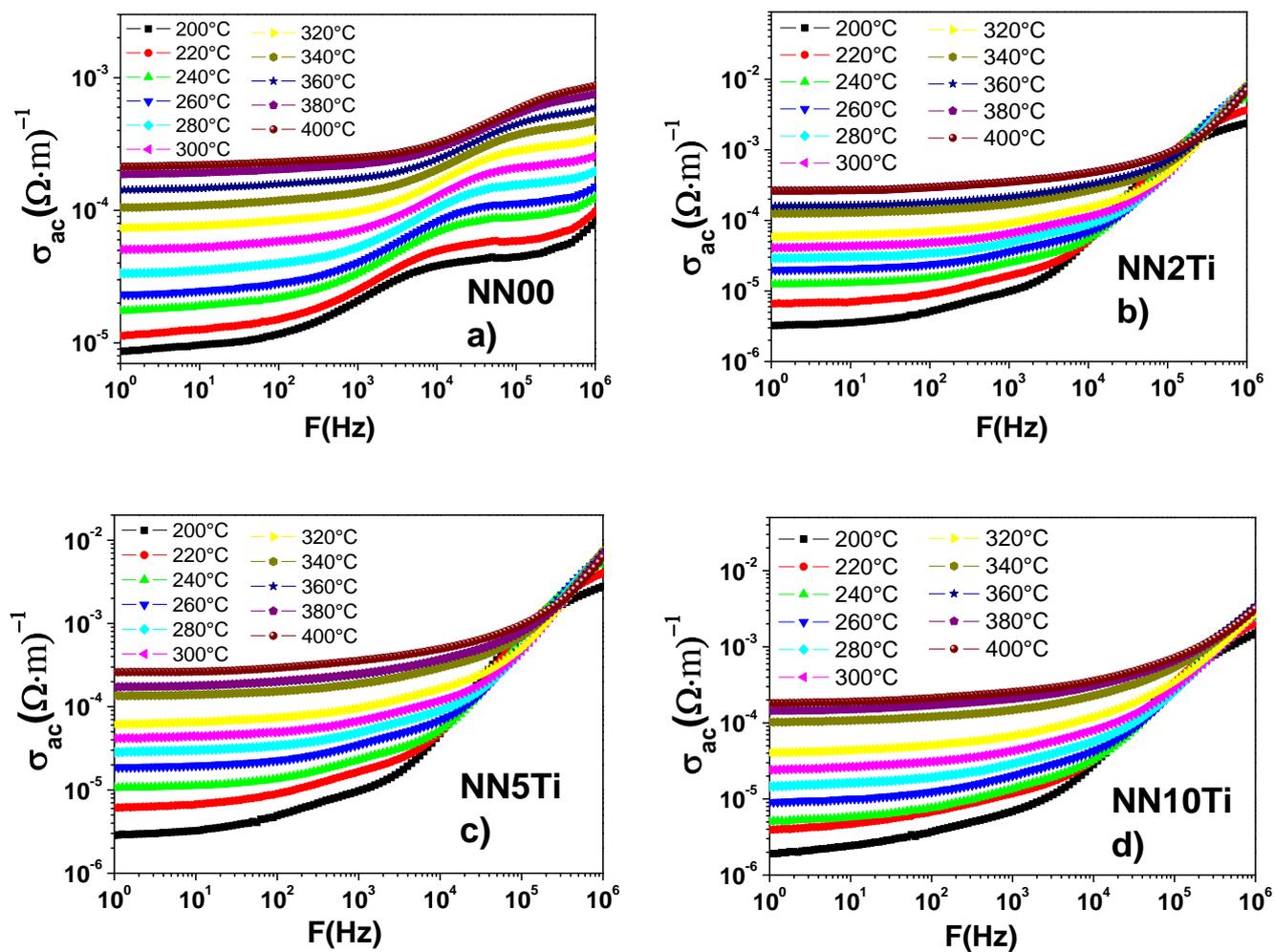
Amostra	NN00		NN2V		NN5V		NN10V	
	ϵ'_r	$\tan \delta$	ϵ'_r	$\tan \delta$	ϵ'_r	$\tan \delta$	ϵ'_r	$\tan \delta$
200	116.57	$1,28 \times 10^{-2}$	80.36	$1,00 \times 10^{-1}$	46.18	$8,13 \times 10^{-2}$	53.05	$1,05 \times 10^{-1}$
220	112.77	$1,57 \times 10^{-2}$	81.00	$1,09 \times 10^{-1}$	45,77	$8,72 \times 10^{-2}$	52.80	$1,16 \times 10^{-1}$
240	107.25	$2,11 \times 10^{-2}$	81.20	$1,23 \times 10^{-1}$	45.56	$1,00 \times 10^{-1}$	52.49	$1,31 \times 10^{-1}$
260	103.77	$2,61 \times 10^{-2}$	81.06	$1,36 \times 10^{-1}$	45.22	$1,12 \times 10^{-1}$	52.50	$1,49 \times 10^{-1}$
280	99.59	$3,56 \times 10^{-2}$	82.53	$1,60 \times 10^{-1}$	45.23	$1,33 \times 10^{-1}$	52.81	$1,73 \times 10^{-1}$
300	96.14	$4,8 \times 10^{-2}$	83.10	$1,85 \times 10^{-1}$	45.30	$1,55 \times 10^{-1}$	53.20	$1,98 \times 10^{-1}$
320	92.59	$6,77 \times 10^{-2}$	80.10	$2,38 \times 10^{-1}$	43.20	$2,03 \times 10^{-1}$	50.75	$2,53 \times 10^{-1}$
340	89.11	$9,60 \times 10^{-2}$	60.21	$3,76 \times 10^{-1}$	34.67	$3,05 \times 10^{-1}$	42.54	$3,52 \times 10^{-1}$
360	87.09	$12,30 \times 10^{-2}$	42.15	$6,18 \times 10^{-1}$	26.17	$4,33 \times 10^{-1}$	33.31	$4,68 \times 10^{-1}$
380	84.023	$16,16 \times 10^{-2}$	33.32	$6,61 \times 10^{-1}$	17.80	$6,13 \times 10^{-1}$	20.63	$7,07 \times 10^{-1}$
400	82.14	$19,06 \times 10^{-2}$	37.00	$7,74 \times 10^{-1}$	18.56	$6,98 \times 10^{-1}$	11.53	$11,55 \times 10^{-1}$

Fonte: (Próprio autor).

Na Figura 3.20 é apresentado a condutividade AC em função da frequência e da temperatura para as amostras NN00, NN2Ti, NN5Ti e NN10Ti, enquanto que na figura 3.21 esse mesmo tipo de gráfico traz informações sobre a condutividade das amostras NN00, NN2V, NN5V e NN10V. Em ambas as Figuras, são mostrados o comportamento da condutividade da faixa de frequência 1 Hz a 1 MHz. Um fato que se deve ressaltar é que a literatura considera a faixa 1 Hz a 100 Hz como Dc (Cole, Cole 1941; Cole, 1955; Kao 2004; Shah et al, 2013), sendo os efeitos que caracterizam o comportamento a AC mais nítidos acima de 100Hz. A partir de 100 Hz torna-se muito perceptível nesses gráficos a dependência da condutividade com a temperatura, há um intenso processo de ativação térmica do material, o qual é oriundo de alterações na condutividade com a temperatura.

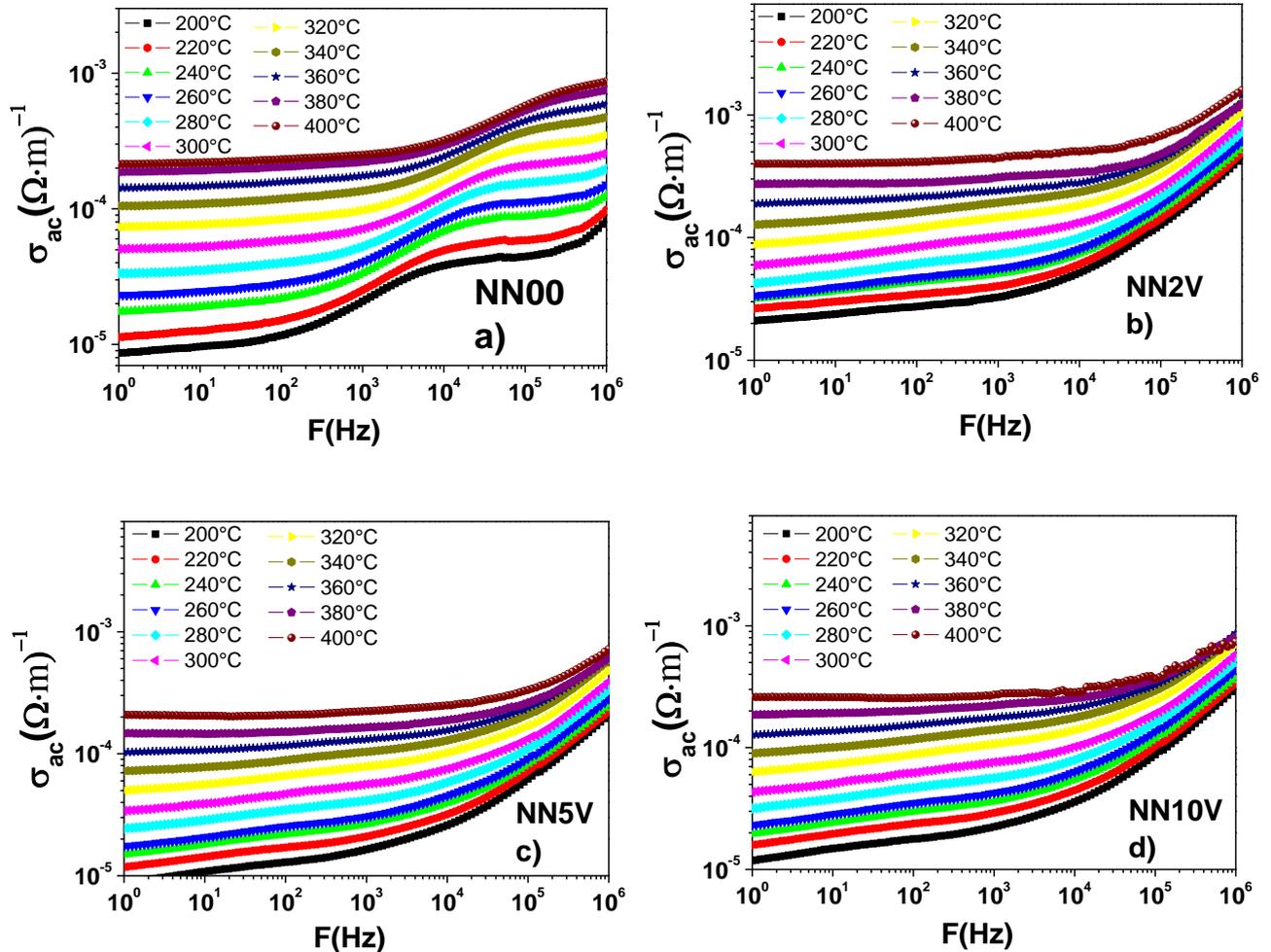
Outro fato que se deve ressaltar, é a existência de dispersões nos valores da condutividade com relação à frequência.

Figura 3.20 - Variação da condutividade ac em função da frequência para as amostras (a) NN00, (b) NN2Ti, (c) NN5Ti e (d) NN10Ti, sintetizadas a 950°C.



Fonte: (Próprio autor).

Figura 3.21 - Variação da condutividade ac em função da frequência para as amostras (a) NN00, (b) NN2V, (c) NN5V e (d) NN10V, sintetizadas a 950°C.

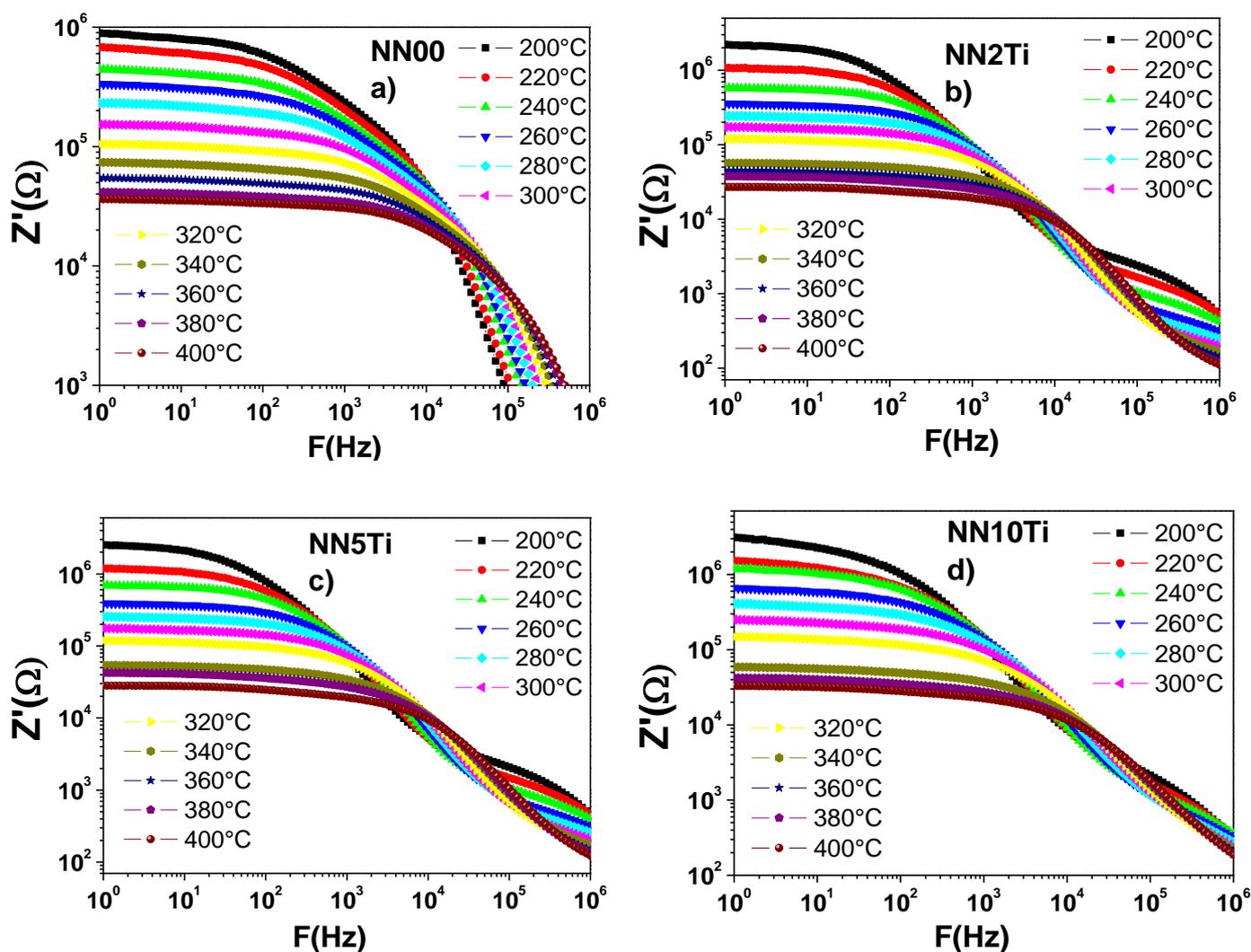


Fonte: (Próprio autor).

As Figuras 3.22 e 3.23 mostram o comportamento da parte real da impedância (ou resistência) em função da frequência e da temperatura para as amostras em estudo. Nesses gráficos, percebe-se uma redução da resistência com o aumento da temperatura e da frequência em todas as amostras em ambas as Figuras. A temperatura contribui para a redução da resistência, pois aumenta a mobilidade dos portadores de carga nas amostras. Reforçando esse efeito, o aumento da frequência incrementa a condutividade AC.

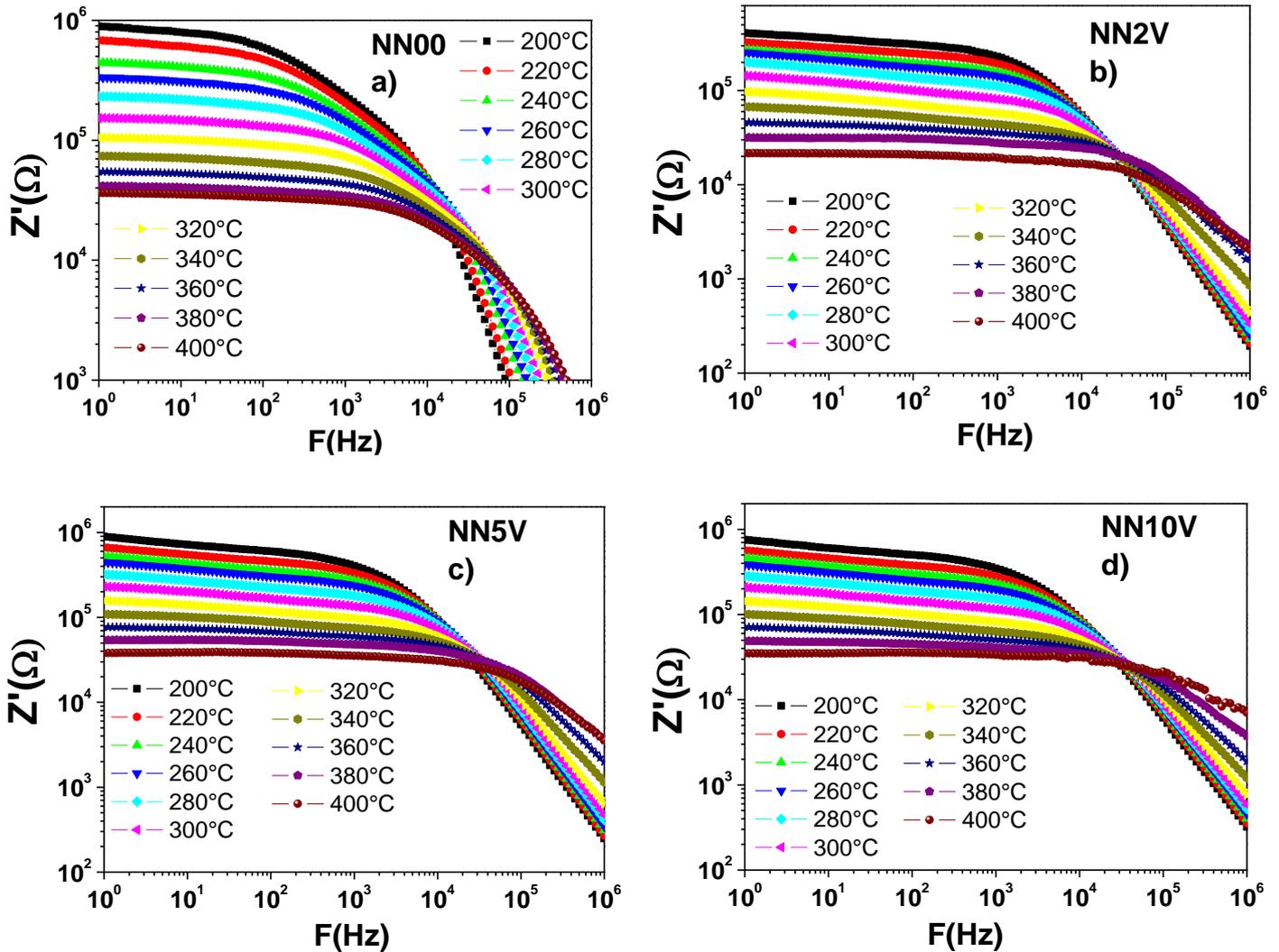
Outro fato que deve ser ressaltado nesses gráficos, é convergência dos valores da resistência que ocorrem em frequências superiores 1kHz. Essa convergência geralmente está relacionada à liberação de cargas espaciais, as quais produzem uma redução na barreira de energia de separação dos portadores de cargas nos materiais (KUMAR *et al.*, 2006).

Figura 3.22 - Variação da impedância real em função da frequência para as amostras (a) NN00, (b) NN2Ti, (c) NN5Ti e (d) NN10Ti, sintetizadas a 950°C.



Fonte: (Próprio autor).

Figura 3.23 - Variação da impedância real em função da frequência para as amostras(a) NN00, (b) NN2V, (c) NN5V e (d) NN10V, sintetizadas a 950°C.

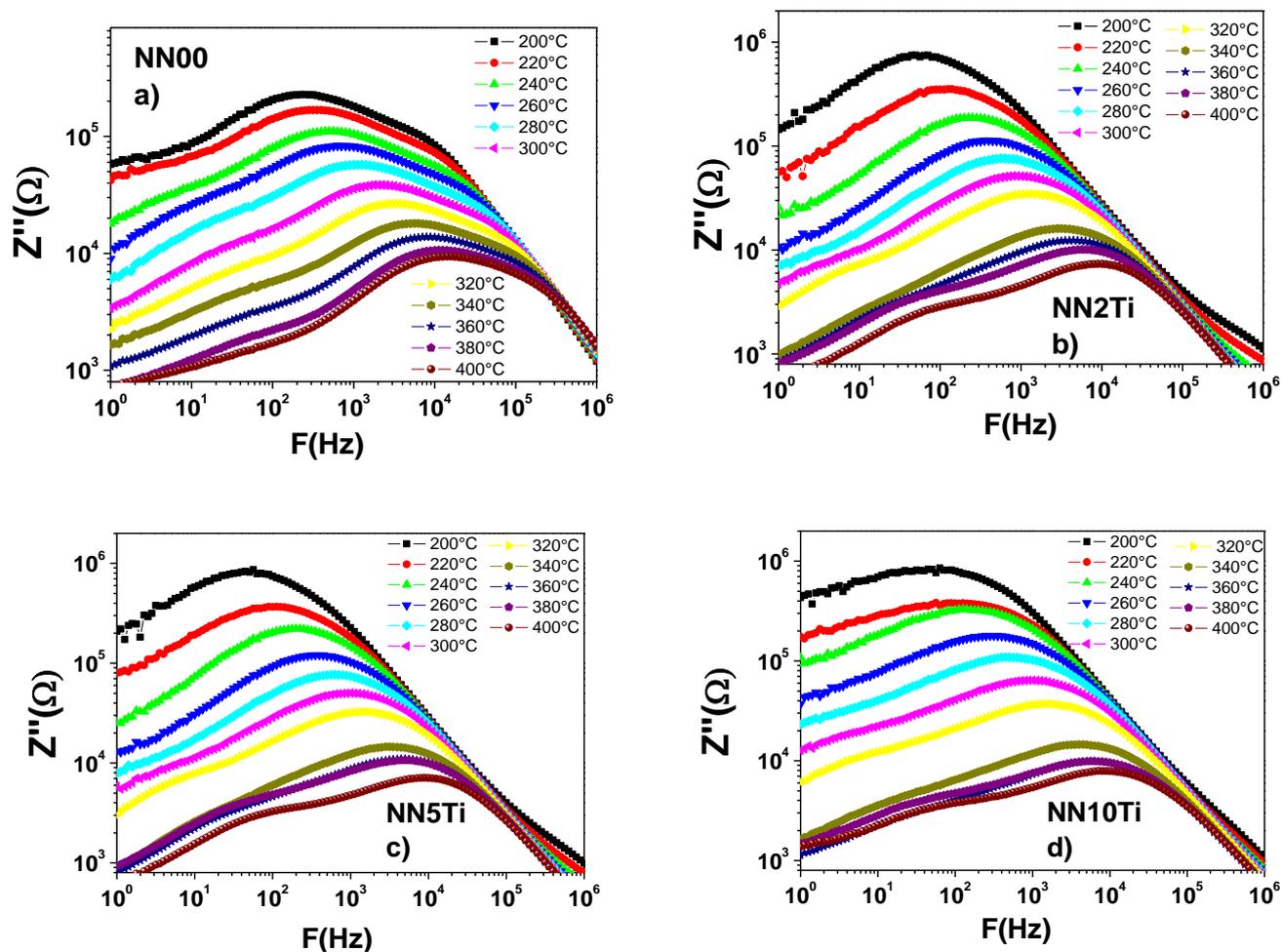


Fonte: (Próprio autor).

As Figuras 3.24 e 3.25 mostram o comportamento da parte imaginária da impedância (reatância) em função da frequência e da temperatura para as amostras em estudo. Nesses gráficos, percebe-se um deslocamento dos picos de relaxação em todas as amostras que se deslocam no sentido do crescimento das frequências, sendo também fortemente influenciado pelo aumento da temperatura e adição. Os picos de relaxação estão fortemente relacionados aos processos de polarização envolvidos no material para cada temperatura. Outro ponto que deve

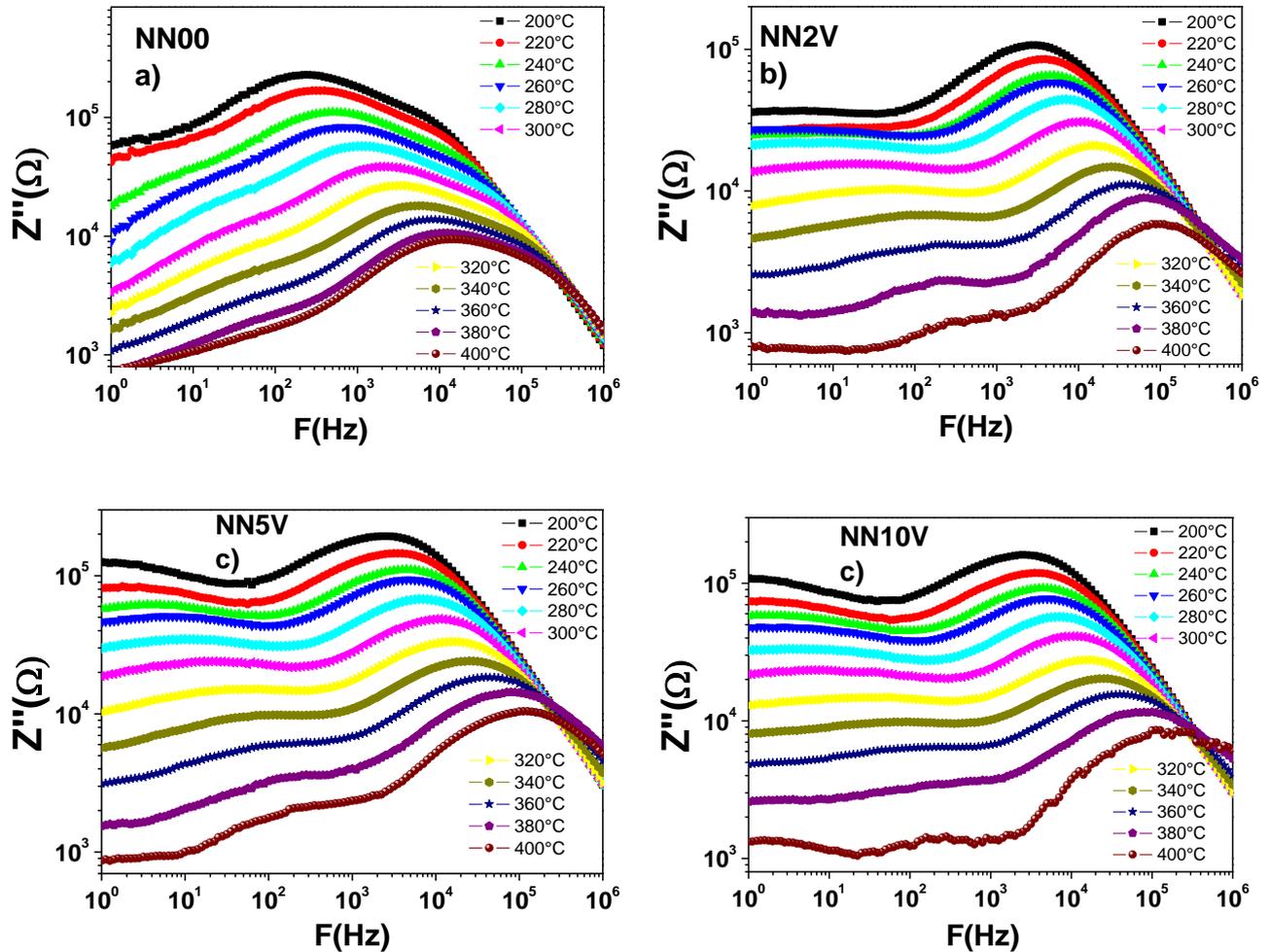
ser ressaltado à convergência de todas as curvas acima de 10 kHz pode ser, provavelmente, devido à liberação de cargas espaciais.

Figura 3.24 - Variação da impedância imaginária em função da frequência para as amostras ((a) NN00, (b) NN2Ti, (c) NN5Ti e (d) NN10Ti, sintetizadas a 950°C.



Fonte: (Próprio autor).

Figura 3.25 - Variação da impedância imaginária em função da frequência para as amostras (a) NN00, (b) NN2V, (c) NN5V e (d) NN10V.



Fonte: (Próprio autor).

As Figuras 3.26 e 3.27 apresentam gráficos de Argand da parte real (Z') pela parte imaginária (Z'') da impedância das amostras. O intuito principal desse tipo de gráfico é estudar os efeitos de polarização de grão e contorno de grão. Portanto, esse gráfico, permite inferir se há presença desses efeitos de polarização. Quando existem dois semicírculos, resultantes das curvas, em temperaturas distintas, da função $-Z''$ versus Z' . O primeiro semicírculo, posicionado na região acima de 1 kHz representa a contribuição do grão e o segundo semicírculo, abaixo de 1 kHz, representa a contribuição do contorno de grão (BARSOUKOV; MacDONALD, 2005).

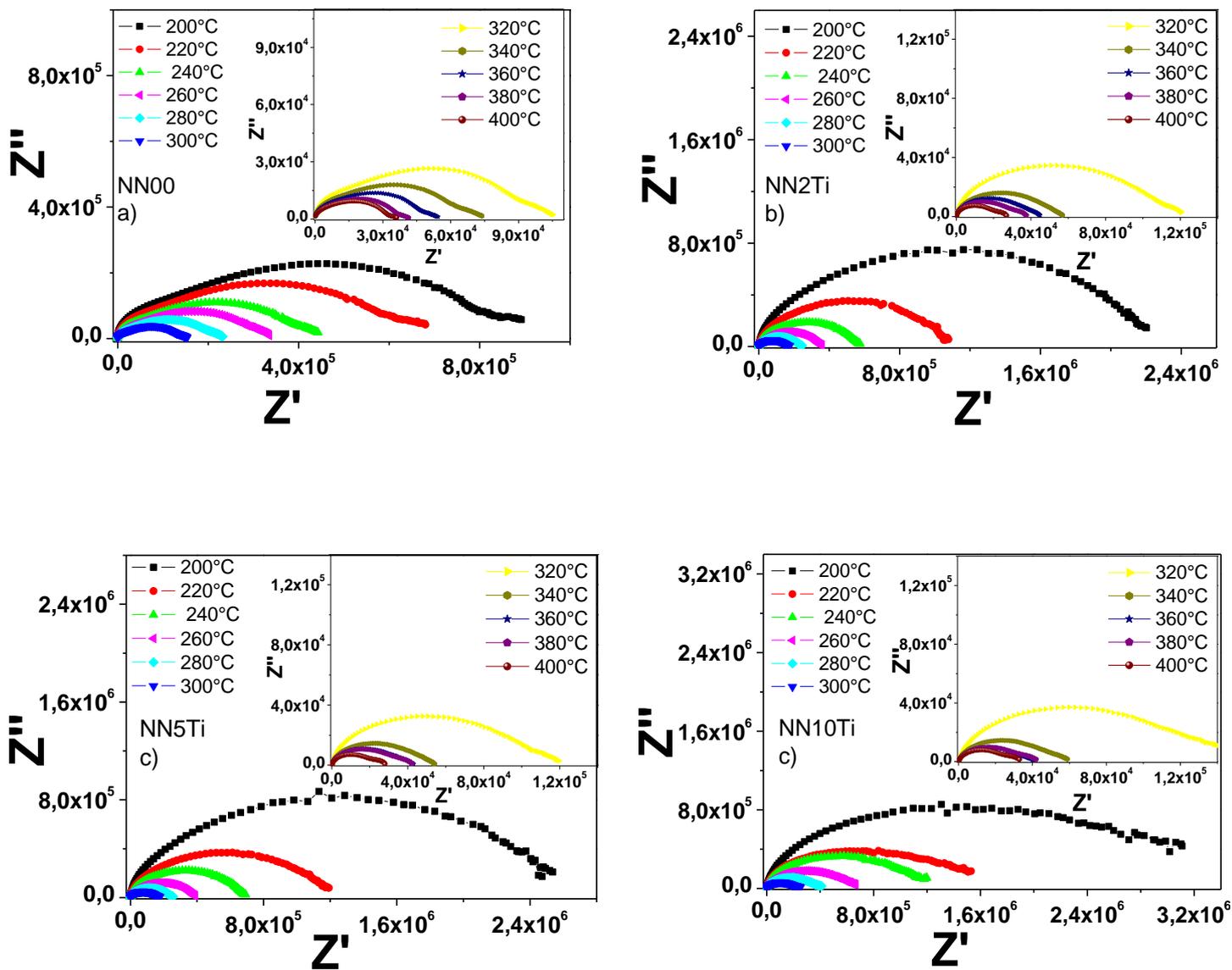
Em todos os gráficos há um forte e influenciado aumento da temperatura na redução dos valores das partes real e imaginária da impedância. Efeito similar ocorre tanto com a adição de TiO_2 como V_2O_5 . Analogamente ao comportamento em temperatura ambiente é apresentado basicamente um semicírculo, o qual indica a dominância do efeito de grão sobre os efeitos associados ao contorno de grão e de eletrodo (Das et al, 2008; Das et al, 2012).

Nesses gráficos percebe-se que as amostras de NN00 e adicionadas com TiO_2 e V_2O_5 apresentam nitidamente um modelo de relaxação não Debye para diferentes temperaturas. Na secção 3.5 é verificado através de ajuste (*fitting*) que essa relaxação se aproxima do modelo proposto por Cole-Cole (Cole,1955; Cole,1941).

Os valores da impedância real (Z') e da condutividade DC (σ_{DC}) para as amostras em uma frequência de 1 Hz, são apresentados nas tabelas 3.7 e 3.8. Para as amostras adicionadas com TiO_2 , percebe-se uma diminuição da impedância com temperatura em todas as amostras e um aumento dessa grandeza com o incremento do percentual adicionado no intervalo de temperatura de 200°C a 300°C . Em relação à condutividade Dc, há um aumento com temperatura. Em relação à amostra pura há redução da condutividade nas amostras NN2Ti e NN10Ti, sendo que a adição de 10% em massa de TiO_2 apresenta os menores valores de condutividade nessa frequência e faixa de temperatura.

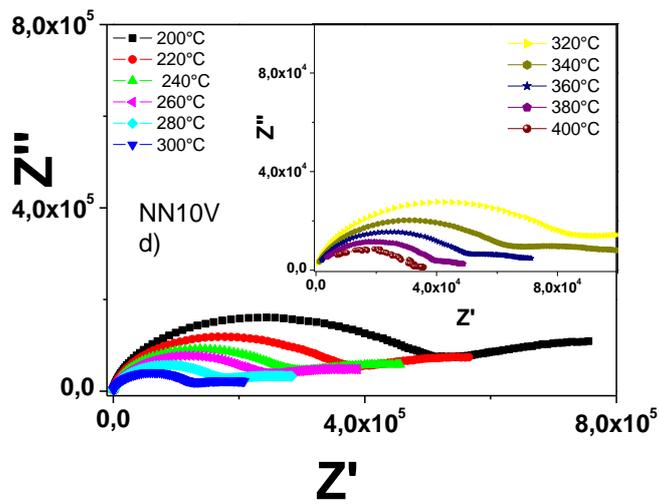
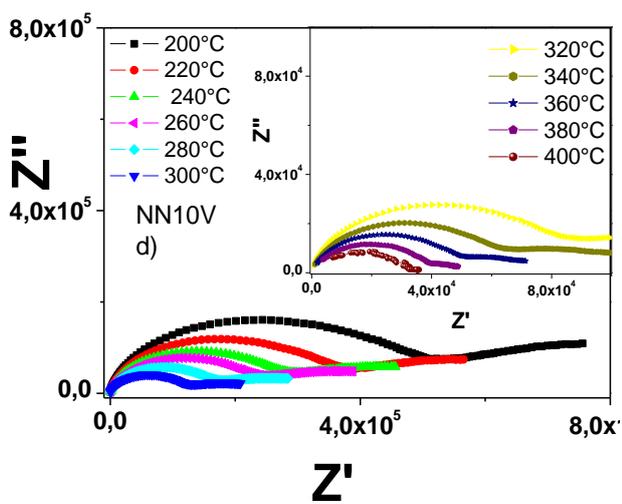
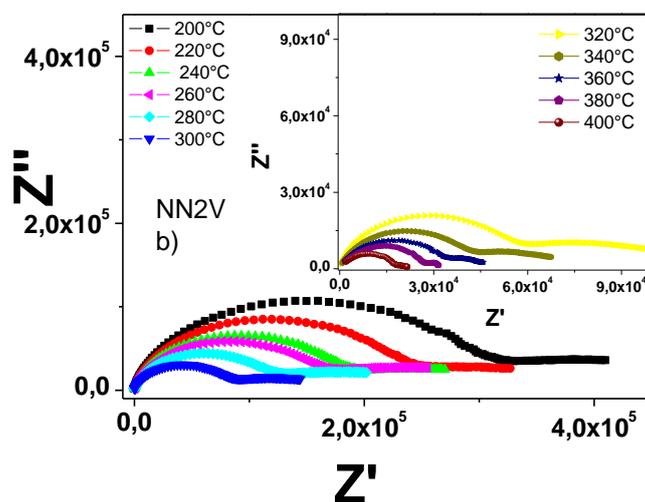
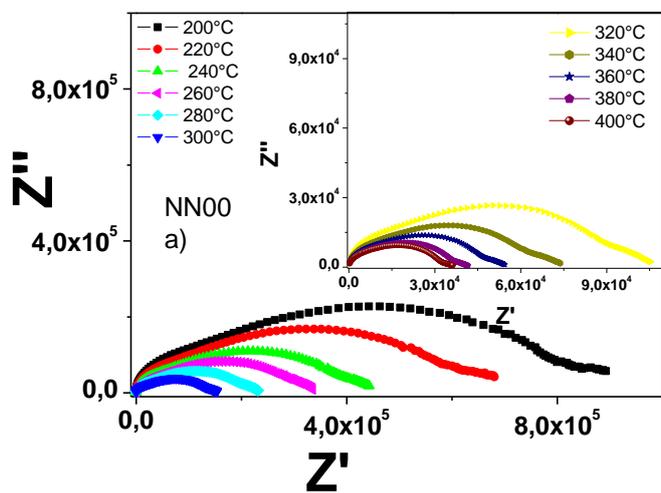
Em relação às amostras adicionadas com V_2O_5 percebe-se também uma diminuição da impedância com temperatura em todas as amostras, contudo em relação à adição, a amostra de maior impedância corresponde a NN5V. As condutividades dessas amostras também aumentam com o aumento da temperatura, sendo os menores valores de condutividade encontrados na amostra NN5V.

Figura 3.26 Variação de Z'' vs. Z' em diferentes temperaturas para as amostras: (a) NN00, (b) NN2Ti, (c) NN5Ti e (d) NN10Ti, sintetizadas a 950°C .



Fonte: (Próprio autor).

Figura 3.27 - Variação de Z'' vs. Z' em diferentes temperaturas para as amostras: (a) NN00, (b) NN2V, (c) NN5V e (d) NN10V, sintetizadas a 950°C .



Fonte: (Próprio autor).

Tabela 3.7 - Valores de Z' e σ_{DC} em função da temperatura em 1Hz para as amostras pura e adicionadas com TiO_2 .

Amostra	NN00		NN2Ti		NN5Ti		NN10Ti	
	$Z'(\Omega)$	$\sigma_{DC}(\Omega.m)^{-1}$	$Z'(\Omega)$	$\sigma_{DC}(\Omega.m)^{-1}$	$Z'(\Omega)$	$\sigma_{DC}(\Omega.m)^{-1}$	$Z'(\Omega)$	$\sigma_{DC}(\Omega.m)^{-1}$
200	$8,9 \times 10^5$	$0,86 \times 10^{-5}$	22×10^5	$0,32 \times 10^{-5}$	$25,4 \times 10^5$	$2,86 \times 10^{-6}$	$31,1 \times 10^5$	$0,19 \times 10^{-5}$
220	$6,80 \times 10^5$	$1,13 \times 10^{-5}$	$10,8 \times 10^5$	$0,66 \times 10^{-5}$	$11,9 \times 10^5$	$0,61 \times 10^{-6}$	$15,3 \times 10^5$	$0,39 \times 10^{-5}$
240	$4,42 \times 10^5$	$1,75 \times 10^{-5}$	$5,73 \times 10^5$	$1,24 \times 10^{-5}$	$6,88 \times 10^5$	$1,06 \times 10^{-5}$	$11,9 \times 10^5$	$0,50 \times 10^{-5}$
260	$3,35 \times 10^5$	$2,31 \times 10^{-5}$	$3,57 \times 10^5$	$1,99 \times 10^{-5}$	$3,89 \times 10^5$	$1,87 \times 10^{-5}$	$6,66 \times 10^5$	$0,90 \times 10^{-5}$
280	$2,31 \times 10^5$	$3,34 \times 10^{-5}$	$2,44 \times 10^5$	$2,91 \times 10^{-5}$	$2,56 \times 10^5$	$2,85 \times 10^{-5}$	$4,10 \times 10^5$	$1,47 \times 10^{-5}$
300	$1,53 \times 10^5$	$5,06 \times 10^{-5}$	$1,73 \times 10^5$	$4,10 \times 10^{-5}$	$1,76 \times 10^5$	$4,15 \times 10^{-5}$	$2,51 \times 10^5$	$2,39 \times 10^{-5}$
320	$1,05 \times 10^5$	$7,36 \times 10^{-5}$	$1,20 \times 10^5$	$5,90 \times 10^{-5}$	$1,19 \times 10^5$	$6,09 \times 10^{-5}$	$1,49 \times 10^5$	$4,05 \times 10^{-5}$
340	$0,74 \times 10^5$	$10,5 \times 10^{-5}$	$0,57 \times 10^5$	$12,5 \times 10^{-5}$	$0,54 \times 10^5$	$13,5 \times 10^{-5}$	$0,59 \times 10^5$	$10,2 \times 10^{-4}$
360	$0,54 \times 10^5$	$14,2 \times 10^{-5}$	$0,45 \times 10^5$	$15,9 \times 10^{-5}$	$0,43 \times 10^5$	$16,9 \times 10^{-5}$	$0,40 \times 10^5$	15×10^{-4}
380	$0,41 \times 10^5$	$18,6 \times 10^{-5}$	$0,37 \times 10^5$	$26,3 \times 10^{-5}$	$0,42 \times 10^5$	$17,2 \times 10^{-5}$	$0,42 \times 10^5$	$14,3 \times 10^{-4}$
400	$0,36 \times 10^5$	$21,3 \times 10^{-5}$	$0,27 \times 10^5$	$26,2 \times 10^{-5}$	$0,28 \times 10^5$	$25,9 \times 10^{-5}$	$0,33 \times 10^5$	$18,2 \times 10^{-4}$

Fonte: (Próprio autor).

Tabela 3.8 - Valores de Z' e σ_{DC} em função da temperatura em 1Hz para as amostras pura e adicionadas com V_2O_5 .

Amostra	NN00		NN2V		NN5V		NN10V	
	$Z'(\Omega)$	$\sigma_{DC}(\Omega.m)^{-1}$	$Z'(\Omega)$	$\sigma_{DC}(\Omega.m)^{-1}$	$Z'(\Omega)$	$\sigma_{DC}(\Omega.m)^{-1}$	$Z'(\Omega)$	$\sigma_{DC}(\Omega.m)^{-1}$
200	$8,9 \times 10^5$	$0,86 \times 10^{-5}$	$4,09 \times 10^5$	$2,09 \times 10^{-5}$	$8,93 \times 10^5$	$0,87 \times 10^{-5}$	$7,56 \times 10^5$	$1,18 \times 10^{-5}$
220	$6,80 \times 10^5$	$1,13 \times 10^{-5}$	$3,27 \times 10^5$	$2,62 \times 10^{-5}$	$6,66 \times 10^5$	$1,17 \times 10^{-5}$	$5,65 \times 10^5$	$1,58 \times 10^{-5}$
240	$4,42 \times 10^5$	$1,75 \times 10^{-5}$	$2,70 \times 10^5$	$3,17 \times 10^{-5}$	$5,24 \times 10^5$	$1,49 \times 10^{-5}$	$4,56 \times 10^5$	$1,96 \times 10^{-5}$
260	$3,35 \times 10^5$	$2,31 \times 10^{-5}$	$2,55 \times 10^5$	$3,35 \times 10^{-5}$	$4,48 \times 10^5$	$1,75 \times 10^{-5}$	$3,88 \times 10^5$	$2,31 \times 10^{-5}$
280	$2,31 \times 10^5$	$3,34 \times 10^{-5}$	$2,02 \times 10^5$	$4,23 \times 10^{-5}$	$3,22 \times 10^5$	$2,44 \times 10^{-5}$	$2,84 \times 10^5$	$3,17 \times 10^{-5}$
300	$1,53 \times 10^5$	$5,06 \times 10^{-5}$	$1,44 \times 10^5$	$5,93 \times 10^{-5}$	$2,30 \times 10^5$	$3,41 \times 10^{-5}$	$2,08 \times 10^5$	$4,32 \times 10^{-5}$
320	$1,05 \times 10^5$	$7,36 \times 10^{-5}$	$0,98 \times 10^5$	$8,78 \times 10^{-5}$	$1,57 \times 10^5$	$5,00 \times 10^{-5}$	$1,43 \times 10^5$	$6,30 \times 10^{-5}$
340	$0,74 \times 10^5$	$10,5 \times 10^{-5}$	$0,67 \times 10^5$	$12,7 \times 10^{-5}$	$1,09 \times 10^5$	$7,21 \times 10^{-5}$	$1,01 \times 10^5$	$8,96 \times 10^{-5}$
360	$0,54 \times 10^5$	$14,2 \times 10^{-5}$	$0,46 \times 10^5$	$18,8 \times 10^{-5}$	$0,77 \times 10^5$	$10,3 \times 10^{-5}$	$0,71 \times 10^5$	$12,7 \times 10^{-5}$
380	$0,41 \times 10^5$	$18,6 \times 10^{-5}$	$0,31 \times 10^5$	$27,3 \times 10^{-5}$	$0,54 \times 10^5$	$14,7 \times 10^{-5}$	$0,49 \times 10^5$	$18,6 \times 10^{-5}$
400	$0,36 \times 10^5$	$21,3 \times 10^{-5}$	$0,22 \times 10^5$	$39,8 \times 10^{-5}$	$0,38 \times 10^5$	$20,8 \times 10^{-5}$	$0,35 \times 10^5$	$26,0 \times 10^{-5}$

Fonte: (Próprio autor).

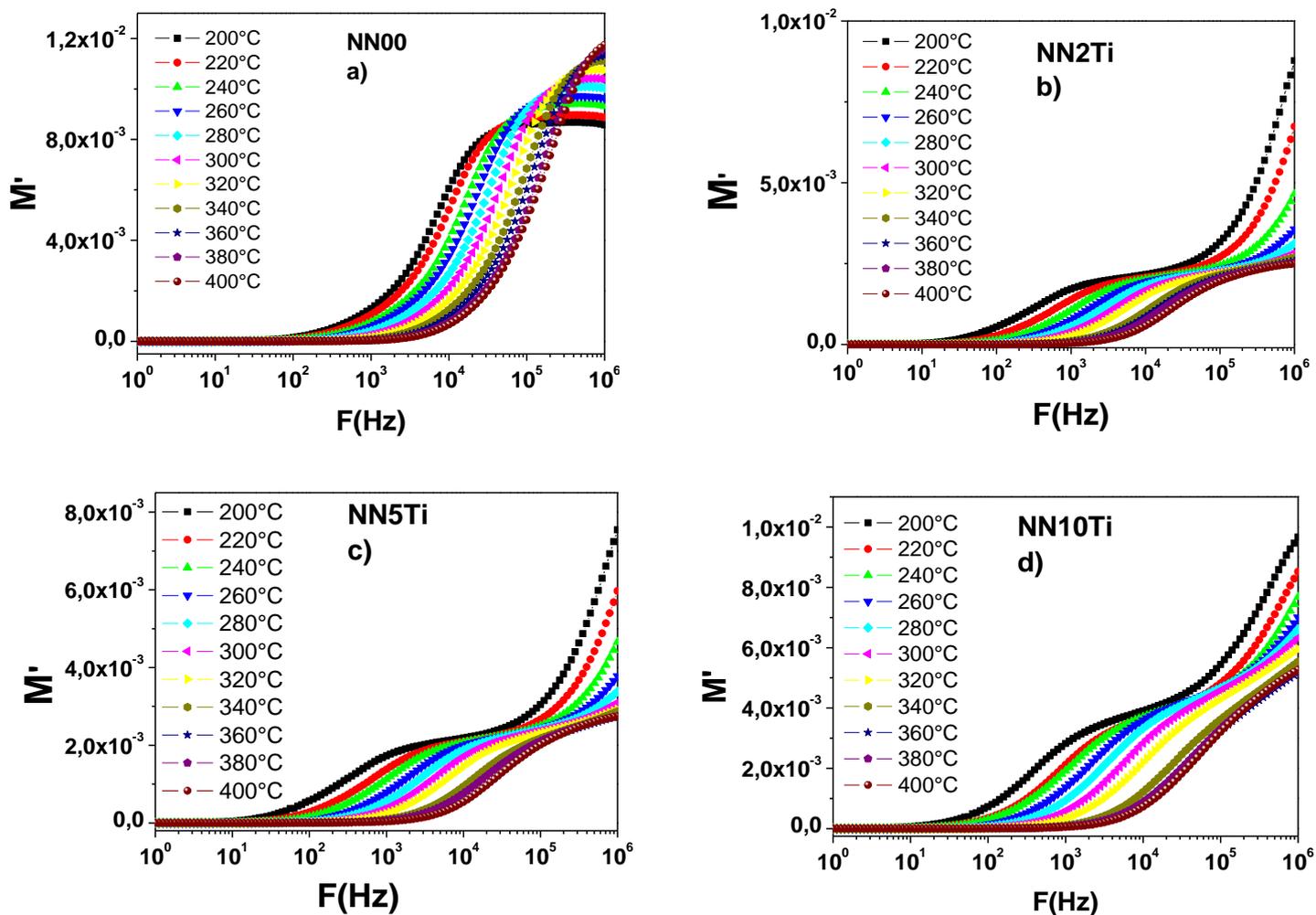
A Figura 3.28 apresenta a componente real do módulo dielétrico, verifica-se que em baixas frequências que o valor do módulo é muito baixo, contudo a medida que a frequência aumenta, percebe-se que o módulo tende a atingir um valor máximo de $M_{\infty}=1/\epsilon_{\infty}$ para altas frequências e em todas as temperaturas para a amostra NN00 (Oliveira, 2012). Nas amostras adicionadas com TiO_2 , verifica-se um comportamento um pouco diferente desse, ainda persiste a tendência de se atingir um valor máximo, mas essa tendência se manifesta após o surgimento de primeiro pico, esse comportamento pode ser decorrente de efeitos de contorno de grão.

Em relação ao comportamento da componente real do módulo para amostras adicionadas com V_2O_5 , mostrado na Figura 3.29, ocorre o mesmo comportamento visto na amostra NN00, mas com um crescimento brusco a partir de 340°C , esse comportamento pode está relacionado com a possível transição de fase apresentada na Figura 3.17.

As Figuras 3.30 e 3.31 exibem o comportamento da parte imaginária do módulo elétrico em função das frequências em diferentes temperaturas, observa-se nessas figuras que há um deslocamento dos picos valores maiores de frequência à medida que o valor da temperatura aumenta (Oliveira, 2012). Esse comportamento está relacionado com processos de condução elétrica, relaxação da condutividade, dinâmica de íons em função da frequência e temperatura. Desse modo, pode-se dizer que a região de frequências, abaixo da frequência de pico, determina a faixa na qual os portadores de carga podem se mover por longas distâncias e a região de frequências acima da frequência de pico, corresponde à faixa em que os portadores de carga estão confinados em poços de potencial e podem se mover apenas em pequenas distâncias. Portanto, a região onde o pico aparece, é indicada como sendo uma área de transição de faixa de mobilidade longa para curta. (DUTA et al., 2008).

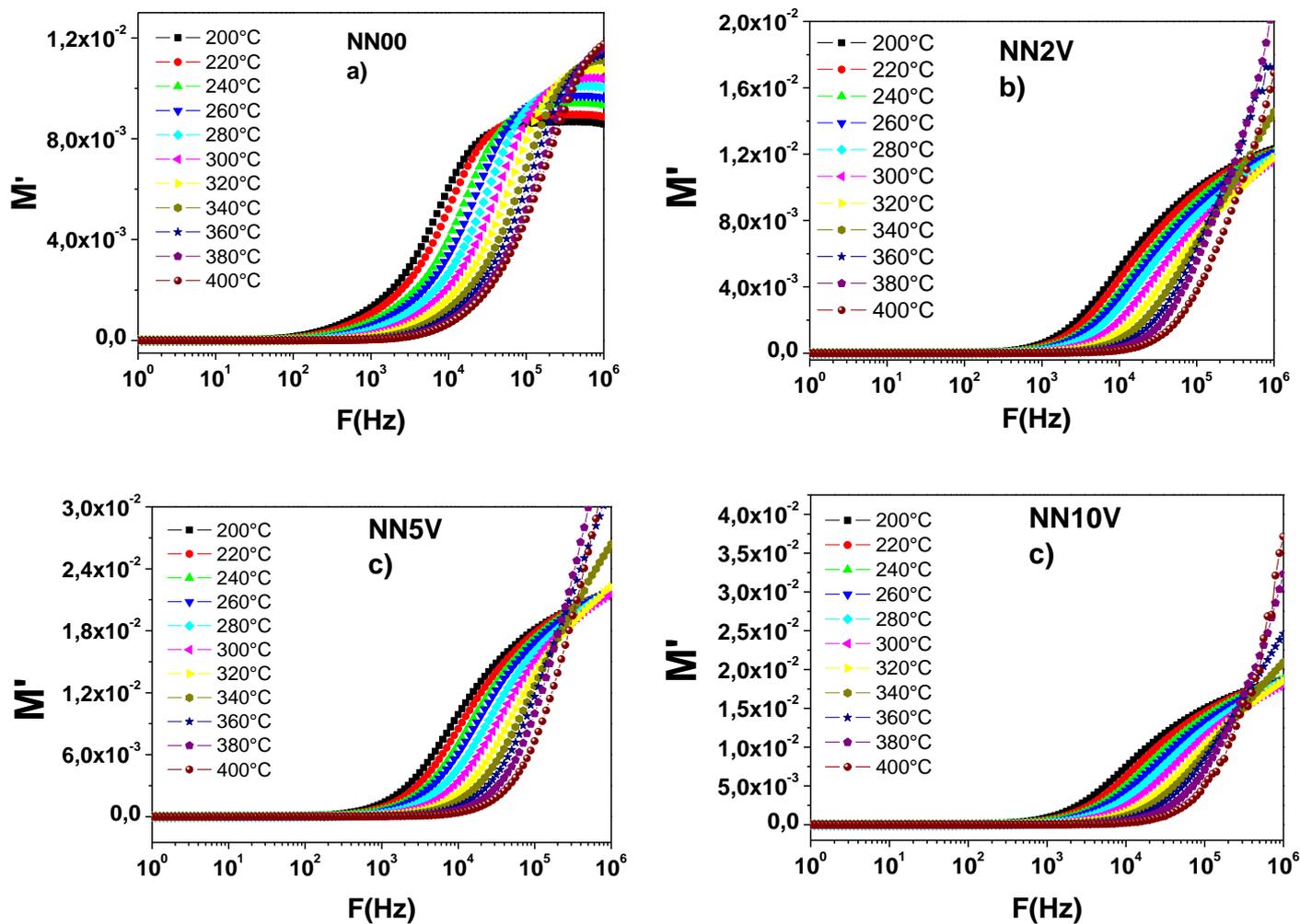
Outro fato que se se percebe nessas Figuras é que em temperatura superiores a 320°C , há um aumento brusco no módulo elétrico provavelmente devido à possível mudança de fase anteriormente citada.

Figura 3.28 - Variação do módulo dielétrico real em função da frequência para as amostras (a) NN00, (b) NN2Ti, (c) NN5Ti e (d) NN10Ti.



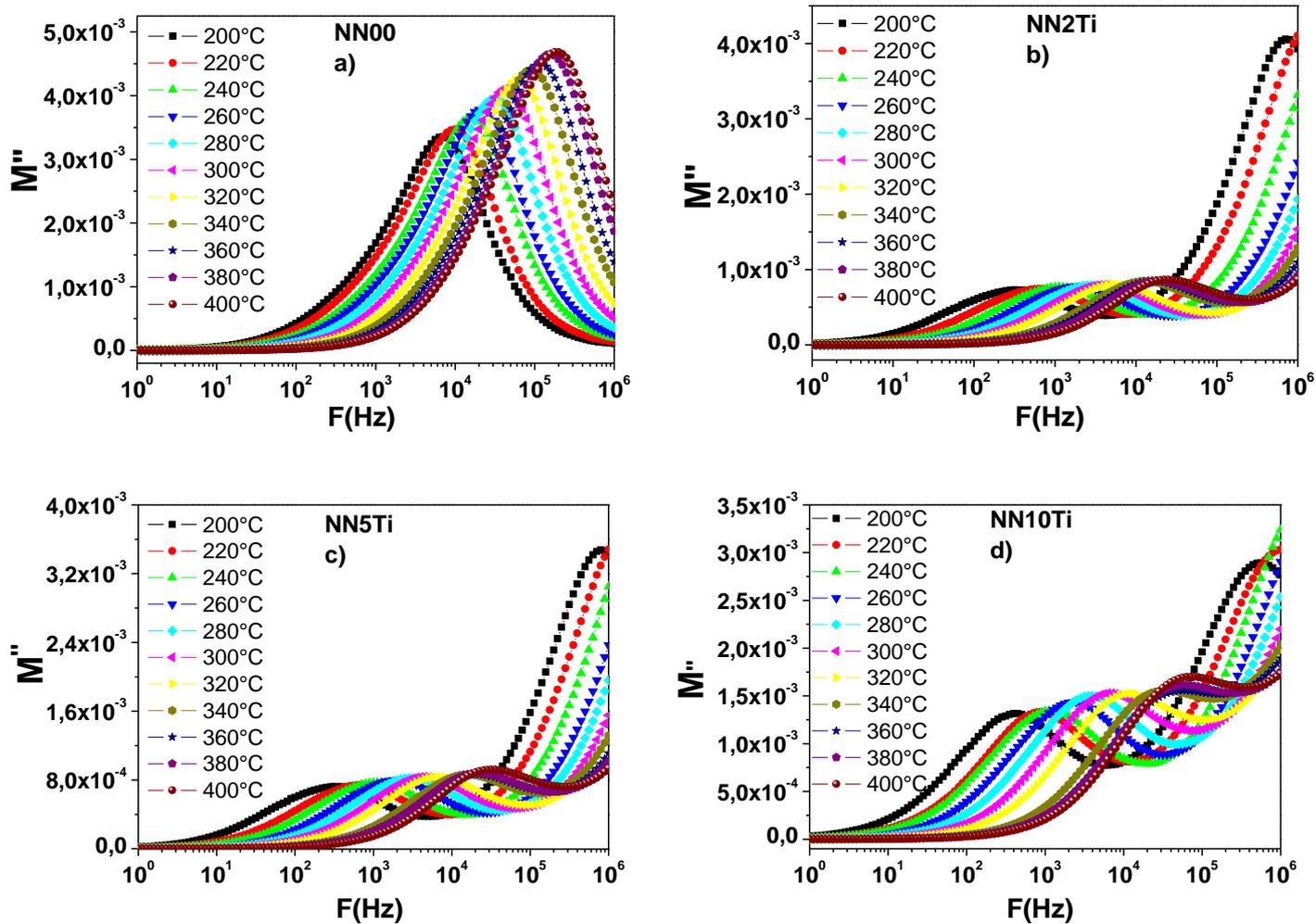
Fonte: (Próprio autor).

Figura 3.29 - Variação do módulo dielétrico real em função da frequência para as amostras (a) NN00, (b) NN2V, (c) NN5V e (d) NN10V.



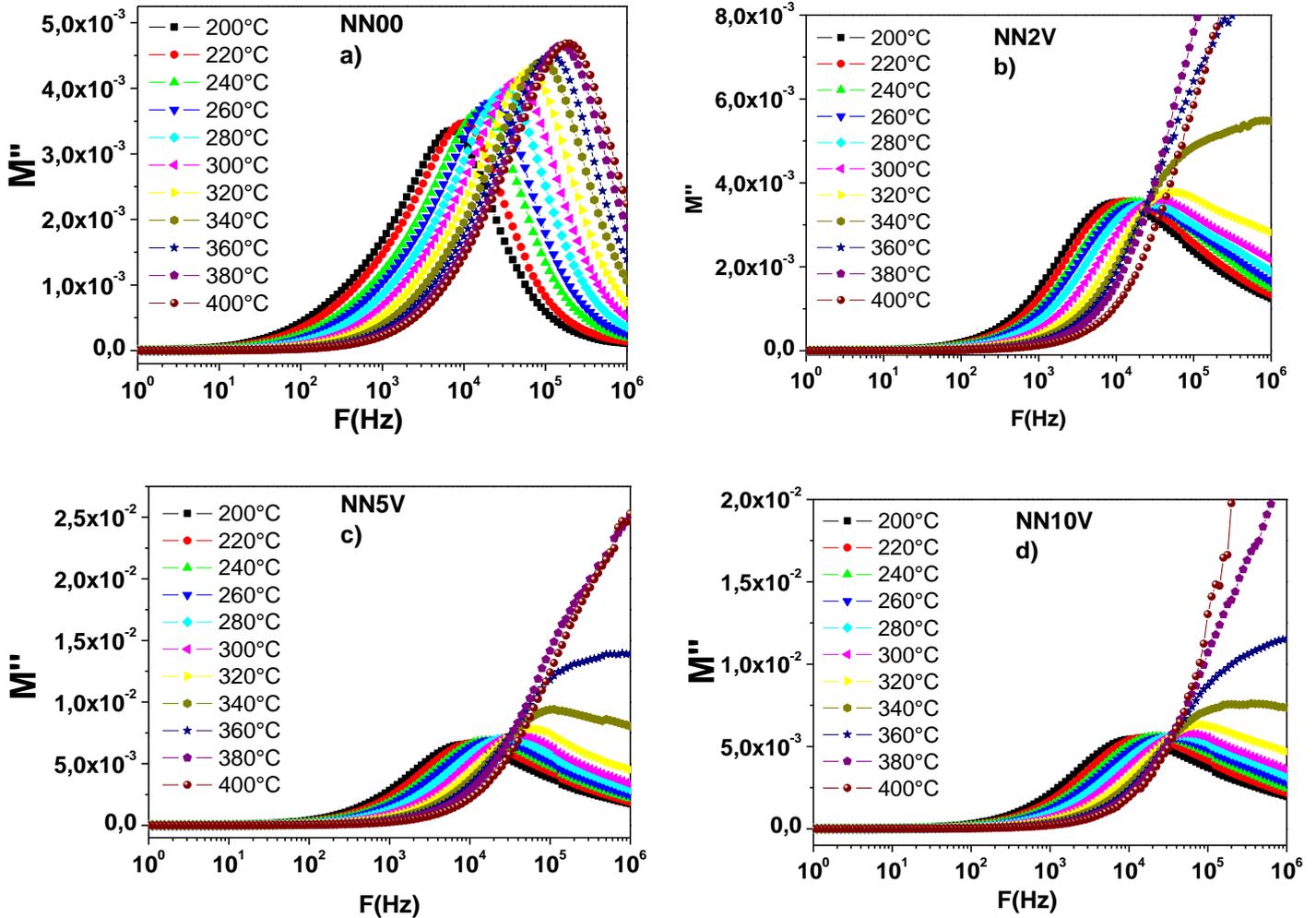
Fonte: (Próprio autor).

Figura 3.30 - Variação do módulo dielétrico imaginário em função da frequência para as amostras (a) NN00, (b) NN2Ti, (c) NN5Ti e (d) NN10Ti.



Fonte: (Próprio autor).

Figura 3.31 - Variação do módulo dielétrico imaginário em função da frequência para as amostras (a) NN00, (b) NN2V, (c) NN5V e (d) NN10V.

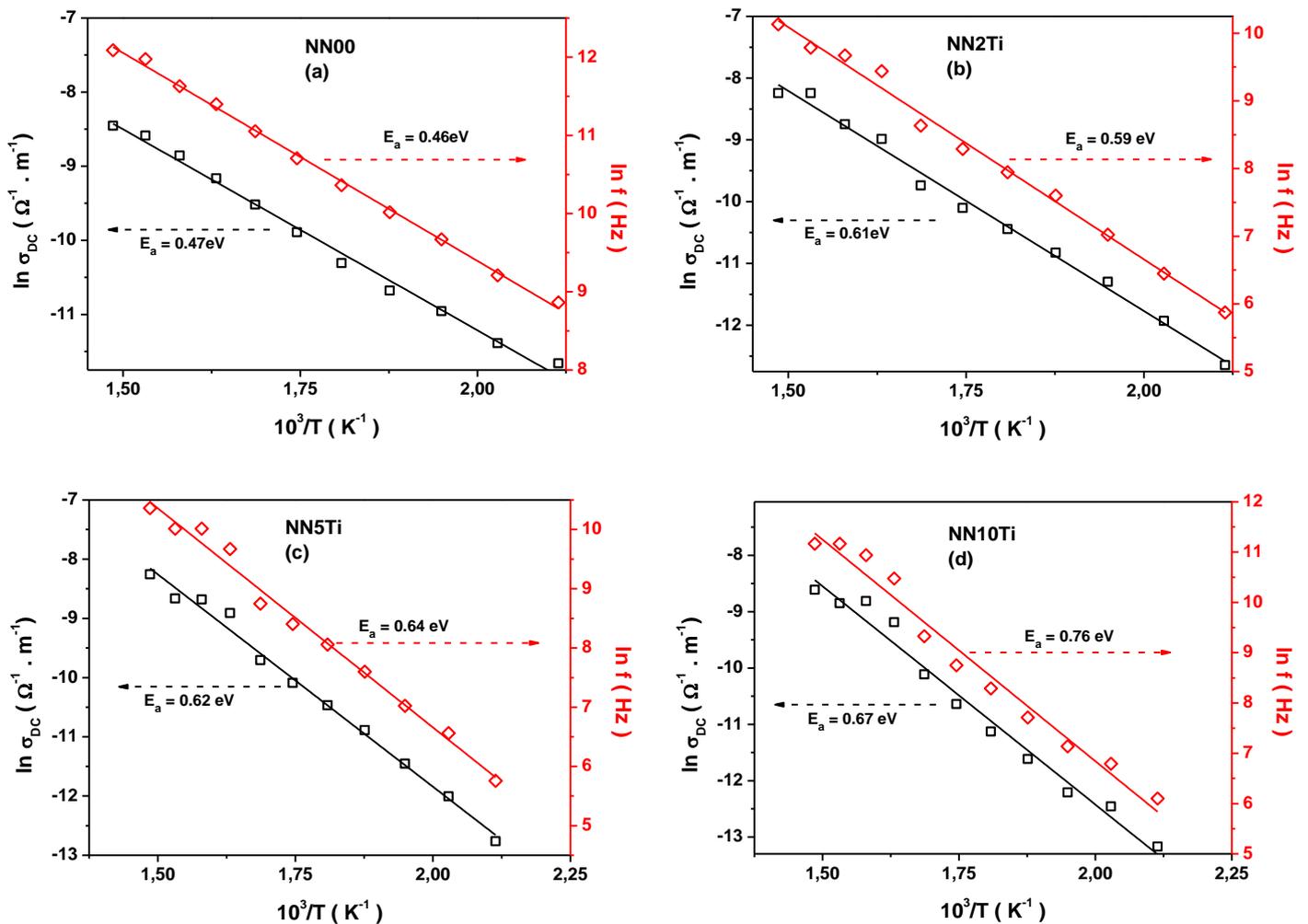


Fonte: (Próprio autor).

As Figura 3.32 e 3.33 apresentam variação de σ_{DC} (1Hz) vs. $10^3/T$ e a f_{max} (frequência de pico de M'') vs. $10^3/T$, obedecendo à relação de Arrhenius $\sigma = \sigma_0 \exp\left[-\frac{E_a}{KT}\right]$ para condutividade e $f_{max} = f_0 \exp\left[\frac{E_a}{KT}\right]$ para frequência de pico de M'' , onde: σ_0 e f_0 são fatores pré-exponenciais; E_a é a energia de ativação; K é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta. Para construção desses gráficos, foram usando os dados das tabelas 3.7 e 3.8 respectivamente.

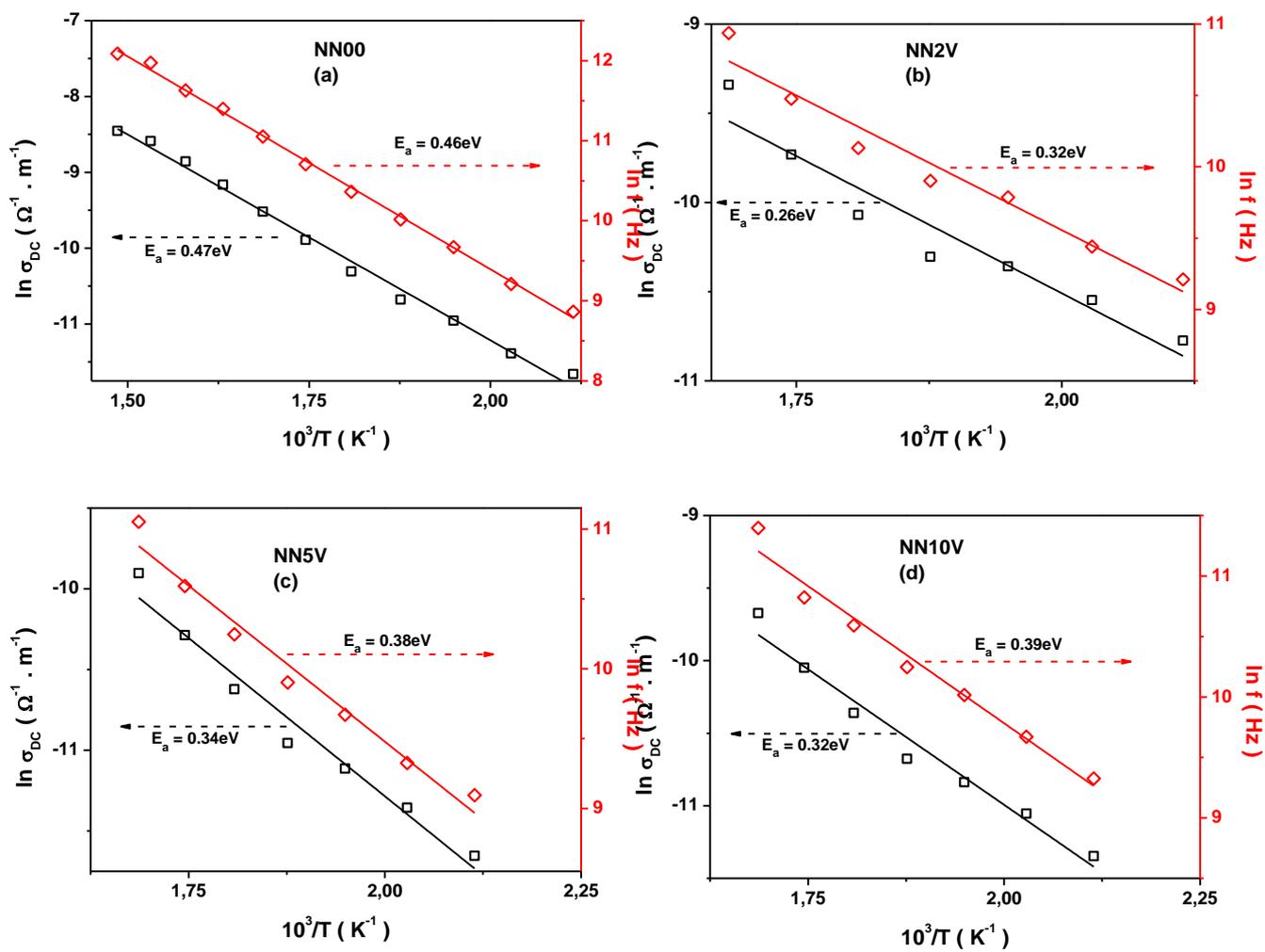
O cálculo da energia de ativação das mostras foi obtido através do espectro do módulo, e dos valores obtidos pela condutividade. Os valores comparados da energia de ativação para ambos os espectros indicam que nesses processos de condução e relaxação para todas as amostras, houve o mesmo tipo de portadores de carga tanto nas amostras adicionadas com TiO_2 como para as adicionadas com V_2O_5 (BARIK; MAHAPATRA; GHOUDHARY, 2006).

Figura 3.32 – Energias de ativação para as amostras (a) NN00, (b) NN2Ti, (c) NN5Ti e (d) NN10Ti.



Fonte: (Próprio autor).

Figura 3.33 – Energias de ativação para as amostras (a) NN00, (b) NN2V, (c) NN5V e (d) NN10V.



Fonte: (Próprio autor).

Tabela 3.9 - Energias de ativação para as amostras NN00, NN2Ti, NN5Ti e NN10Ti, NN2V, NN5V e NN10V.

Energia de ativação	NN00	NN2Ti	NN5Ti	NN10Ti	NN2V	NN5V	NN10V
Através do Módulo							
Elétrico	0.46eV	0.59eV	0.64eV	0.76eV	0.32eV	0.38eV	0.39eV
Através da condutividade (DC)	0.47eV	0.61eV	0.62eV	0.67eV	0.26eV	0.34eV	0.32eV

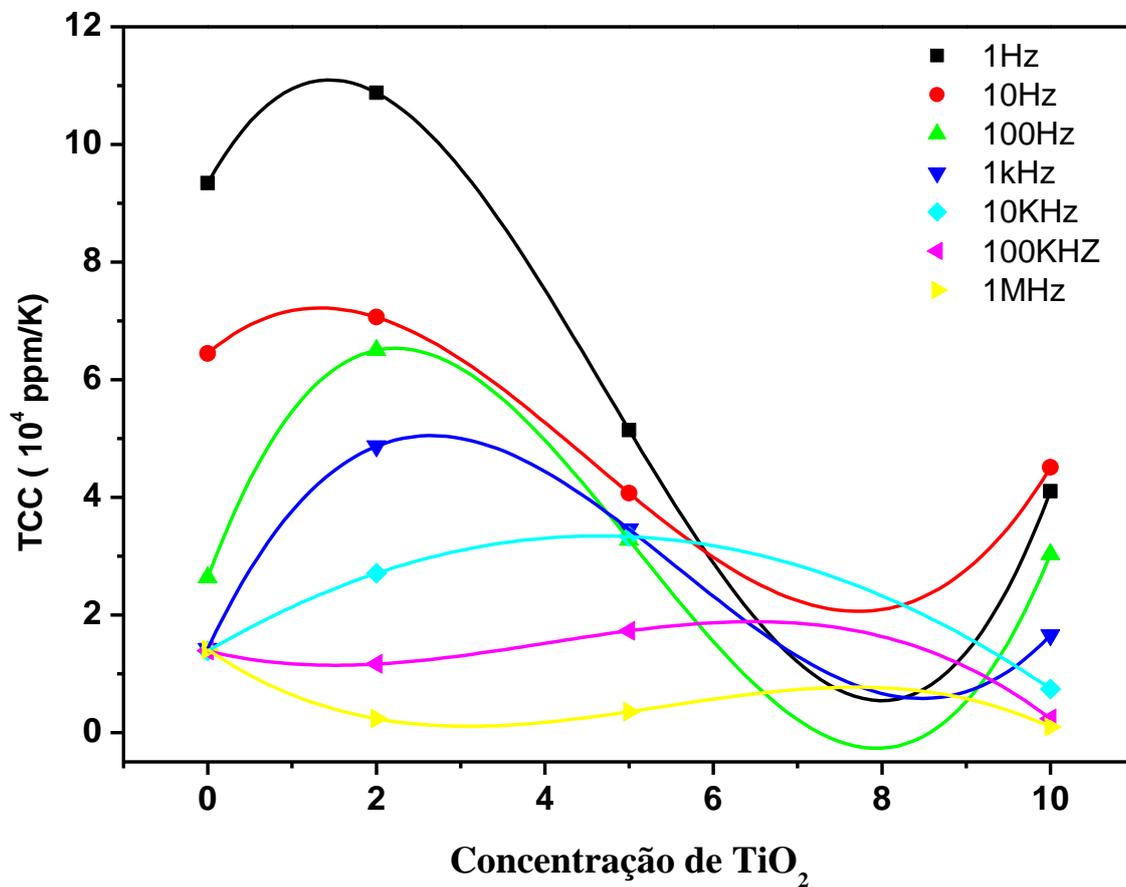
Fonte: (Próprio autor).

As figuras 3.34, 3.36 e as tabelas 3.10 e 3.11 trazem informações sobre uma grandeza muito importante na compreensão do comportamento térmico de um material, o coeficiente de variação da capacitância com a temperatura (TCC), o qual nesse trabalho foi calculado entre 30° C e 100° C.

A Figura 3.34 mostra que os valores de TCC das amostras são todos positivos e relativamente elevados, mas há uma tendência de redução do TCC com o aumento da concentração para as frequências 1Hz, 10 Hz, 100 Hz, 1 kHz, sendo que em torno 8% de concentração em massa são encontrados os menores valores de TCC. Outro fato, que precisa ser ressaltado é que em 100Hz, tem-se o valor mais próximo de zero dentre as curvas de fite analisadas. O TCC ideal seria nulo ou mais próximo de zero possível, pois com esse valor se teria maior estabilidade térmica da capacitância do material (FECHINE, 2008), o que é interessante para aplicações em componentes eletrônicos, ressoadores dentre outros dispositivos. Contudo, para se obter um TCC em torno de zero com esse material, um das possíveis ações seria a produção de um composto com outro material de $TCC < 0$.

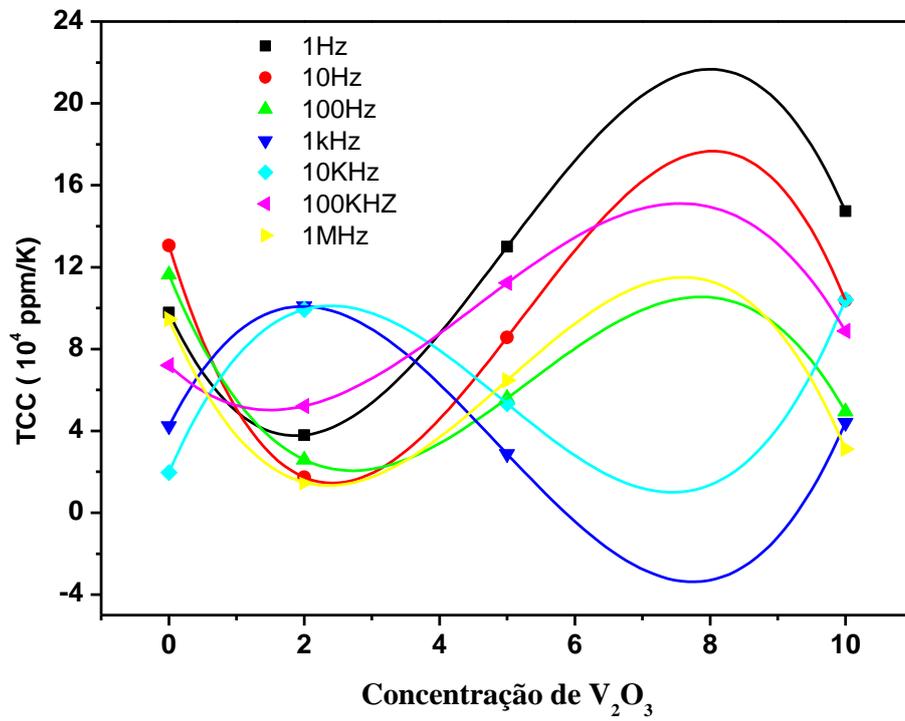
Em relação à Figura 3.35, percebe-se que novamente todos os TCC medidos, são positivos. Contudo, há uma tendência de se aproximar de zero na concentração de 2% em 10Hz e 1 MHz. Além disso, analisando o fite, percebe-se que entre 6% e 8% há momento em que, teoricamente, tem-se TCC nulo, visto que a curva evolui para valores negativos de TCC entre essas duas concentrações.

Figura 3.34 - Variação da capacitância com a temperatura (*TCC*) para as NN00, NN2Ti, NN5Ti e NN10Ti.



Fonte: (Próprio autor).

Figura 3.35 - Variação da capacitância com a temperatura (TCC) para as NN00, NN2V, NN5V e NN10V.



Fonte: (Próprio autor).

Tabela 3.10 - Valores de TCC para as amostras NN00, NN2Ti, NN5Ti e NN10Ti.

Amostra	NN00	NN2Ti	NN5Ti	NN10Ti
TCC (ppm/°C), f = 1 Hz	93424	108803	51426	41014
TCC (ppm/°C), f = 10 Hz	64464	70619	40694	45046
TCC (ppm/°C), f = 100 Hz	26338	65007	32757	30314
TCC (ppm/°C), f = 1 kHz	14254	48671	34547	16533
TCC (ppm/°C), f = 10 kHz	13855	27053	33308	7417
TCC (ppm/°C), f = 100 kHz	13876	11627	17275	2326
TCC (ppm/°C), f = 1 MHz	14087	2339	3540	913

Fonte: (Próprio autor).

Tabela 3.11 - Valores de TCC para as amostras NN00, NN2V, NN5V e NN10V.

Amostra	NN00	NN2V	NN5V	NN10V
TCC (ppm/°C), f = 1 Hz	93424	37908	129976	147294
TCC (ppm/°C), f = 10 Hz	64464	17331	85642	103743
TCC (ppm/°C), f = 100 Hz	26338	25947	55926	49401
TCC (ppm/°C), f = 1 kHz	14254	100847	28764	43987
TCC (ppm/°C), f = 10 kHz	13855	99302	53375	104092
TCC (ppm/°C), f = 100 kHz	13876	52116	112224	88811
TCC (ppm/°C), f = 1 MHz	14087	14882	64649	31162

Fonte: (Próprio autor).

3.5 Relaxação dielétrica

3.5.1 Amostra em temperatura ambiente

Em relação ao fenômeno de relaxação, foi utilizado o formalismo de impedância com o ajuste teórico através da equação de Cole-Cole. A constante dielétrica complexa em tais situações é conhecida por ser descrita pela relação empírica

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (6.8.1)$$

Onde α é uma medida da distribuição dos tempos de relaxamento e é igual a zero para o processo de Debye monodispersivo.

Os resultados da simulação são apresentados na tabela a seguir.

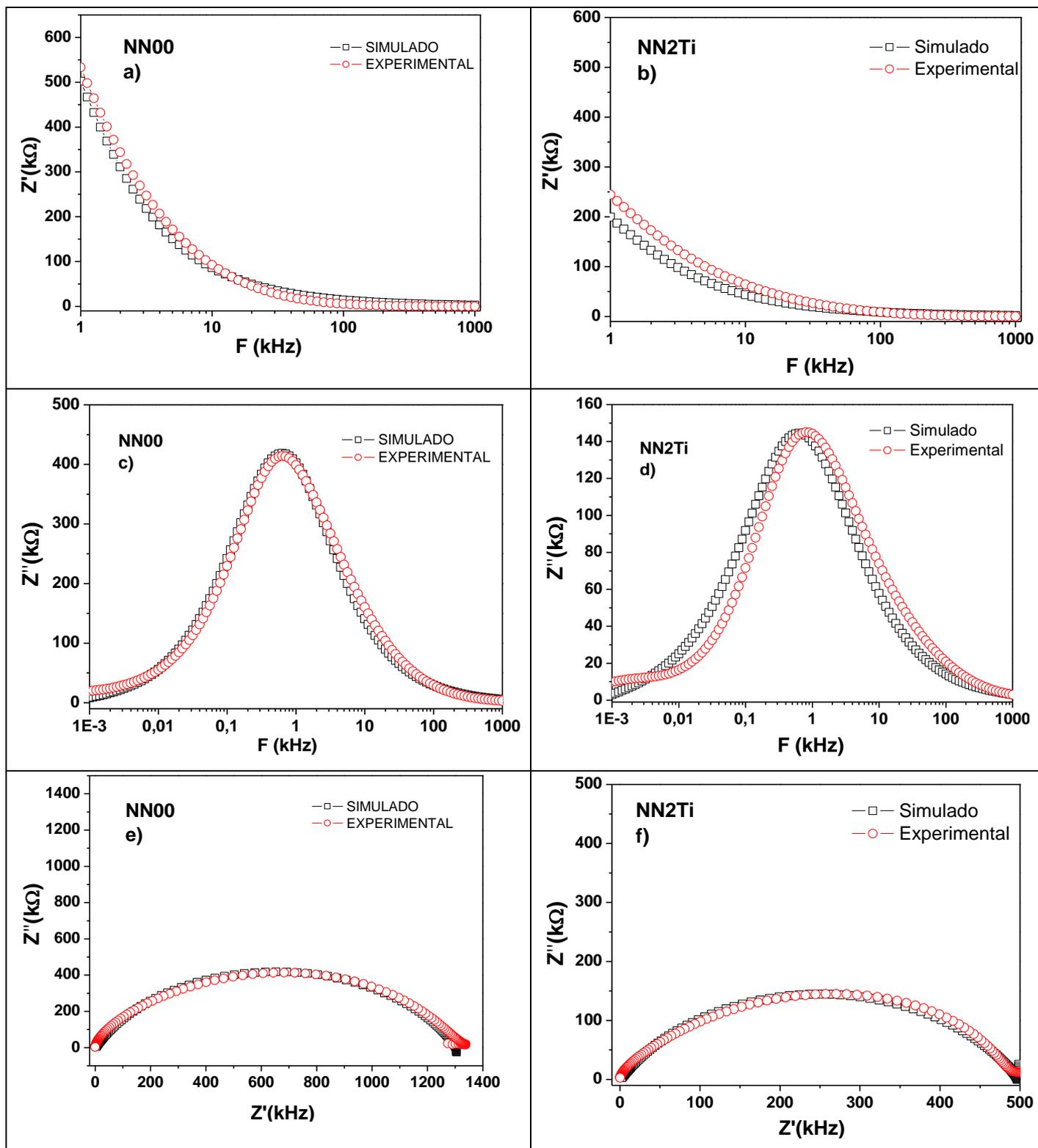
Tabela 3.12 os valores aproximados do coeficientes α , β , τ .

Resultados da simulação.			
Amostras	α	β	τ
NN00	0.27	1.0	2.52×10^{-4}
NN2Ti	0.33	1.0	2.52×10^{-4}
NN5Ti	0.39	1.0	2.52×10^{-4}
NN10Ti	0.35	1.0	2.52×10^{-4}
NN2V	0,27	1,0	$12,64 \times 10^{-4}$
NN5V	0,29	1,0	$5,65 \times 10^{-4}$
NN10V	0,33	1,0	$7,98 \times 10^{-4}$

Fonte: (Próprio autor).

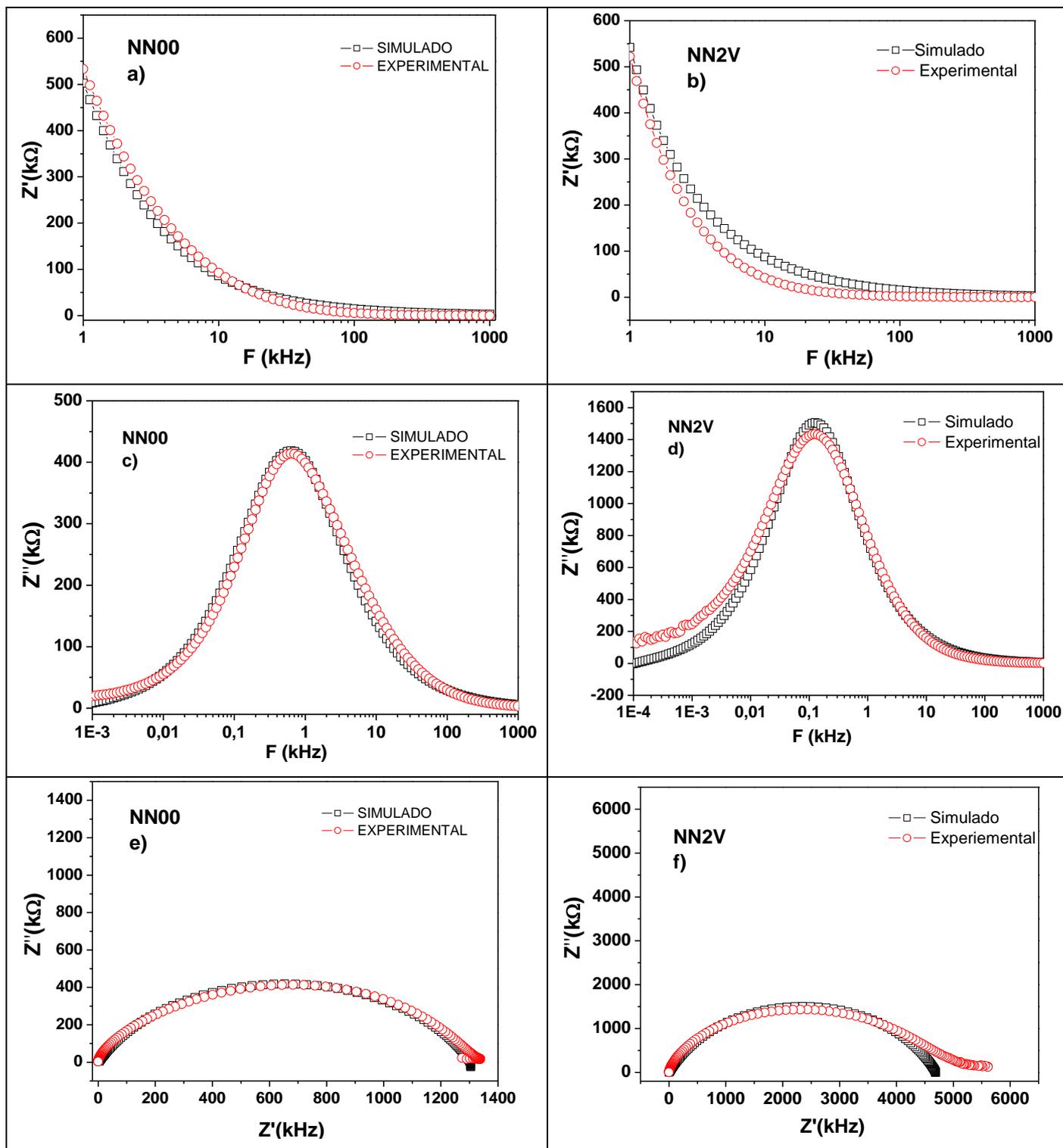
O fato dessas amostras (puras e adicionadas) se ajustarem ao modelo Cole-Cole como é mostrado pelas Figuras 3.36 e 3.37 indica uma provável natureza polidispersiva da relaxação dielétrica (Mahato et al,2011; Hoque et al, 2012)

Figura 3.36- Relaxação da amostra NN00 usando o formalismo Cole-Cole.



Fonte: (Próprio autor).

Figura 3.37 - Variação da Permissividade dielétrica em função da frequência para as amostras (a) NN00, (b) NN2V, (c) NN5V e (d) NN10V.

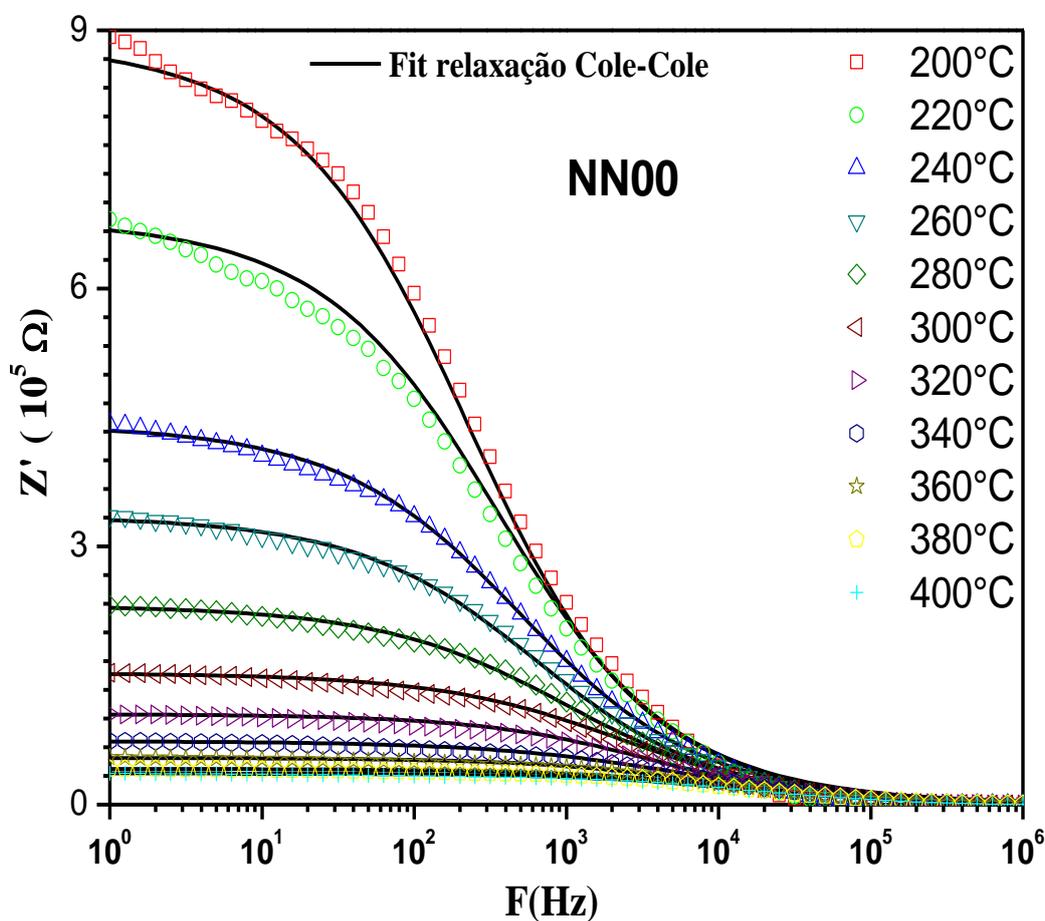


Fonte: (Próprio autor).

3.5.2 Amostra em temperaturas superiores a ambiente

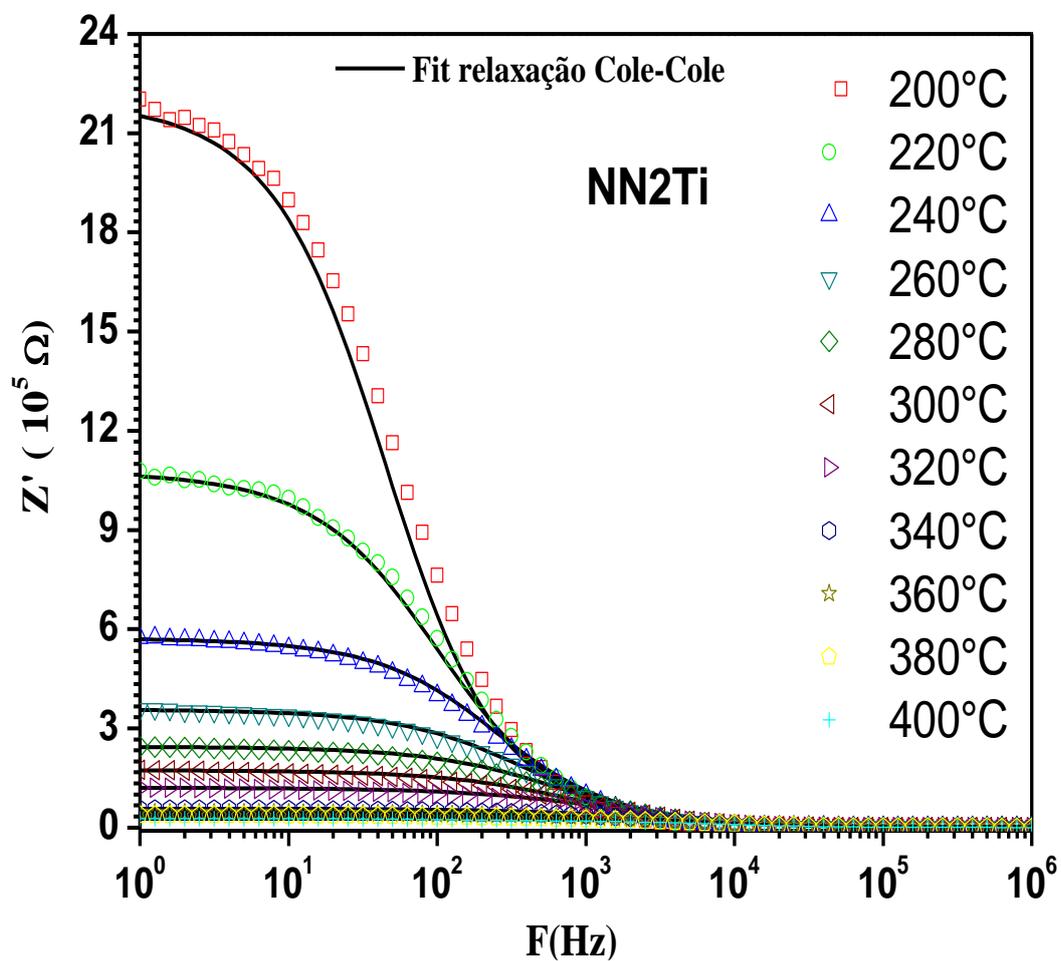
De modo similar à temperatura ambiente, as amostras quando submetidas a variações de temperatura mantêm o comportamento que se aproxima muito da relaxação descrita pela equação de Cole-Cole. As Figuras 3.38 a 3.46 mostra os fites realizados para gráficos que envolvem impedância. Nessas figuras, percebe-se que o comportamento polidispersivo persiste. Na Tabela 3.13 são apresentados coeficientes α , β , τ obtidos na simulação.

Figura 3.38 - Relaxação da amostra NN00 usando o formalismo Cole-Cole.



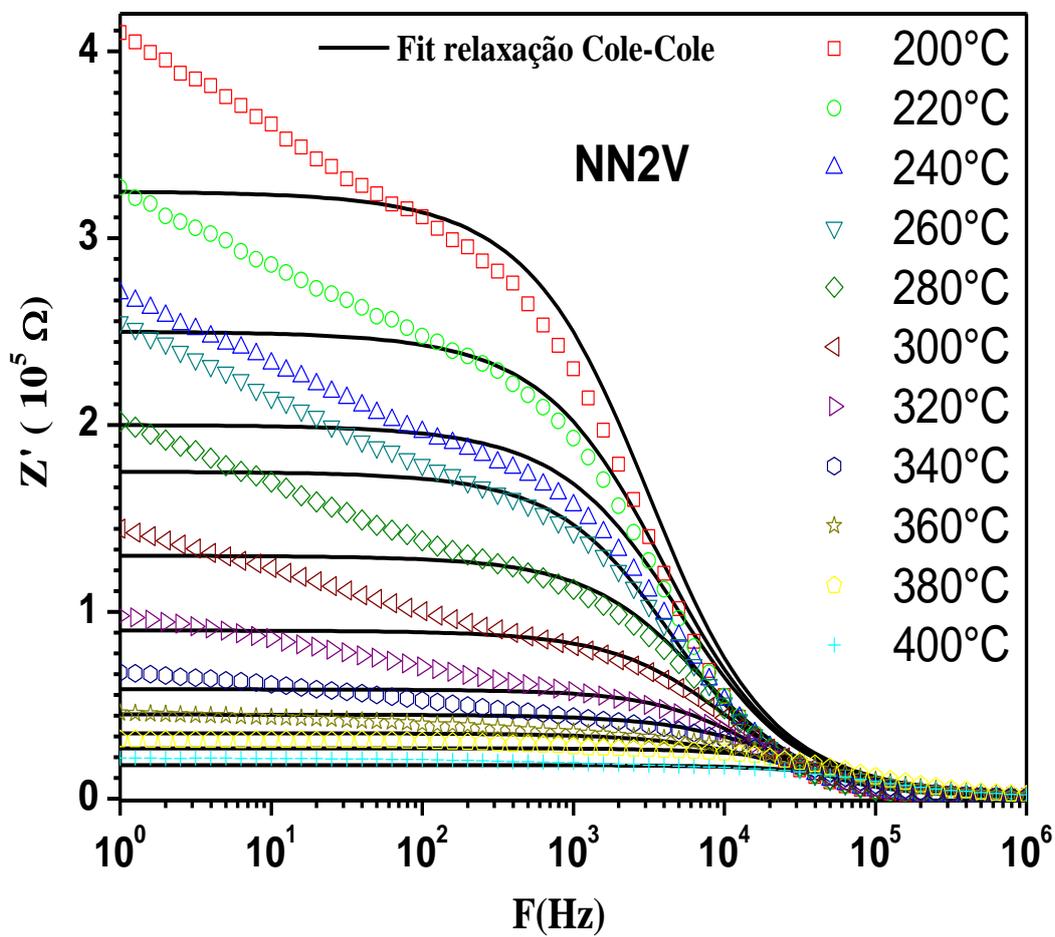
Fonte: (Próprio autor).

Figura 3.39 - Relaxação da amostra NN2Ti usando o formalismo Cole-Cole.



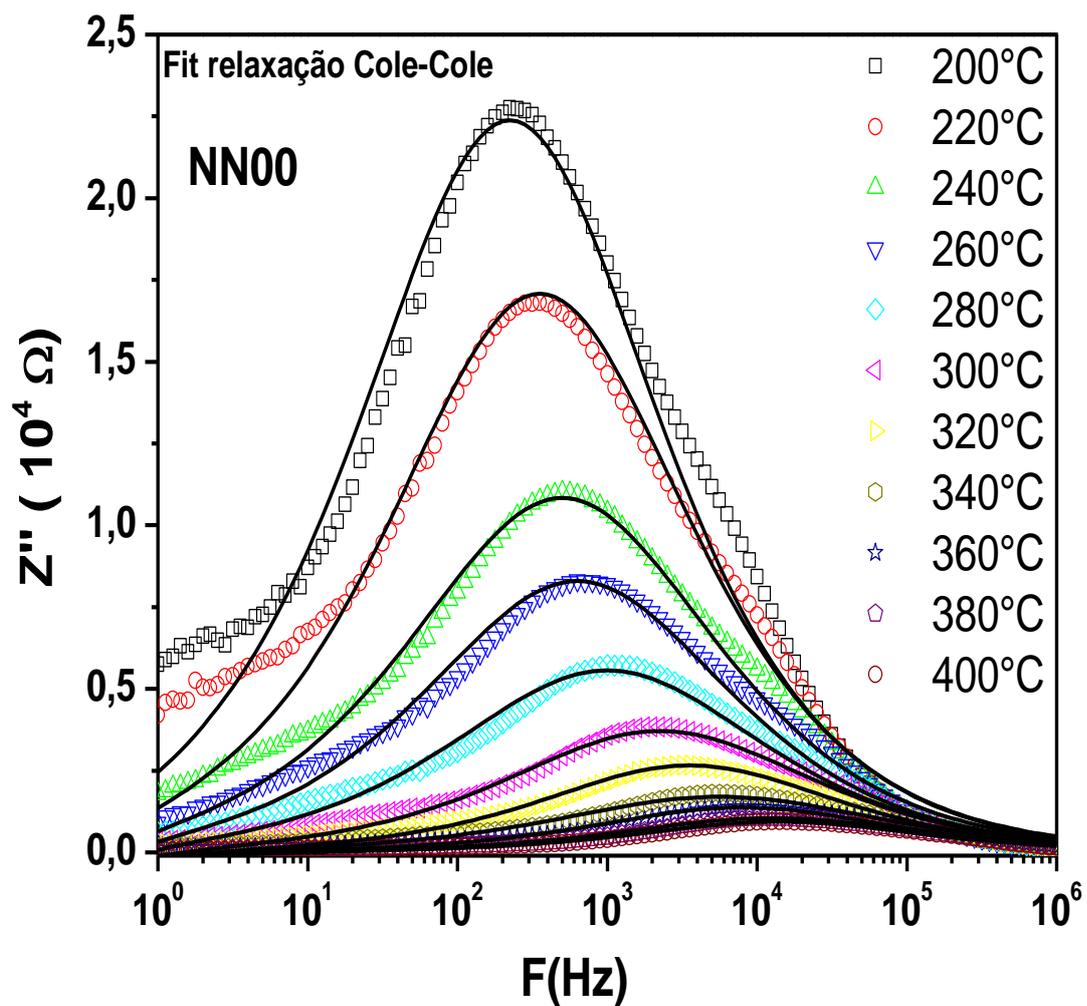
Fonte: (Próprio autor).

Figura 3.40 - Relaxação da amostra NN2V usando o formalismo Cole-Cole.



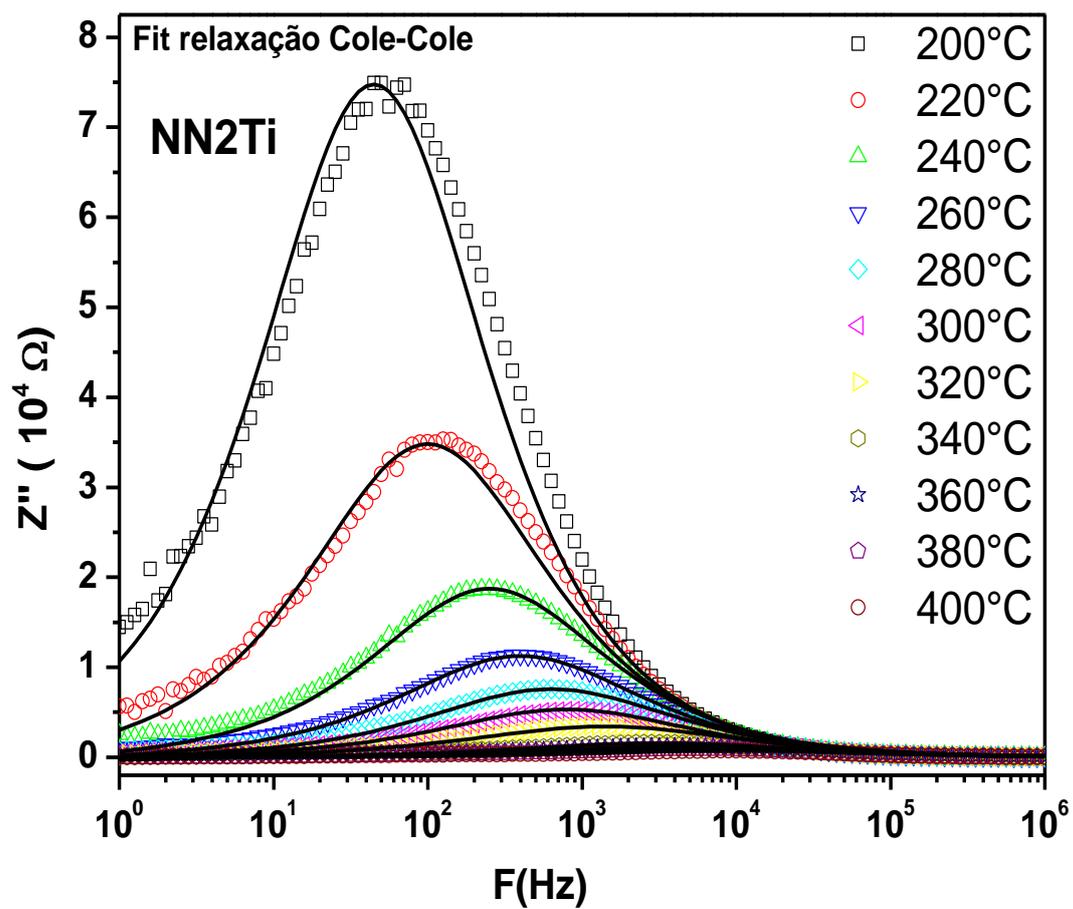
Fonte: (Próprio autor).

Figura 3.41- Relaxação da amostra NN00 usando o formalismo Cole-Cole.



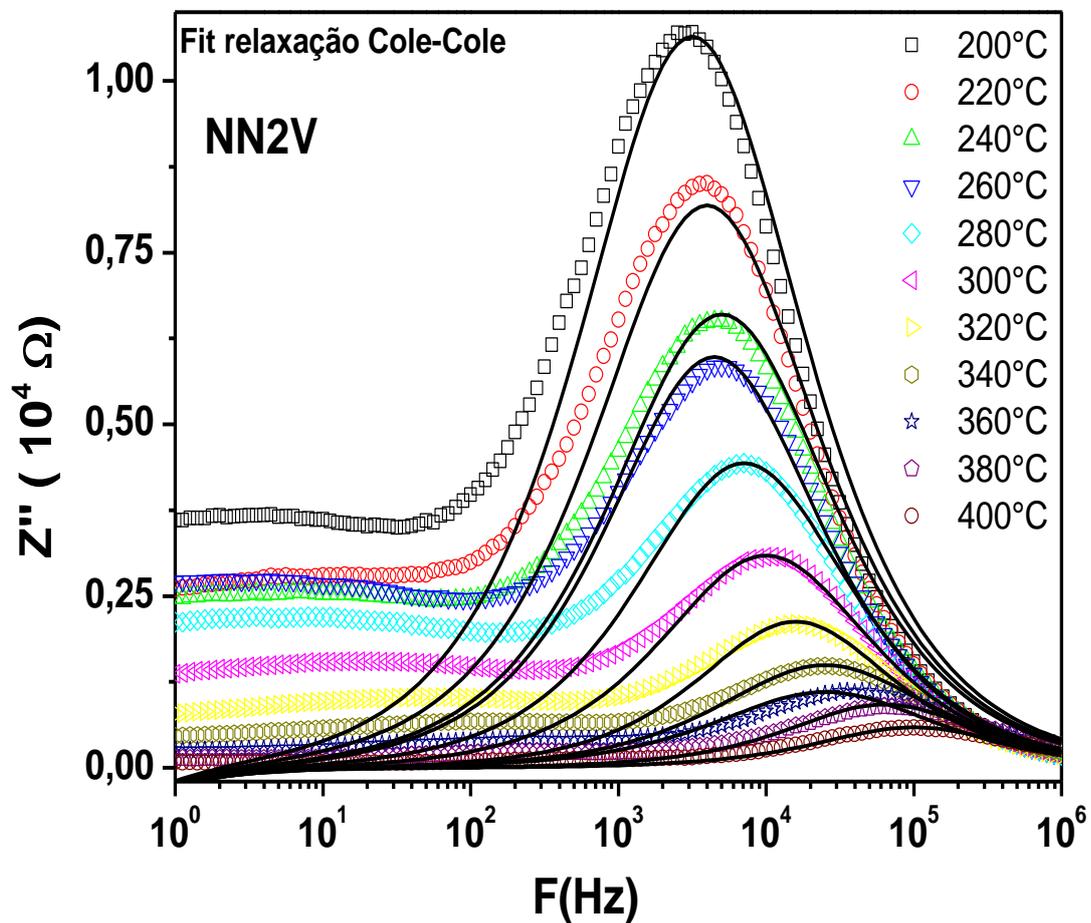
Fonte: (Próprio autor).

Figura 3.42- Relaxação da amostra NN2Ti usando o formalismo Cole-Cole.



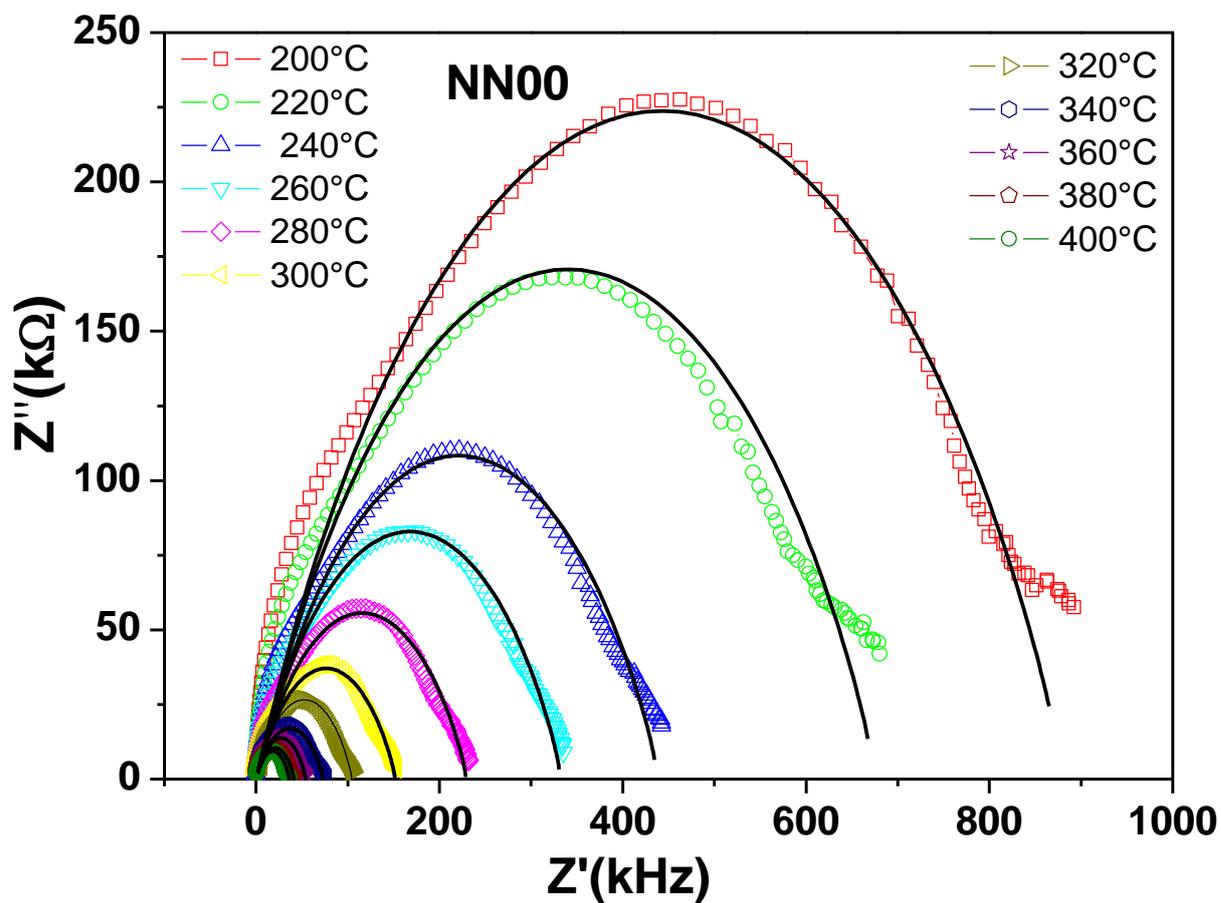
Fonte: (Próprio autor).

Figura 3.43- Relaxação da amostra NN2V usando o formalismo Cole-Cole.



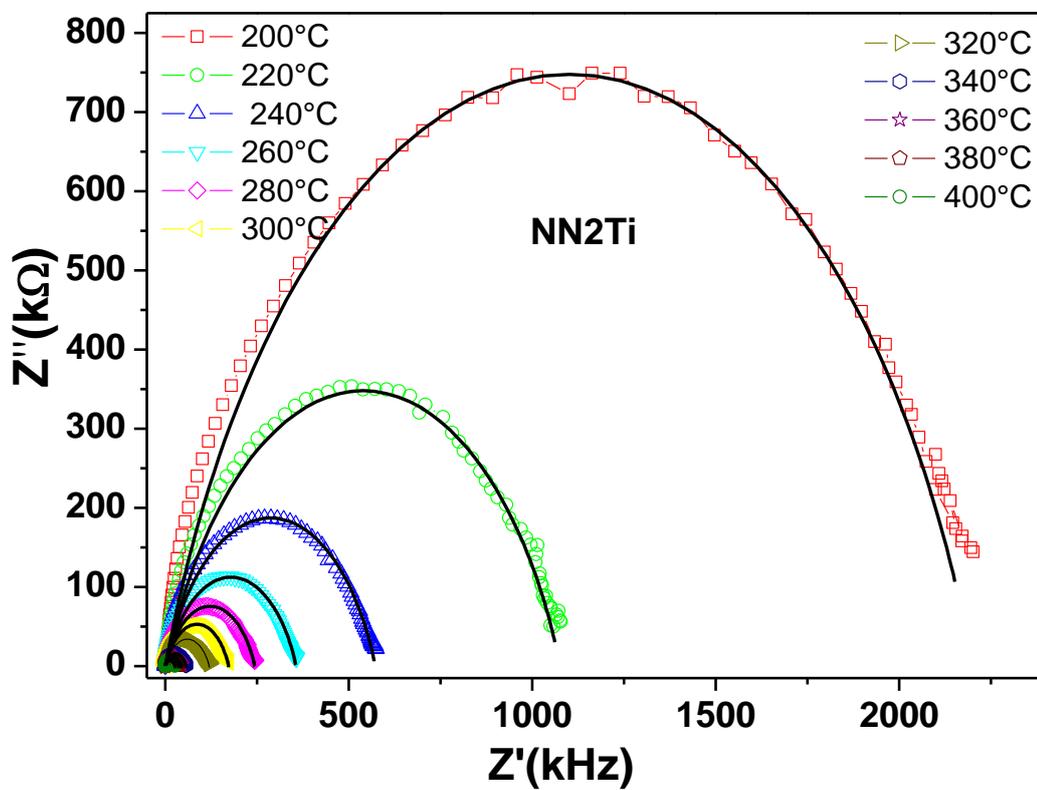
Fonte: (Próprio autor).

Figura 3.44- Relaxação da amostra NN00 usando o formalismo Cole-Cole.



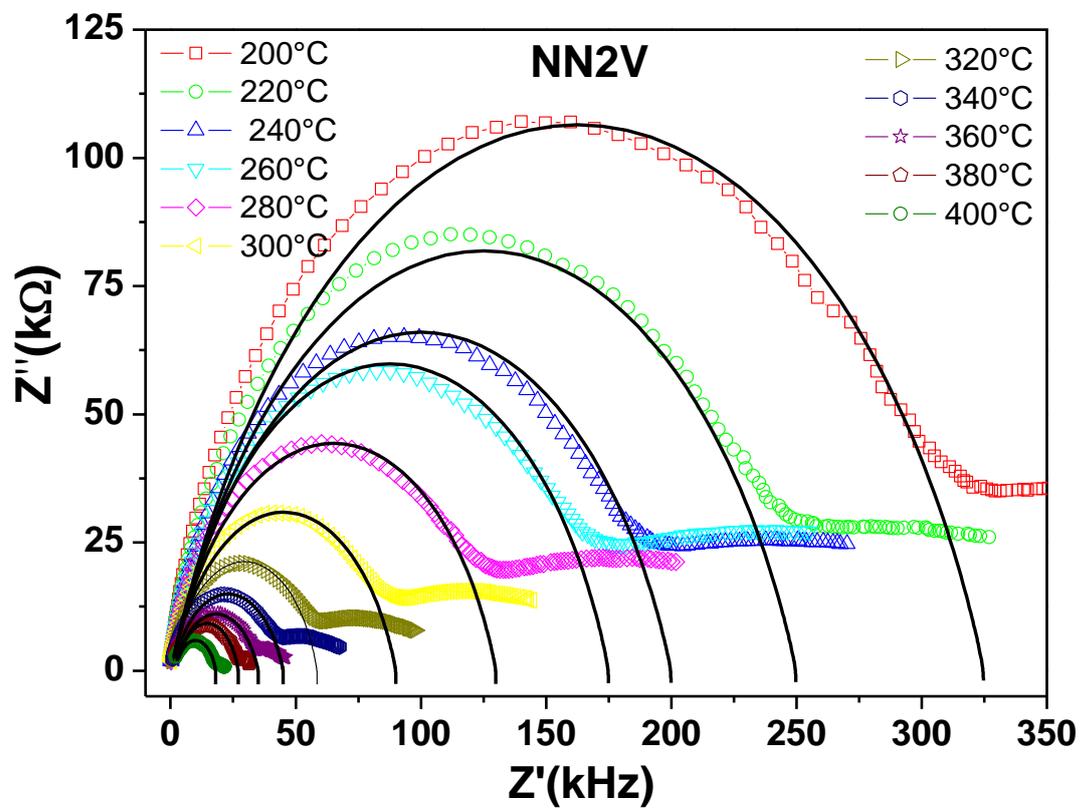
Fonte: (Próprio autor).

Figura3.45- Relaxação da amostra NN2Ti usando o formalismo Cole-Cole.



Fonte: (Próprio autor).

Figura 3.46- Relaxação da amostra NN2V usando o formalismo Cole-Cole.



Fonte: (Próprio autor).

Tabela 3.13- Relaxação dielétrica das amostras em temperaturas superiores a ambiente

Amostra	NN00		NN2Ti		NN2V	
	α	T	α	τ	α	τ
200	0,41	$7,02 \cdot 10^{-4}$	0,24	$35,63 \cdot 10^{-4}$	0,26	$0,5 \cdot 10^{-4}$
220	0,41	$4,48 \cdot 10^{-4}$	0,27	$15,91 \cdot 10^{-4}$	0,24	$0,40 \cdot 10^{-4}$
240	0,42	$3,17 \cdot 10^{-4}$	0,26	$6,34 \cdot 10^{-4}$	0,26	$0,32 \cdot 10^{-4}$
260	0,42	$2,52 \cdot 10^{-4}$	0,28	$4,00 \cdot 10^{-4}$	0,24	$0,36 \cdot 10^{-4}$
280	0,43	$1,59 \cdot 10^{-4}$	0,29	$2,52 \cdot 10^{-4}$	0,24	$0,22 \cdot 10^{-4}$
300	0,43	$0,71 \cdot 10^{-4}$	0,30	$2,0 \cdot 10^{-4}$	0,23	$0,16 \cdot 10^{-4}$
320	0,40	$0,45 \cdot 10^{-4}$	0,34	$1,13 \cdot 10^{-4}$	0,20	$0,10 \cdot 10^{-4}$
340	0,45	$0,28 \cdot 10^{-4}$	0,35	$0,50 \cdot 10^{-4}$	0,24	$0,06 \cdot 10^{-4}$
360	0,40	$0,20 \cdot 10^{-4}$	0,37	$0,36 \cdot 10^{-4}$	0,26	$0,06 \cdot 10^{-4}$
380	0,40	$0,13 \cdot 10^{-4}$	0,34	$0,25 \cdot 10^{-4}$	0,19	$0,02 \cdot 10^{-4}$
400	0,39	$0,11 \cdot 10^{-4}$	0,37	$0,18 \cdot 10^{-4}$	0,19	$0,01 \cdot 10^{-4}$

Fonte: (Próprio autor).

3.5.3 Análise Dielétrica em Micro-ondas

A análise dielétrica na faixa de frequências de micro-ondas, foi feita utilizando o método de Hakki e Coleman. As amostras submetidas a essas medidas devem obedecer à proporção 2:1 em suas dimensões, ou seja, o diâmetro corresponde ao dobro da altura. Utilizando esse procedimento foi possível a identificação do modo TE₀₁₁ para caracterização dielétrica das amostras cerâmicas. A tabela 3.14, apresenta os valores obtidos em micro-ondas para todas as amostras. Os valores foram obtidos considerando a aproximação de μ_r' igual a 1, pois o método Hakki-Coleman é empregado para amostras puramente dielétricas.

Tabela 3.14 - Valores das medidas em micro-ondas.

Amostra	f_r (GHz)	ϵ_r'	$\tan\delta$	τ_f (ppm°C⁻¹)
NN00	3.15	58.44	7.28 X10 ⁻³	-3378,425
NN2Ti	3.35	51.35	8.60 X10 ⁻³	-1705,518
NN5Ti	3.32	50.74	13.63 X10 ⁻³	-2072,075
NN10Ti	3.39	49.94	19.08 X10 ⁻³	-1878,208
NN2V	3.43	62.09	6.24X10 ⁻³	-2991,733
NN5V	3.58	53.27	13.4 X10 ⁻³	-1761,744
NN10V	3.05	75.21	9.32510 ⁻³	-1348,618

Fonte: (Próprio autor).

Para as amostras estudadas, tem-se a frequência de ressonância mostrada na Tabela 3.14, varia de 3,05 a 3,58 GHz. As tangentes de perdas dielétricas apresentaram valores relativamente baixos, da ordem de 10⁻³, sendo que a menor perda ocorre na amostra NN2V. Em relação a constante dielétrica, a amostra NN10V apresentou o maior valor, 75,21.

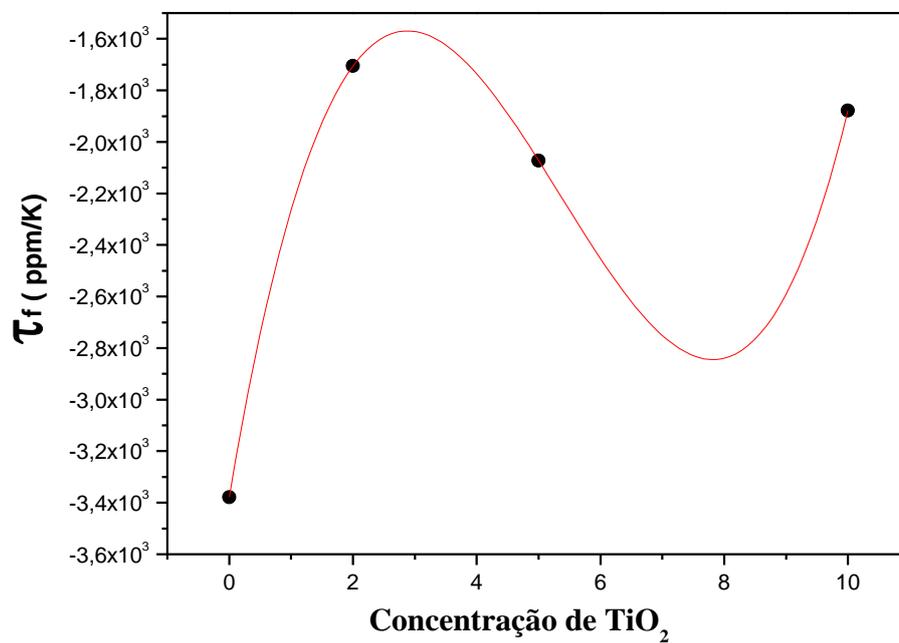
As medidas elétricas realizadas na faixa de micro-ondas utilizando do método Hakki-Coleman, mostram uma boa concordância com as medidas realizada na faixa de radiofrequências. Permitindo assim uma boa confiabilidade dos resultados apresentados.

3.5.4 Coeficiente de temperatura da frequência de ressonância (τ_f)

O Coeficiente de temperatura da frequência de ressonância (τ_f) apresentado através de fite polinomial de ordem 3 nas Figuras 3.47, 3.48 e na tabela 3.15. Similarmente ao TCC, o valor ideal para τ_f é zero, pois ele terá a estabilidade térmica tão necessária comunicação sem fio (KUCHEIKO *et al.*, 1997; LIU *et al.*, 2003; TONG *et al.*, 2005; HA *et al.*, 2006; CHEN *et al.*, 2009; CHEN, 2010). Analisando o comportamento do material com adição de TiO_2 , percebe-se que o valor mais próximo de zero é observado na amostra NN2Ti, mas observando a curva de fite, percebe-se que há teoricamente a possibilidade de haver τ_f menor entre as adições de 2% e 5%, entretanto esse valor não será necessariamente nulo.

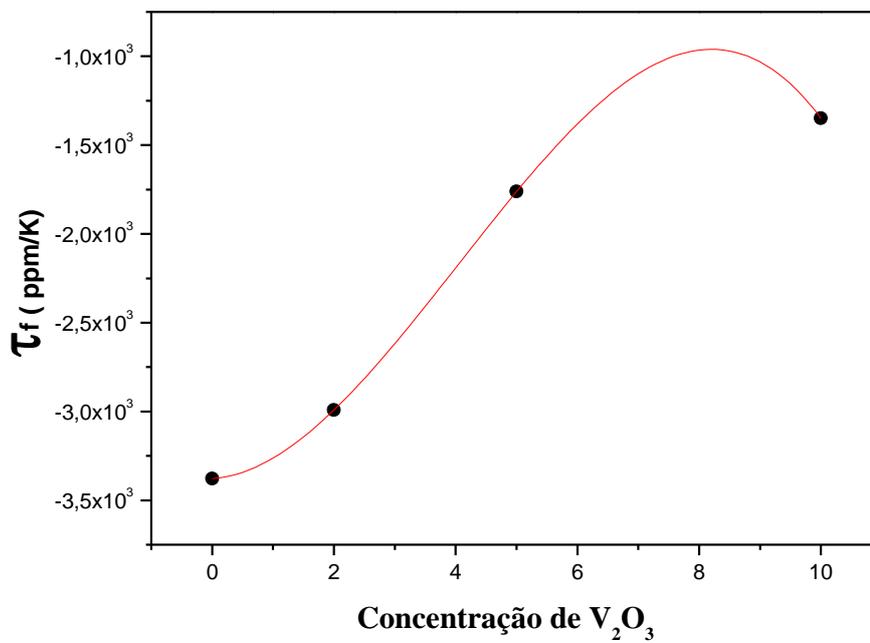
Em relação às adições de V_2O_5 , o τ_f se aproxima de zero como o aumento da adição como mostrado na Figura 3.47 e na tabela 3.15. Entretanto nada garante que esse comportamento leve a atingir o valor zero, uma possível maneira de se atingir esse objetivo seja através de compósito com material de τ_f positivo.

Figura 3.47- τ_f das amostras NN00, NN2Ti, NN5Ti e NN10Ti.



Fonte: (Próprio autor).

Figura 3.48 - τ_f das amostras NN00, NN2V, NN5V e NN10V.



Fonte: (Próprio autor).

Tabela 3.15 – Valores de τ_f obtidos para as amostras

Amostra	τ_f (ppm/°C)
NN00	-3378,425
NN2Ti	-1705,518
NN5Ti	-2072,075
NN10Ti	-1878,208
NN2V	-2991,733
NN5V	-1761,744
NN10V	-1348,618

Fonte: (Próprio autor).

3.5.5 Simulação das amostras usando o HFSS

Nesta secção será analisado o comportamento das amostras, atuando com antenas ressoadoras dielétricas. Parâmetros importantes para esse dispositivo, como perda de retorno, diretividade, ganho serão estimados através de simulação numérica atrás do software HFSS.

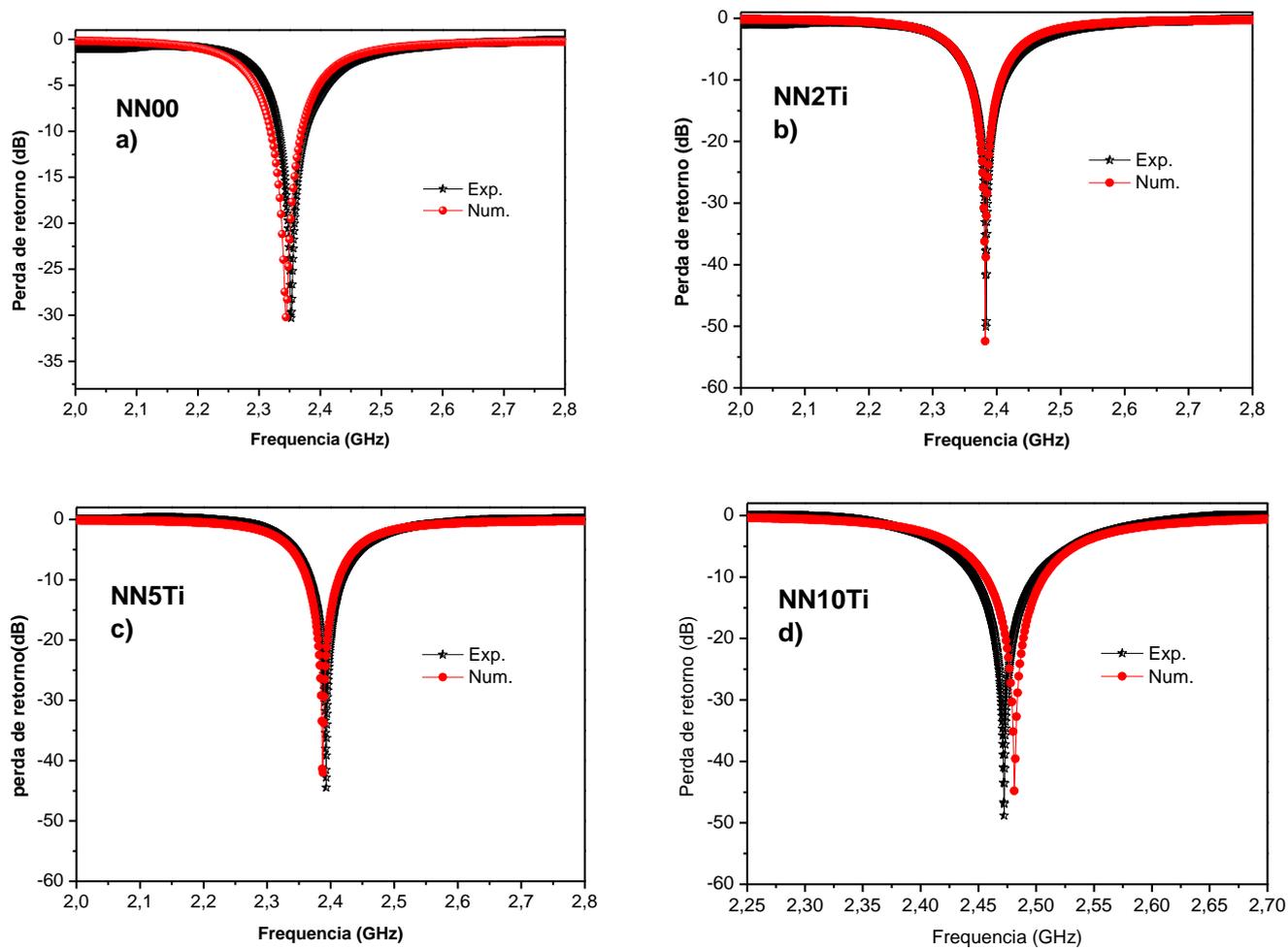
Foram obtidos experimentalmente perda de retorno em função da frequência e a impedância de entrada através de um analisador de rede em torno do primeiro modo $HE_{11\delta}$. Utilizando HFSS, foi obtida a perda de retorno numérica da antena ressoadora dielétrica em função da frequência, os dados utilizados na simulação encontram-se na Tabela 3.16, onde o e_1 é a lacuna de ar (gap) vertical correspondente a altura L da DRA cilíndrica e o e_2 é a lacuna de ar entre a DRA e o plano terra.

A Tabela 3.17 mostra as perdas de retorno experimental e numérica, percebe-se que as perdas de retorno todas estão abaixo de -30 dB, portanto isso sugere um possível uso desses ressoadores dielétricos visto que segundo a literatura científica (PETOSA, 2007) ressoadores com perdas abaixo de -10dB, podem ser utilizadas como antenas.

A Figura 3.49 mostra ambas as curvas, experimental e teórica, as quais ficaram bem ajustadas com concordância com os valores medidos e simulados na faixa de frequência estudada, isso é demonstrado nas Tabelas 3.17 e 3.18 que mostram erros menores do que 1% na estimativa das perdas de retorno e das frequências de ressonância.

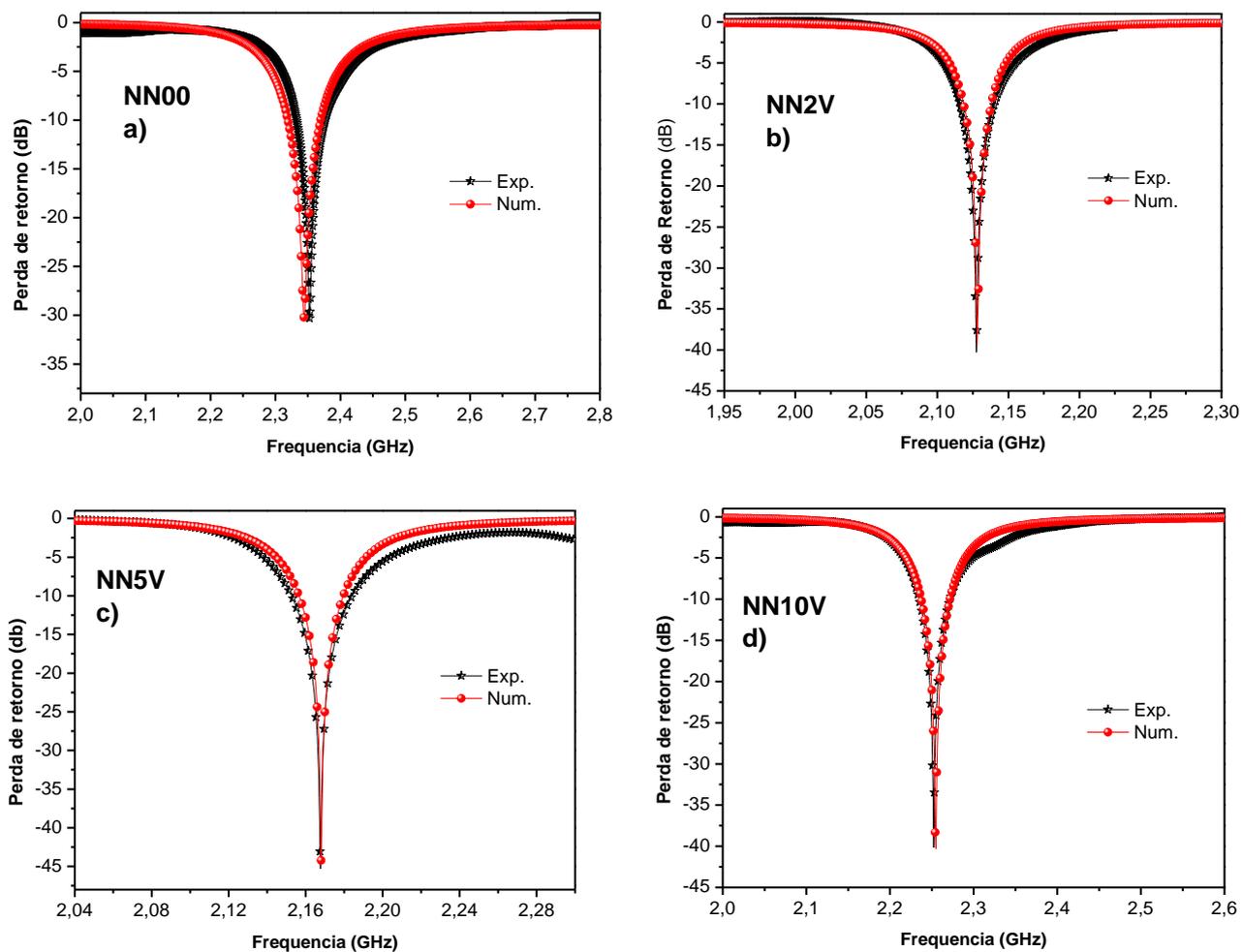
A Tabela 3.18 traz valores experimentais e simulados das frequências de ressonância (f_r), das Larguras de Banda (BW) em -10dB. Analisando essa Tabela percebe que as amostras apresentam ressonâncias na faixa de frequência de 2,1 a 2,5 GHz, ou seja, na banda S (2,0 – 4,0 GHz). Além disso, verifica-se que de acordo com os dados experimentais as antenas produzidas estão na faixa de 24 à 54 MHz, portanto podendo ser classificadas como antenas de banda larga.

Figura 3.49 - Perda de retorno simulada e experimental do NN00, NN2Ti, NN5Ti e NN10Ti.



Fonte: (Próprio autor).

Figura 3.50- Perda de retorno simulada e experimental do NN00, NN2V, NN5V e NN10V.



Fonte: (Próprio autor).

Tabela 3.16 - Parâmetros utilizados na simulação com o HFSS.

Antenas	$\epsilon_1(10^{-2})$	$\epsilon_2(10^{-2}\text{mm})$	a (mm)	L(mm)	ϵ_r'	$\tan\delta$
NN00	0.070	0.070	8.694	8.677	55.5	0.0110
NN2Ti	0.053	0.029	8.700	8.650	46	0.0098
NN5Ti	0.085	0.06	8.823	8.860	49	0.0070
NN10Ti	0.095	0.058	8.800	8.780	45	0.0050
NN2V	0.055	0.00078	7.750	7.740	65	0.00055
NN5V	0.055	0.0015	7.995	8.030	59	0.00090
NN10V	0.06	0.025	7.905	7.910	65	0.0081

Fonte: (Próprio autor).

Tabela 3.17 - Dados experimentais e simulados da perda de retorno (em dB) .

Antenas	Perda de retorno		
	Experimental	Numérico	Erro (%)
NN00	-30.32	-30.22	0.31
NN2Ti	-50.07	-52.42	4.47
NN5Ti	-44.45	-42.02	5.5
NN10Ti	-48.84	-48.29	2,35
NN2V	-40.29	-39.35	2.35
NN5V	-45.32	-44.22	2.43
NN10V	-40,15	-40.31	0,40

Fonte: (Próprio autor).

Tabela 3.18 - Frequência de ressonância (f_r), Largura de Banda (BW) em -10dB com valores experimentais (exp.) e simulados (Num.) das DRA estudadas.

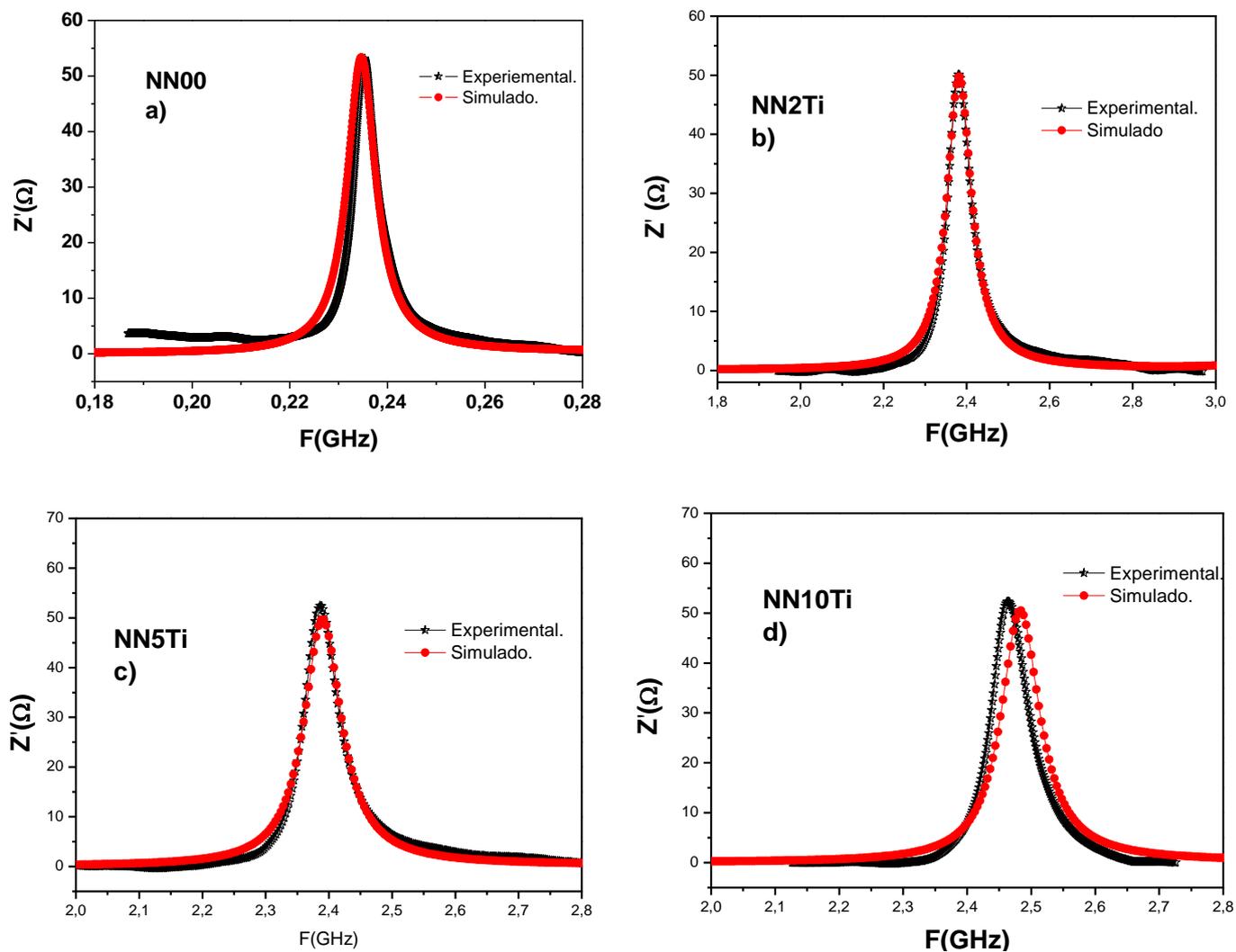
Antenas	f_r (GHz)			BW (MHz)		
	Exp.	Num.	Erro (%)	Exp.	Num.	(%)BW
NN00	2.353	2.344	0.37	43,4	48	1,84
NN2Ti	2.383	2.383	0.014	53,7	49	2,25
NN5Ti	2.393	2.388	0.21	50,5	48	2,11
NN10Ti	2.472	2.482	0,39	53,2	49	2,15
NN2V	2.127	2.128	0.023	24,3	19	1,14
NN5V	2.168	2.167	0.030	31,4	22	1,45
NN10V	2.252	2.255	0.12	36,7	33	1,63

Fonte: (Próprio autor).

As Figuras 3.51 e 3.52 mostram a componente real da impedância experimental e simulada das amostras, enquanto que as Figuras 3.53 e 3.54 apresentam a componente imaginária da impedância. Percebe-se um bom ajuste nessas curvas, há somente um pequeno deslocamento na frequência do pico de ressonância, a qual pode produzir uma pequena variação na intensidade da perda de retorno.

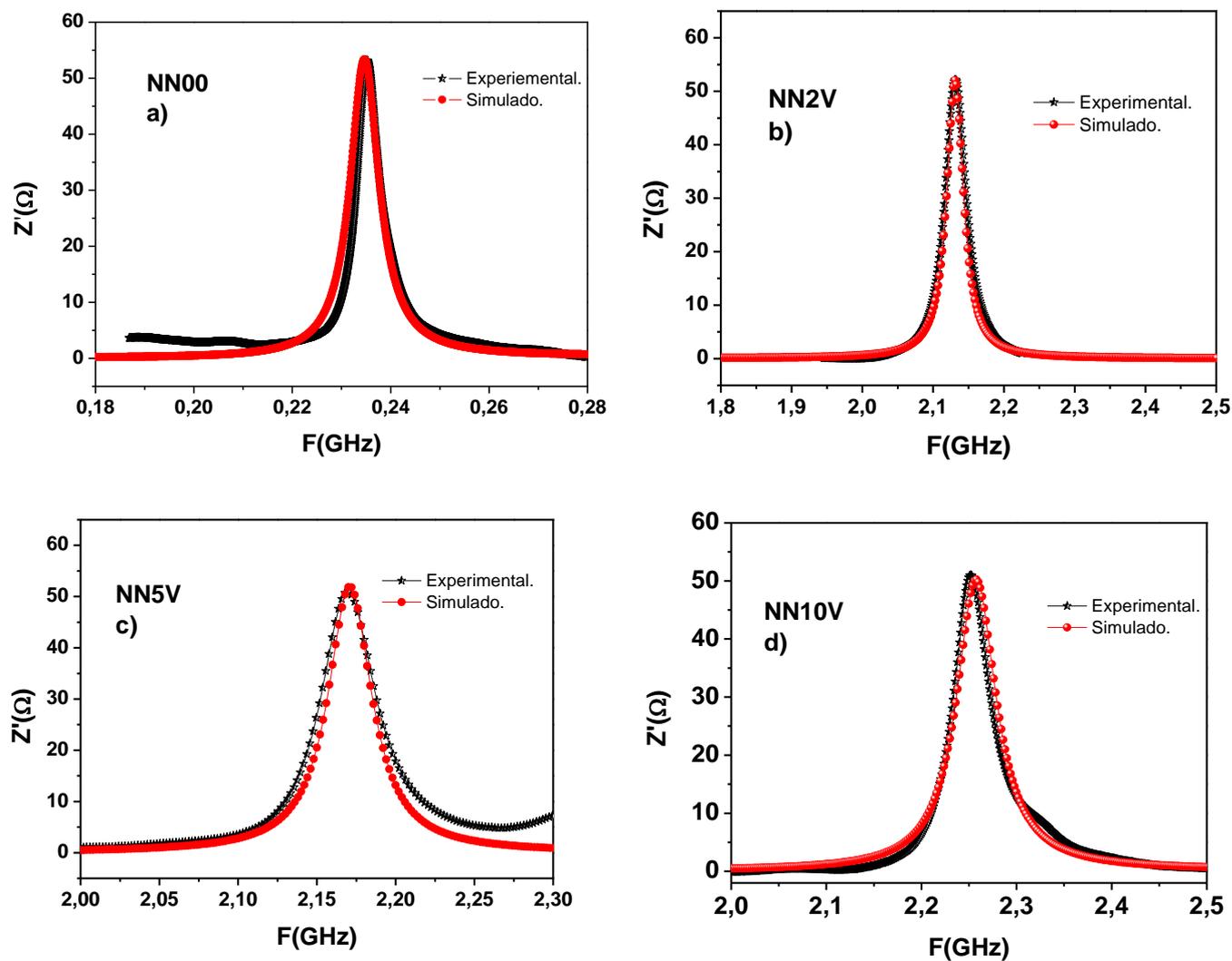
As Figuras 3.55 e 3.56 trazem as cartas de Smith das amostras. Nesses gráficos, percebe-se que novamente houve um bom ajuste numérico dos dados experimentais e ver a influência da perda na proximidade das curvas de impedância de entrada, onde podemos identificar que todas as amostras estão na região de resistência relativamente baixa, sendo que as amostras NN00 e V_2O_5 apresentam um caráter mais capacitivo, enquanto que as amostras adicionadas com TiO_2 são mais indutivas.

Figura 3.51- Impedância real experimental e simulada dos ressoadores dielétricos NN00, NN2Ti, NN5Ti, NN10Ti.



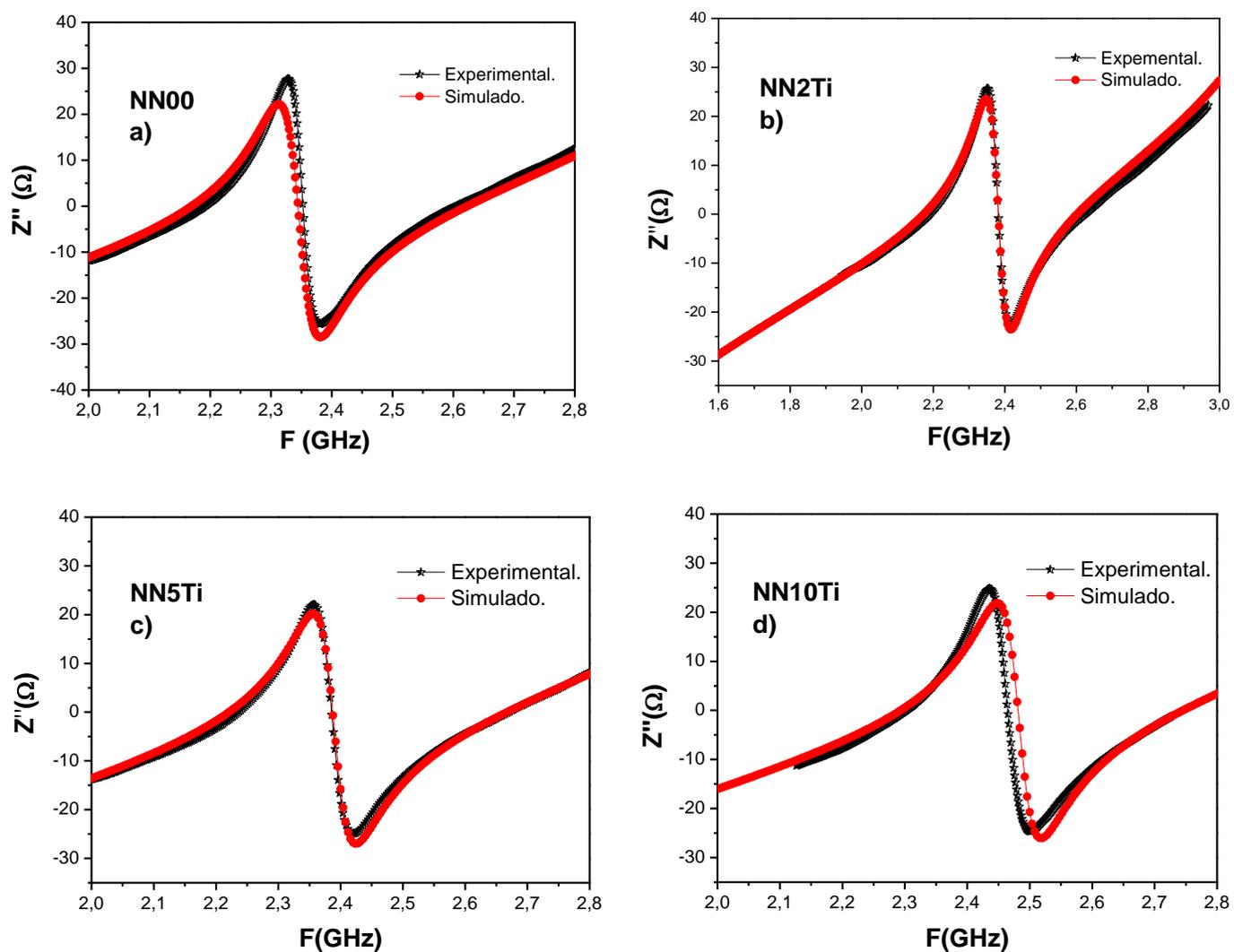
Fonte: (Próprio autor).

Figura 3.52 - Impedância real experimental e simulada dos ressoadores dielétricos NN00, NN2V, NN5V, NN10V.



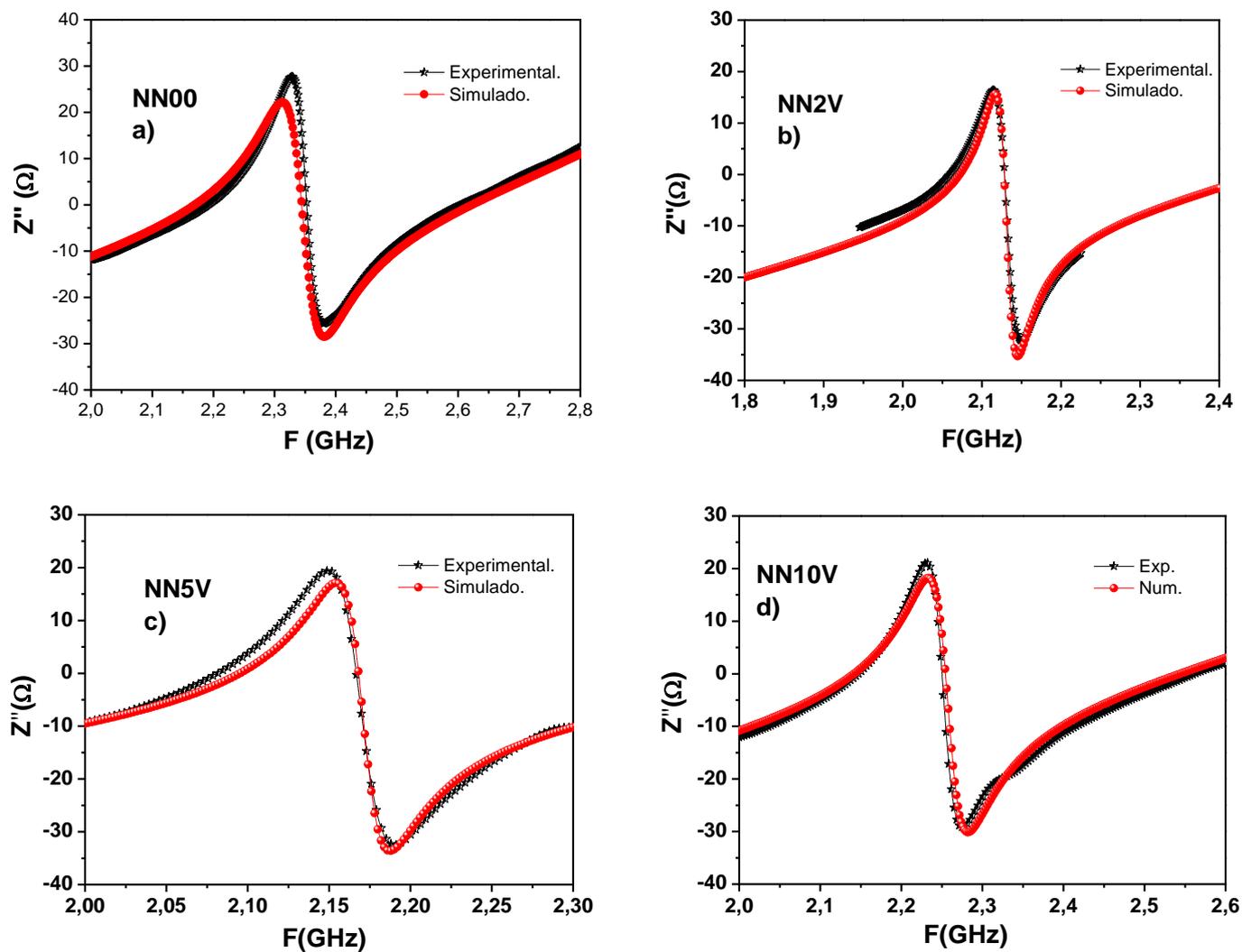
Fonte: (Próprio autor).

Figura 3.53 - Impedância imaginária experimental e simulada dos ressoadores dielétricos NN00, NN2Ti, NN5Ti, NN10Ti.



Fonte: (Próprio autor).

Figura 3.54 - Impedância imaginária experimental e simulada dos ressoadores dielétricos NN00, NN2V, NN5V, NN10V.



Fonte: (Próprio autor).

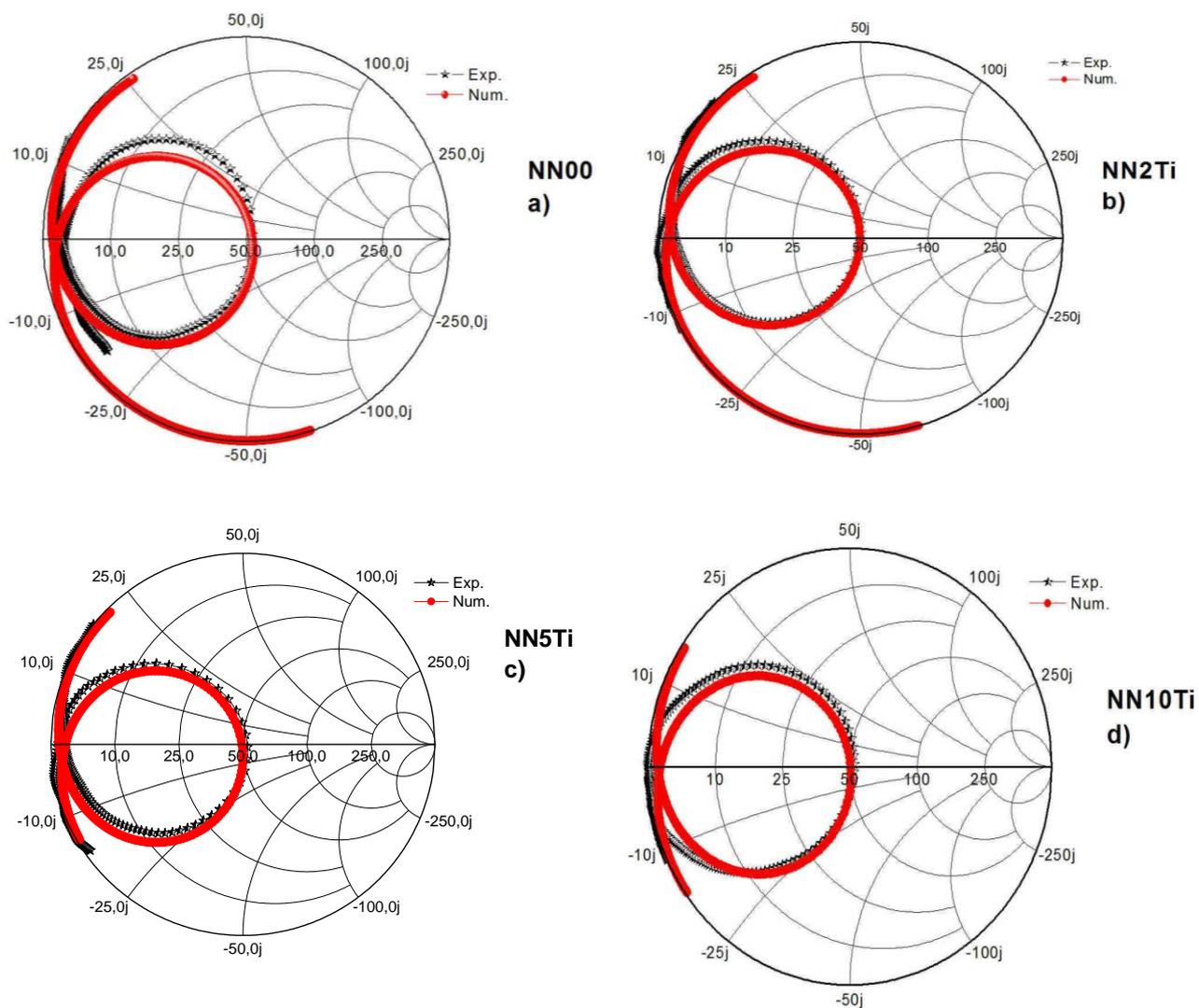
Outro parâmetro analisado, além da impedância de entrada verificada na carta de Smith, foi coeficiente de reflexão e de onda estacionária (VSWR) para todas as amostras. Esse parâmetro traz informação sobre a potência transmitida e refletida pela antena, quando ele é igual a 1 significa que toda a potência é transmitida pela antena sem que haja reflexão. Esse parâmetro juntamente com Módulo do coeficiente de reflexão Γ , eficiência de reflexão (e_r), frequência de ressonância, resistência e reatância são apresentados na tabela 3.19. Analisando essa tabela percebe-se que para a amostra NN00 apresentou o módulo do coeficiente de reflexão de 0,03, o que pode ser interpretado como uma baixíssima perda por reflexão. O ângulo de reflexão encontrado foi de -2.73 indicando pelo sinal negativo que está no sentido oposto da carga. A eficiência de reflexão calculada foi de 99,9% e o coeficiente de onda estacionária de tensão foi VSWR=1,07. Analisando as demais amostras percebe-se que todos os valores obtidos de VSWR estão muito próximos de 1, o que indica essas amostras possuem inúmeras possíveis aplicações (KAI, 2000).

Tabela 3.19 - Características da linha de transmissão para os pontos observados na carta de Smith das amostras estudadas

Amostra	R(Ω)	X(Ω)	Frequência (GHz)	VSWR	$ \Gamma $	Ângulo ($^\circ$)	e_r (%)
NN00	53,30	-0,16	2.35	1.07	0.030	-2.73	99,9
NN2Ti	50,17	-0.22	2.38	1.01	0.0028	-51.46	99,9
NN5Ti	51,23	0.71	2.39	1.03	0.0141	29.48	99,9
NN10Ti	50,34	-0.14	2.47	1.01	0.0038	-21.72	99,9
NN2V	50.44	0.75	2.13	1.02	0.0087	59.53	99,9
NN5V	50.33	-0.75	2.17	1.02	0.0082	-65.64	99,9
NN10V	50,80	-0.62	2.25	1.02	0.0101	-36.91	99,9

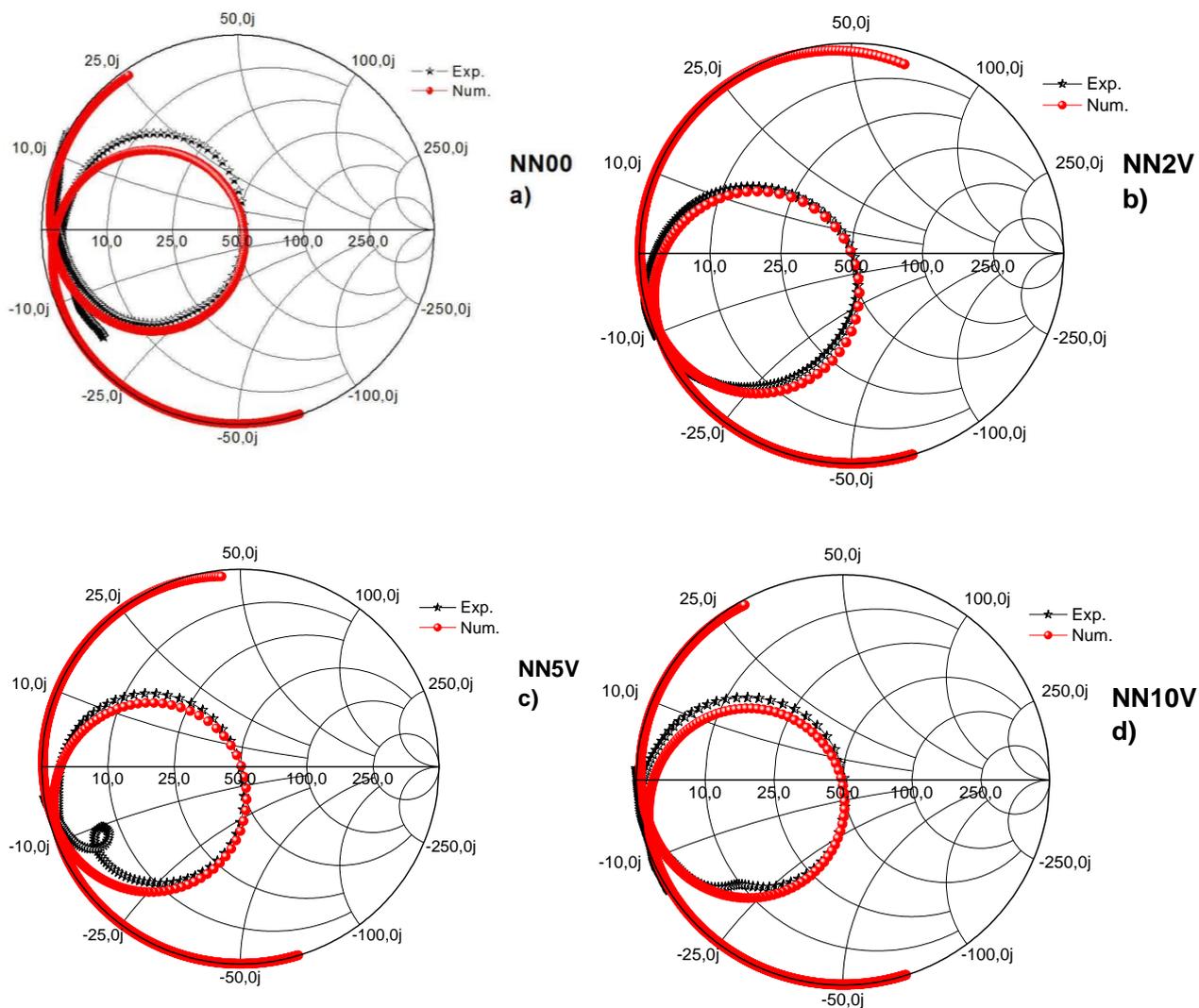
Fonte: (Próprio autor).

Figura 3.55 - Cartas de Smith das amostras NN00, NN2Ti, NN5Ti e NN10Ti com impedância de entrada com dados experimentais e simulados



Fonte: (Próprio autor).

Figura 3.56 - Cartas de Smith das amostras NN00, NN2V, NN5V e NN10V com impedância de entrada. Dados experimentais e simulados



Fonte: (Próprio autor).

Na tabela 3.20 são apresentados os ganhos, as diretividades, as potências de entrada e radiada e as eficiências de radiação das amostras. Analisando os dados da tabela, percebe-se que o maior ganho total foi de 2,63 da amostra NN10Ti. Percebe-se que a incremento da adição

de TiO_2 provoca um aumento do ganho total em relação à amostra pura, enquanto que para adições de V_2O_5 produz uma redução exceto na amostra NN2V.

Tabela 3.20- Ganho, diretividade, potência de entrada e radiada, eficiência de radiação das amostras (ângulo $\theta=0^\circ$).

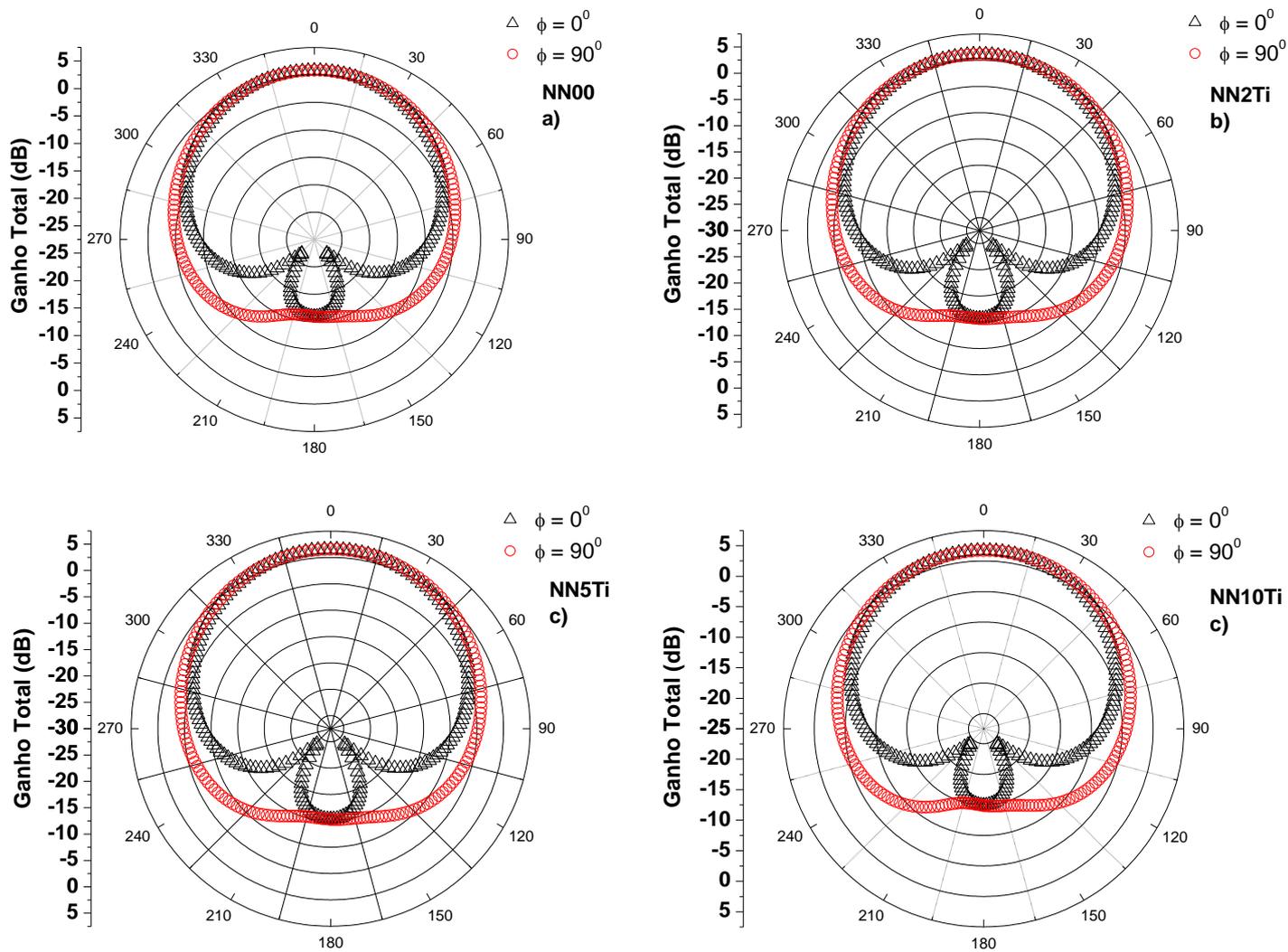
Antena	Ganho	Diretividade	P_{in} (dB)	P_{rad} (dB)	Eficiência
NN00	2,14	2,88	15,74	19,66	73,92
NN2Ti	2,29	3,09	20,02	21,34	73,87
NN5Ti	2,52	3,15	20,03	20,99	80,06
NN10Ti	2,63	3,02	12,43	17,44	87,25
NN2V	2,43	2,52	16,99	18,24	96,21
NN5V	2,10	2,23	9,3569	22,16	94,04
NN10V	1,48	2,12	11,38	26,54	69,87

Fonte: (Próprio autor).

Pesquisas mostram que antenas que apresentam baixo ganho, como as que foram apresentadas nessa têm aplicação em dispositivos de antenas onidirecionais de baixo ganho (LGA) (WILLIAM,2006) para aplicação em sistemas de comunicações via satélite, internet sem fio, radar, forno de micro-ondas, recepção de rádio, etc(OLIVEIRA,2012).

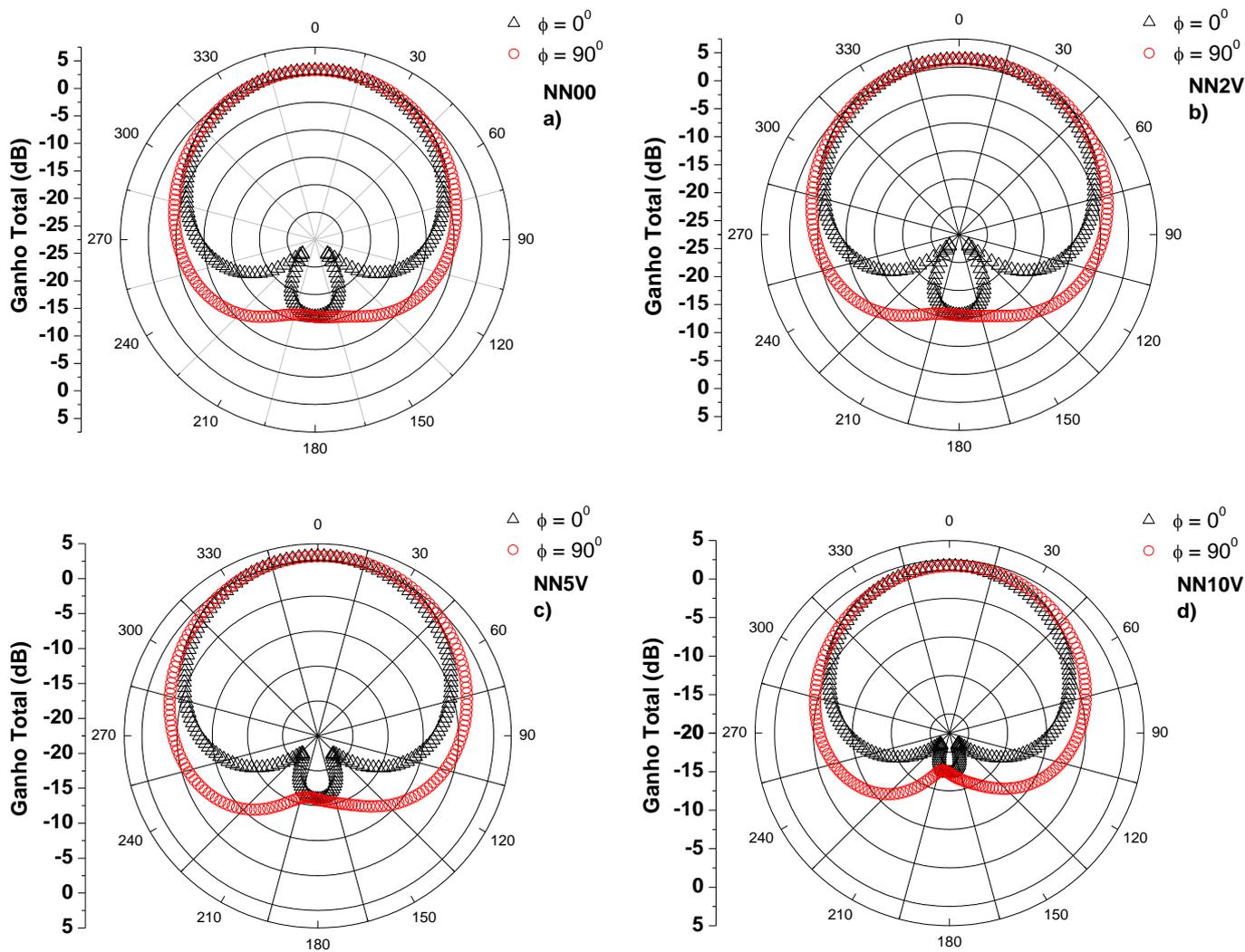
A maioria das aplicações em microondas ocorrem na faixa de frequência compreendida entre 1GHz e 40GHz (PETOSA, 2007; WENTWORTH,2006). Uma das especificações de ganho para uma antena de baixo ganho “LGA” que são utilizadas em projetos de espaçonaves desenvolvidas pela agência espacial americana “NASA” (National Aeronautics and Space Administration), fica em torno de 6,3 dB (WILLIAM,2006;OLIVEIRA,2012).

Figura 3.57- Ganho total da DRA monopólio (NN00, NN2Ti, NN5Ti e NN10Ti)



Fonte: (Próprio autor).

Figura 3.58- Ganho total da DRA monopólio (NN00, NN2V, NN5V e NN10V)



Fonte: (Próprio autor).

CONCLUSÕES

A caracterização estrutural, iniciada com a análise por Difração de raios-X (DRX) e com identificação e refinamento de Rietveld dos padrões difratométricos para o pó do NN00, confirmou a obtenção da fase $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ com estrutura cristalina monoclinica e parâmetros de rede ($a = 10,755 \text{ \AA}$, $b = 6,180 \text{ \AA}$, $C = 12,625 \text{ \AA}$ e ângulos $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 106,12^\circ$ e $\gamma = 90^\circ$) através da síntese de estado sólido com moagem mecânica de alta energia. Na sequência da caracterização estrutural, os padrões difratométricos revelaram que, para a série de amostras sinterizadas a 950°C , os padrões do NN00 adicionado com TiO_2 e V_2O_5 , não apresentaram alterações muito significativas em relação ao padrão da amostra de NN00, sendo para essas adições houve uma intensificação de pico em torno de 23° para TiO_2 e em 22° para V_2O_5 . Conclui-se, portanto, que a estrutura cristalina monoclinica não foi substancialmente afetada pelas adições.

O estudo morfológico através de micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura revelou que amostra NN00 apresenta superfície porosa com distribuição uniforme de grãos, os maiores tamanhos de grãos se distribuem praticamente ao longo de um intervalo de 1 a $3\mu\text{m}$. O aumento da adição de TiO_2 provoca uma ligeira diminuição de dimensão de grão, enquanto que a adição de V_2O_5 promove uma maior aglutinação dos grãos e uma mudança na sua morfologia com o aumento da porcentagem de aditivo, passam de um aspecto esférico (NN00) para prismático (NN10V).

Com relação às medidas de densidade pelo método de Arquimedes (picnometria), percebe-se que a adição do óxido de titânio promove uma redução da densidade da peça sinterizada, enquanto que a adição do óxido de vanádio leva um aumento da densidade, sendo que a menor densidade é obtida para adição de 2% de TiO_2 e a maior densidade 2% de V_2O_5 . Uma das possíveis causas para diminuição da densidade das amostras com a adição TiO_2 é o fato de que sua densidade é $3,90 \text{ g/cm}^3$, sendo portanto menor do que NN00, o qual apresenta densidade de $4,75 \text{ g/cm}^3$. Por outro lado, um possível justificativa para o aumento de densidade que ocorrem com a adição do V_2O_5 é o fato que óxido pode atuar como fase líquida

que aumenta a distância de difusão entre os grãos, produzindo assim um aumento da densidade da amostra.

Foram realizadas medidas na faixa de radiofrequência e micro-ondas nas amostras sinterizadas. As medidas em radiofrequência foram realizadas de 1Hz a 1Mhz, tanto em temperatura ambiente como em temperaturas acima da ambiente. Os resultados em temperatura ambiente mostram que a permissividade diminui com o aumento do percentual da adição de V_2O_5 nas frequências 100Hz, 10 KHz e 1MHz, enquanto que para a adição de TiO_2 diminui com o aumento da adição na frequência de 10KHz. Percebe-se também que em 100 Hz e 1MHz permissividade aumenta e depois diminuir com o acréscimo da adição de TiO_2 , sendo que nessas frequências a adição de 5 % em massa (NN5Ti) possui maior permissividade, como mostrado na tabela 6.8.

Nessas condições, as amostras NN2Ti e NN5Ti apresentaram uma permissividade superior a da amostra pura de 10 KHz, 186,63 e 177,17, respectivamente. Enquanto que nessa frequência, somente NN2V ($\epsilon = 163.86$) dentre as amostras adicionadas com V_2O_5 apresentam permissividade superior a pura ($\epsilon = 152.05$).

Nas medidas em radiofrequência com temperaturas acima da ambiente percebe-se que a adição de TiO_2 promove um aumento na considerável na permissividade das amostras a partir de 240°C em 1MHz. Percebe-se também que ,nessa frequência, a permissividade das amostras adicionadas com TiO_2 tende a aumentar com o incremento da temperatura, enquanto que para a amostra pura e para aquelas adicionadas com V_2O_5 há um decréscimo na permissividade em toda a faixa de temperatura estudada.

As curvas de permissividade em função da temperatura mostram pequenas oscilações mas, em geral, há um aumento da permissividade com o aumento da temperatura para as amostras adicionadas com TiO_2 . Enquanto que para as amostra adicionadas com V_2O_5 , há uma possível transição de fase ferroelétrica para elétrica em torno de 340 °C. Essas oscilações nas amostras adicionadas TiO_2 e transição de fase nas adicionadas com V_2O_5 podem ser a explicação o aparecimento de segundo pico na componente real do modulo elétrico nas amostras NN2Ti, NN5Ti e NNTi10, assim como crescimento brusco a partir de 340°C

Em relação ao coeficiente de variação da capacitância com a temperatura (TCC), percebe-se que nenhuma das adições produziu uma amostra com TCC nulo. Todas as amostras apresentaram TCC positivos. Contudo, em 100Hz para amostras adicionadas com o óxido de titânio tem-se um TCC próximo de zero e, para pentóxido de vanádio, percebe-se que entre 6% e 8% de adição em massa desse óxido há a possibilidade de se ter TCC nulo.

O coeficiente de temperatura da frequência de ressonância (τ_f) de todas as amostras é negativo. Nas amostras com adição de TiO_2 , o valor mais próximo de zero é observado na amostra NN2Ti enquanto que em relação às adições de V_2O_5 , o τ_f se aproxima de zero como o aumento da adição. Contudo não pode garantir que o acréscimo fará esse coeficiente se tornar nulo. Um possível solução para se obter TCC e τ_f seja através de compósito com outro material que apresente τ_f positivo.

As características na faixa de MW e RF revelam o potencial destas amostras para o uso como DRA, útil para a aplicação em dispositivos de antenas omnidirecionais de baixo ganho, em sistemas de comunicações via satélite, internet sem fio, radar, forno de micro-ondas, recepção de rádio e em projetos de espaçonaves.

Em relação à relaxação dielétrica das amostras, elas se ajustam ao modelo Cole-Cole, o que pode indicar uma provável natureza polidispersiva da relaxação dielétrica.

PERSPECTIVAS FUTURAS

Com intuito de melhorar as propriedades estruturais e dielétricas e conseqüentemente expandir as inúmeras possibilidades de aplicações, o estudo pode ser ampliado seguindo algumas sugestões:

- a) Produzir compósitos aproveitando as boas características dielétricas de outros materiais;
- b) O emprego de novas metodologias, como: mudando o tempo de moagem, usar outro tempo para calcinação, moer novamente e outro tempo e temperatura de sinterização, para obtenção do material cerâmico;
- c) O aprofundamento no estudo da caracterização estrutural, para o melhor entendimento da influência das adições nas possíveis transições de fase na amostra;
- d) Estudo de microdeformação do material e dureza;
- e) Emprego de outras técnicas de caracterização de materiais como Infravermelho, Raman, Raman com temperatura, calorimetria diferencial de varredura (DSC) e termogravimetria (TG);
- f) Simulação numérica para os resultados obtidos em RF para melhor elucidar os modelos de relaxação dielétrica envolvidos na Espectroscopia de Impedância e diminuir o erro na largura de banda e ganho entre os dados experimental e simulado;
- g) Aprofundar o estudo das propriedades dielétricas do NN com suas adições na faixa de micro-ondas e com variação de temperatura;
- h) Avaliar as características de radiação das amostras como DRA;
- i) Testar outras geometrias de DRA, como retangular, ou meio-cilindro;
- j) Procurar diminuir a porosidade do material;
- l) Trabalhar para novas publicações sobre o estudo.
- m) Realização de estudos em propriedades ópticas.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, J.S. Estudo dos efeitos da adição de chumbo e bismuto nas propriedades dielétricas da matriz cerâmica BiNbO_4 e suas aplicações em rádiofrequência e antenas. Tese de Doutorado. Departamento de Engenharia de Teleinformática. Universidade Federal do Ceará (UFC), 2011.
- ATA, A.M., Attia, S.M. Dielectric dispersion of Y-type hexaferrites at low frequencies. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 257. 2003.
- ATKINS, P.; PAULA, J. Físico-Química. 8ª ed, LTC: Rio de Janeiro, 2008.
- AUGUSTO, J. S. Notas Sobre a Linha de Transmissão Ideal, a Carta de Smith e a sua Utilização na Adaptação de Circuitos Distribuídos. DEEC, Instituto Superior Técnico, Lisboa, PORTUGAL Investigador Sênior, INESC-ID, Lisboa, 2001.
- B.P. Das, R.N.P. Choudhary, P.K. Mahapatra, *Indian J. Eng.Mater. Sci.* 15, 152- 2008.
- BALANIS, C. A. Teoria de Antenas - Análise e Síntese Vol.1 e vol.2, 3a. ed. LTC, 2009.
- BARSOUKOV, E., MACDONALD, J. R. Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications, Wiley-Interscience, 2nd ed., New York, 2005.
- BARSOUM, M. W. Fundamentals of Ceramics. IOP Publishing Ltd., 2003.
- BOUKAMP, B. A. Practical application of Kramers-Kronig transforms on impedance measurements in solid state electrochemistry, *Solid State Ionics*, v. 62, p. 131-141, 1993.
- BRAGANÇA, S. R. & BERGMANN, C. P. Microestrutura e propriedades de porcelanas *Cerâmica*, v. 50, p. 291-299, 2004.
- BRAGANÇA, S. R. & BERGMANN, C. P., Microestrutura e propriedades de porcelanas. Scielo: *Cerâmica*, v. 50, p. 291-299, 2004.
- BUCHANAN, R. C. *Ceramic Materials for Electronics; Processing, Properties, and Applications*, 2. ed. (Ed.), Marcel Dekker Inc., New York 1991;

C. P. Khattak, D. E. Cox, Profile analysis of x-ray powder diffractometer data -structural refinement of $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CrO}_3$, *J. Appl. Crystal.* 10, 405-411, (1977).

CALLISTER Jr, W. D.; RETHWISCH, D. G. *Materials Science and Engineering: An Introduction*. 8^a nd, John Wiley & Sons, Inc, 2010.

CALLISTER Jr, W. D.; RETHWISCH, D. G. *Materials Science and Engineering: An Introduction*. 8^a nd, John Wiley & Sons, Inc, 2010.

CARTER, C. B.; Norton, M. G. *Ceramic Materials: Science and Engineering*. Spring, Nova York, 2007.

CHEN, J. and FENG, D., In Situ TEM Studies of Para-Ferroelectric Phase Transitions in NaNbO_3 , *Phys. Status Solidi A*, 1988, vol. 109, no. 1, pp. 427-434.

CHEN, J. and FENG, D., TEM Study of Phases and Domains on NaNbO_3 at Room Temperature, *Phys. Status Solidi A*, 1988, vol. 109, no. 1, pp. 171-185.

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

COLE, K.S., Cole, K.S. *J. Chem. Phys.* 9,341-1941.

COLE, R.H. *J. Chem. Phys.* 23,493,1955.

COSTA, A. D. S. B. Estudo da estabilidade térmica e estrutural de matrizes de $\text{Ca}(\text{Nb}_{1/2}\text{Y}_{1/2})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ Y= Bi, Fe e $\text{Ca}(\text{Nb}_{2/3}\text{Li}_{1/3})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ e seu uso em antenas dielétricas ressoadoras (DRAs) em Micro-ondas. Tese de Doutorado. Departamento de Engenharia de Teleinformática. Universidade Federal do Ceará (UFC), 2011.

COSTA, R.C. S. Estudo Experimental e Numérico de Uma Antena Ressonadora Dielétrica Baseada em $\text{Ca}(\text{Nb}_{2/3}\text{Li}_{1/3})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ - (CNLTO) e $\text{Ca}(\text{Nb}_{1/2}\text{Ln}_{1/2})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (Ln = Bi (CNBTO) e Fe(CNFTO)) para Aplicações em Bluetooth Setembro 2007.

COURTNEY, W. B. Analysis and evaluation of a method of measuring the complex permittivity and permeability of microwave insulators. *IEEE Transactions Microwave Theory Technology*, p. 476 - 485, 1970.

CULLITY, B. D. S. R. Stock, Elements of X-Ray Diffraction, 3rd edition. Prentice Hall, New Jersey, (2001).

D. B. Wiles, R. A. Young, A new computer program for Rietveld analysis of X-ray.

DE FREITAS, D. B.; Estudo das propriedades dielétricas da cerâmica $\text{Ca}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (cbt) adicionada com Bi_2O_3 para aplicação em dispositivos de rf e micro-ondas. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Engenharia de Teleinformática. Universidade Federal do Ceará (UFC), 2011.

DE OLIVEIRA, T. F. Análise das incertezas da quantificação de fase pelo método de Rietveld em análise de pó por difração de raios-X. Rio de Janeiro, 2005. 161 f Tese (Doutorado em Engenharia de Produção). Departamento de Engenharia Industrial, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2005.

DE OLIVEIRA, T. F. Análise das incertezas da quantificação de fase pelo método de Rietveld em análise de pó por difração de raios-X. Rio de Janeiro, 2005. 161f Tese (Doutorado em Engenharia de Produção). Departamento de Engenharia Industrial, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2005.

DEBYE, P. Polar Molecules, New York: Chemical Catalog Company, p.94, 1929.

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

FERNANDES, T. S. M. ESTUDO DA ESTABILIDADE TÉRMICA DA LIGA $\text{Ca}(\text{Nb}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3:(\text{B}_2\text{O}_3)_y$ PARA USO EM ANTENA RESSOADORA DIELÉTRICA (DRA). Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Engenharia de Teleinformática. Universidade Federal do Ceará (UFC), 2012.

FIEDZIUSKO, S. J. Rf and microwave passive and active technologies. In: . Boca Raton: 1861CRC Press, 2008. cap. 4, Dielectric Resonators, p. 4:1–5. ix, 7, 8, 11 1862.

G. H. Haertling, J. Am. Ceram. Soc., 82, (1999), 797–818.

- G. MALMROS, J. O. Thomas, Least-squares structure refinement based on profile analysis of powder film intensity data measured on an automatic microdensitometer. *J.App. Crystal.* 10, 7-11, (1977).
- GOBBO, L. DE A. Os compostos do clínquer Portland: sua caracterização por difração de raios-X e quantificação por refinamento de Rietveld São Paulo, 2003.
- GOBBO, L. DE A. Os compostos do clínquer Portland: sua caracterização por Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Echlin, P., Joy, D. C., Romig, A. D., Lyman, C. E., Fiori, C., & Lifshin, E., *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, 2 ed. New York, Plenum Press, 1992.
- GOLDSTEIN, J. I., Newbury, D. E., Echlin, P., Joy, D. C., Romig, A. D., Lyman, C. E., Fiori, C., & Lifshin, E., *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, 2 ed. New York, Plenum Press, 1992.
- GRAÇA, M. P. F. Preparação e Caracterização Física de Vidros com LiNbO_3 e NaNbO_3 . Tese (Doutorado em Física), Universidade de Aveiro, Portugal, Aveiro, 2006.
- GUERRA, J. DE LOS S. Dispersão dielétrica em materiais ferroelétricos. Tese (Doutorado em Física), Universidade Federal de São Carlos, 2004.
- Hakki, B. W., Coleman, P. D., *IRE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, MTT-8, 402, 1960.
- HAVRILIAK, S.; NEGAMI, S. A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers. *Polymer*, v.8, 4, p.161, 1967.
- J.J. Mohamed, S.D. Hutagalunga, M.F. Ain, Z.A. Ahmad, *JCPR* 12, 496 (2011).
- JAHNBERG, L. Crystal Structures of $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ and $\text{CaTa}_4\text{O}_{11}$. *Journal of solid state Chemistry*, 454-462 (1970).
- JONSCHER, A. K. *Dielectric Relaxation in Solids*. Chelsea Dielectrics Press, Ltd. London, 1983.
- KAI CHANG, *RF and Microwave Wireless Systems*, A Wiley-Interscience. Publication, John Wiley & Sons, Inc., 2000.

KAJFEZ, D.; GUILLON, P. Dielectric Resonators. 2. ed. Dedham, MA: SciTech Publishing, 1998. 576 p. 4, 6, 7, 8.

KAJFEZ, D.; KISHK, A. A. Dielectric resonator antenna - possible candidate for adaptive antenna arrays. In: Proceedings of the International Symposium on Telecommunications, Next Generation 1927.

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

KIM, S.K., Miyayama, M. and Yanagida, H., "Electrical anisotropy and a plausible explanation for dielectric anomaly of Bi₄Ti₃O₁₂ single crystal", Mat Res. Bull, 31, 121 (1996).

KIM, E. S.; CHOI, W. Effect of phase transition on the microwave dielectric properties of BiNbO₄, Journal of the European Ceramic Society, v. 26, p. 1761-1776, 2006.

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

KOBAYASHI, Y.; TANAKA, S. Resonant modes of a dielectric rod resonator short-circuited at both ends by parallel conducting plates. IEEE Trans. Microw. Theory Tech., v. 28, n. 10, p. 1866-1877, 1980. ix, 7, 23-24.

LIDE, D.R., ed. (2003) CRC Handbook of Chemistry and Physics, 84th Ed., Boca Raton, FL, CRC Press LLC, p. 4-93.

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

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

MACEDO, P.B., MOYNIHAN, C. T., BOSE, R. Phys. Chem. Glasses, v. 13, p.171, 1972. MACÊDO, Z.S. Sinterização a laser e caracterização Física dos Compostos Bi₄Ti₃O₁₂ e Bi₄Ge₃O₁₂. São Carlos, 2003. Tese (Doutorado em Física). Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2003.

MALISKA, A. M. APOSTILA MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA- Disponível em: http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/MEV_Apostila.pdf.

MARTINEZ, A. L. Síntese e crescimento de cristal da fase BiNbO_4 . 2006. 119 f. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

MASÓ, N.; WEST, A. R. A new family of ferroelectric materials: $\text{Me}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ (Me = Na and Ag)[†], *Journal of Materials Chemistry* 20, 2082-2084, 2010.

MATOS, A. L. Caracterização espectroscópica e elétrica de compósitos de quitosana. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal do Mato Grosso, 2007.

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

MEGAW, H.D., The Seven Phases of Sodium Niobate, *Ferroelectrics*, 1974, vol. 7, nos. 1–4, pp. 87–89.

MOTULSKY, H. I, CHRISTOPOULOS, A. A practical guide to curve fitting. GraphPad Software, Inc., San Diego CA, 2003.

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

N. MASÓ, A. R West. *J. Mater. Chem.* 20, (2010) 2082-2084.

N. MASÓ, D. I. Woodward, A. Varez, A. R. West. *J. Mater. Chem.* 21, (2011) 12096–12102.

O'Neil, M.J., ed. (2001) *The Merck Index*, 13th Ed., Whitehouse Station, NJ, Merck & Co., Inc., p. 1767.

OLIVEIRA, R.G.M. Estudo das propriedades dielétricas e estruturais das matrizes cerâmicas $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ (NN) com aditivo de Bi_2O_3 para aplicações em componentes de rádio frequência e micro-ondas. Dissertação de mestrado. Departamento de Engenharia de Teleinformática. Universidade Federal do Ceará (UFC), 2012.

PAIVA-SANTOS, C. O. Caracterização de Materiais pelo Método de Rietveld com Dados de Difração por Policristais, 2002. (Manual).

PETOSA, A. *Dielectric Resonator Antenna Handbook*. Boston: Artech House, 2007. 7, 8, 16, 17, 18.

PRINCE, E. Mathematical aspects of Rietveld refinement in: YOUNG, R. A. (Ed.). *The Rietveld Method*. Oxford: Oxford University Press, 1995.

R. A. Young, A. C. Larson, C. O. Paiva-Santos, Program DBWS-9807A – Rietveld Analysis of X-ray and neutrons powder diffraction patterns, User's Guide, (2000).

R. A. Young, P. E. Mackie, R. B. von Dreeble, Application of pattern-fitting structure-refinement method to x-ray powder diffractometer patterns, J. Appl. Crystal. 10, 262-269, (1977).

R. A. Young, R. A., The Rietveld Method, Oxford Science Publications, (1993).

R. Das, T. Sarkar, K. Mandal, J. Phys. D Appl. Phys. 45, 455002-2012.

REED, J. S. Principles of Ceramics Processing. 2^a nd, New York: John Wiley & Sons, Inc, 1995.

Rietveld Method, Disponível em: <http://home.planet.nl/~rietv025/>.

RIETVELD, H. M.J. Appl. Cryst.2, 65-71, 1969

ROCHA, H. H. B. Ressonadores e Guias Dielétricos Cilíndricos Operando em Micro-ondas e Óptica: Antenas Dielétricas e Acopladores Refletores de Bragg em Fibra. Tese de Doutorado. Departamento de Engenharia de Teleinformática. Universidade Federal do Ceará (UFC), 2010.

RODRIGUES, H. O. Estudo das propriedades estruturais e elétricas da matriz cerâmica BiFeO₃ (BFO) com aditivos Bi₂O₃ e PbO para aplicações em dispositivos eletrônicos. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Teleinformática. Universidade Federal do Ceará (UFC). 2010.

RODRIGUES, H. O. Estudo das propriedades estruturais e elétricas da matriz cerâmica BiFeO₃ (BFO) com aditivos Bi₂O₃ e PbO para aplicações em dispositivos eletrônicos. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Teleinformática. Universidade Federal do Ceará (UFC). 2010.

SAKHNENKO, V. P., DERGUNOVA, N. V., and REZNICHENKO, L. A.; Energeticheskaya kristalokhimiya tverdykh rastvorov soedinenii kislorodno-oktaedricheskogo tipa i modelirovanie p'ezokeramicheskikh materialov (Energetic Crystal Chemistry of Octahedral Oxide Solid Solutions and Modeling of Piezoelectric Ceramics), Rostov-on-Don: Rostov. Gos. Univ., 1999.

SALES, A. J. M.; Efeitos dos aditivos de cobre e zinco nas propriedades dielétricas da matriz de BiNbO₄, para aplicações em rádio-frequência e micro-ondas. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Engenharia de Teleinformática. Universidade Federal do Ceará (UFC), 2011.

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

SASAKI, J.M, BLEICHER, L. Apostila INTRODUÇÃO À DIFRAÇÃO DE RAIOS-X EM CRISTAIS, 2000.

SCHMIDT, W. Materiais Elétricos; Isolantes e Magnéticos. Editora Edgard Blücher LTDA, v2, São paulo, 1979.

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

SHAH, D.D,P.K. MEHTA, PANCHAL, C. J. structural microstructural and Eletrical transport Studies of $\text{Ba}(\text{Fe}_{0,25}\text{Eu}_{0,25}\text{Nb}_{0,5})_3$ The Institute of Electrical and Electronics Engineers. IEEE Standard Test Procedures for Antennas. 1863 ANSI/IEEE Std 149-1979, v. 0, n. 0, p. 4, 1979. ix, 10 1864.

VAN VLACK, Lawrence H.. Princípios de Ciência dos Materiais. 8ª Edição. Editora Edgard Blücher. São Paulo, 1988.

VARMA, K. B. R. VENKATARAMAN, B. H. Microstructural, dielectric, impedance and electric modulus studies on vanadium—doped and pure strontium bismuth niobate ($\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$) ceramics.

VON HIPPEL, A. Dielectrics and Waves. Boston: Artech House Publishers, 1995.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

1.0-Artigo publicado em periódico internacional

1.1- HIGH THERMAL STABILITY OF MICROWAVE DIELECTRIC PROPERTIES OF CaTi_{1-x}(Nb^{1/2}FeLi^{1/2})XO₃ CERAMICS

A. D. S. BRUNO COSTA, **M. C. ROMEU**, R. C. S. COSTA, T. S. M. FERNANDES, F. W. DE O. AMARANTE, M. A. S. DA SILVA, G. D. SARAIVA and A. S. B. SOMBRA, *Journal of Advanced Dielectrics* 1(4) (2011) 1-11 World Scientific Publishing Company. doi: 10.1142/S2010135X11000501

1.2- Impedance spectroscopy study of Na₂Nb₄O₁₁ ceramic matrix by the addition of Bi₂O₃

R.G.M. Oliveira, **M.C. Romeu**, M.M. Costa, P.M.O Silva, J.M.S. Filho, C.C.M. Junqueira, A.S.B. Sombra

Journal of Alloys and Compounds 584 (2014) 295–302 ELSEVIER

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.08.208>

1.3- Impedance spectroscopy study of TiO₂ addition on the ceramic matrix Na₂Nb₄O₁₁

M. C. Romeu, R. G. M. Oliveira, A. J. M. Sales, P. M. O. Silva, J. M. S. Filho, M. M. Costa, A. S. B. Sombra

J Mater Sci: Mater Electron 24(12)(2013) 4993–4999. DOI 10.1007/s10854-013-1514-6

2.0 Trabalhos apresentados em congressos e encontros relacionados a matriz estudada

2.1. OLIVEIRA, R. G. M; **ROMEU, M. C**; SALES, J. C; SOMBRA, A. S. B; SILVA, P. M. O; SILVA FILHO, J. M. Estudo das propriedades dielétricas e estruturais das matrizes

cerâmicas $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ para aplicações em componentes de radiofrequência e micro-ondas, 2011, Porto de Galinhas. 55° Congresso Brasileiro de Cerâmica – CBC.

2.2. **ROMEU, M. C. .** ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA APLICADA A ANÁLISE DE MATERIAIS CERÂMICOS. In: VI Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte Nordeste de Educação Tecnológica, 2011, Natal. VI CONNEPI, 2011.

2.3 **ROMEU, M. C. ; OLIVEIRA, R. G. M. ; SALES, A. J. M. ; SOMBRA, A. S. B. .** ESTUDO ESTRUTURAL E DIELÉTRICO DA MATRIZ CERÂMICAS $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ ADICIONADA DE TiO_2 . In: 57° CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 2013, Natal. ESTUDO ESTRUTURAL E DIELÉTRICO DA MATRIZ CERÂMICAS $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ ADICIONADA DE TiO_2 , 2013.

2.4 Romeu, M. C. ; OLIVEIRA, R. G. M. ; SALES, A. J. M. ; SOMBRA, A. S. B. Structural and dielectric study of Matriz ceramic $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ -ICE2013-6th International Conference on Electroceramics, 9-13 November in Joao pessoa, PB, Brasil.