



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

DJALMA GOMES DE SOUSA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS MATRIZES CERÂMICAS
TiFeNbO₆ COM ADIÇÃO DE Bi₂O₃ E ANÁLISE DE APLICAÇÕES EM
MICRO-ONDAS E RADIOFREQUÊNCIA.

FORTALEZA
2014

DJALMA GOMES DE SOUSA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS MATRIZES CERÂMICAS
TiFeNbO₆ COM ADIÇÃO DE Bi₂O₃ E ANÁLISE DE APLICAÇÕES EM
MICRO-ONDAS E RADIOFREQUÊNCIA**

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

Área de Concentração:
Eletromagnetismo Aplicado.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Sérgio Bezerra Sombra

FORTALEZA
2014

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

-
- S696s Sousa, Djalma Gomes de.
 Síntese e caracterização das matrizes cerâmicas TiFeNbO_6 com adição de Bi_2O_3 e análise de aplicações em microondas e radiofrequência / Djalma Gomes de Sousa. – 2014.
 187 f. : il. color. , enc. ; 30 cm.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Teleinformática, Fortaleza, 2014.
 Área de concentração: Eletromagnetismo Aplicado.
 Orientação: Prof. Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra.
1. Teleinformática. 2. Antenas. 3. Espectroscopia. 4. Impedância. I. Título.

DJALMA GOMES DE SOUSA

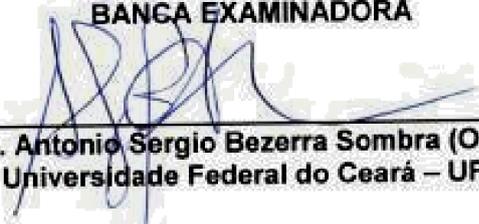
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS MATRIZES CERÂMICAS TiFeNbO_6 COM ADIÇÃO DE Bi_2O_3 E ANÁLISE DE APLICAÇÕES EM MICRO-ONDAS E RADIOFREQUÊNCIA

Aprovada em: 24/11/2014

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

Orientador: Prof. Dr. Antonio Sérgio Bezerra Sombra

BANCA EXAMINADORA



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



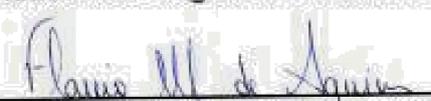
Prof. Dr. José Wally Mendonça Menezes (IFCE/UFC)
Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Ceará – IFCE



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



Prof. Dr. Adaildo Gomes D'Assunção
Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN



Prof. Dr. Flavio Menezes de Aguiar
Universidade Federal de Pernambuco - UFPE

Ao grande poeta e escritor que é meu pai Acrísio, a três grandes batalhadoras pela educação de qualidade, minha linda esposa Regiane, minha irmã primogênita Djane e minha mãe Iolanda, exemplo de mulher. As minhas irmãs Daiana e Denise, belas e de forte personalidade. Aos meus filhos Ângelo e Laís que sentiam minha ausência e que amo muito. A meus sobrinhos Levi e João Pedro, motivo de grande alegria para todos. A meu sobrinho Lucas, que está a alçar vôos ainda mais altos em busca dos sonhos.

Aos amigos do LOCEM.

DEDICO.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo qual professo minha fé e creio ser a razão de toda existência.

Ao Prof. Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra por acreditar nas pessoas, respeitá-las, por querer sempre inovar, por seu olhar visionário, pela parceria em projetos relevantes, mas em especial por sua amizade, ética e honestidade, o que faz dele um grande gestor de pessoas e projetos implantados no LOCEM.

Ao Dr. Júlio César Góes pela colaboração em projetos de pesquisa e por sua amizade.

A Dra. Sônia Duarte Figueiro pelas discussões, trabalhos de colaboração e por sua amizade.

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

Ao Laboratório de Espalhamento de luz do Departamento de Física da UFC.

Ao Dr. Mauro Miguel Costa do Departamento de Física da Universidade Federal do Mato Grosso pela realização das medidas de micrografias deste trabalho, e por sua amizade.

Ao Prof. Dr. Eudes Borges de Araújo do Departamento de Física da Universidade Estadual Paulista pela realização das medidas de histerese elétrica.

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

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

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

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

“Existem muitas hipóteses em ciência que estão erradas. Isso é perfeitamente aceitável, elas são a abertura para achar as que estão certas.”

(Carl Sagan).

RESUMO

Atualmente, a crescente demanda por ressoadores dielétricos está diretamente relacionada com o recente progresso nas telecomunicações em micro-ondas. Além disso, as mudanças revolucionárias na tecnologia de comunicação sem fio têm alavancado os recentes avanços no desenvolvimento de materiais dielétricos com base em cerâmicas, que apresentam melhores propriedades, tais como baixa perda e alta permissividade relativa. Neste trabalho estudou-se a matriz cerâmica de TiFeNbO_6 . A matriz TiFeNbO_6 foi calcinada a 1075°C e utilizada para preparar as amostras com 2, 4, 6, 8 e 10% em massa de Bi_2O_3 e sinterizadas a 1125°C . Estas amostras foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), espectroscopia Raman (SR), microscopia eletrônica de varredura e propriedades dielétricas de micro-ondas. As amostras apresentaram duas fases, a primeira com estrutura rutilo tetragonal com um grupo de espaço $\text{P4}_2/\text{mm}$, equivalente a seu parente rutilo $\text{Ti}_{0,4}\text{Fe}_{0,3}\text{Nb}_{0,3}\text{O}_2$ e a fase secundária que pertence ao sistema pyrocloro $\text{Bi}_{1,721}\text{Fe}_{1,056}\text{Nb}_{1,134}\text{O}_7$ com um grupo espacial de Fd-3mZ (227), em uma estrutura cúbica. As propriedades dielétricas de micro-ondas demonstraram variação significativa para a amostra adicionada com 10% de Bi_2O_3 , pois a formação da fase secundária contribuiu com a redução da instabilidade térmica (τ_f passou 281,12 para 77,45 ppm/ $^\circ\text{C}$), com o aumento da permissividade elétrica (ϵ_r passou 47,23 para 63,77) e um aumento da perda dielétrica ($\tan\delta$ passou de $1,6 \times 10^{-3}$ para $6,8 \times 10^{-3}$). O aumento significativo de permissividade permite algumas aplicações importantes deste material para dispositivos de micro-ondas, especificamente como antenas dielétricas. Houve adição de Bi_2O_3 para a análise também das melhorias em propriedades elétricas e dielétricas através de espectroscopia de impedância no intervalo de radiofrequência. Aqui o valor de perda dielétrica ($\tan\delta$) é em torno de 0,7, entre 100 Hz e 100 kHz. A análise da condutividade foi realizada e mostrou uma condutividade constante de baixa frequência e em alta frequência uma transição do tipo Cole-Cole caracterizada por grãos e fronteira de grãos. Este trabalho também apresenta uma proposta para as amostras funcionarem como antenas ressoadoras dielétricas (DRA) na faixa de frequências centrais, de 2,2 GHz a 2,6 GHz (banda S).

Palavras-chave: Antenas ressoadoras dielétricas, espectroscopia de impedância, técnicas de caracterização estrutural e vibracional.

ABSTRACT

Presently, the increasing demand for dielectric resonators is directly related to a recent progress in the microwave telecommunications. Furthermore, the revolutionary changes in the wireless communication technology, has leveraged the recent advances in the dielectric materials development based on ceramic, which present better properties, such as the low loss and the high relative permittivity. In this work the ceramic matrix of TiFeNbO_6 was studied. The TiFeNbO_6 matrix was calcined at $1,075^\circ\text{C}$ and used to prepare the samples with 2, 4, 6, 8 and 10 wt% of the Bi_2O_3 and sintered at $1,125^\circ\text{C}$. These samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy (RS), scanning electron microscopy and dielectric microwave properties. The samples presented two phases, the first phase having tetragonal rutile structure with a space group of $\text{P4}_2/\text{mnm}$, equivalent at parent rutile $\text{Ti}_{0.4}\text{Fe}_{0.3}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_2$ and the secondary phase belonging to the pyrochlore system $\text{Bi}_{1.721}\text{Fe}_{1.056}\text{Nb}_{1.134}\text{O}_7$ with a space group of Fd-3mZ (227) in a cubic structure. The dielectric microwave properties have shown significant variation for 10% Bi_2O_3 -added sample, because the formation of the secondary phase contributes with the reduction of thermal instability (τ_f , from 281.12 to 77.45 ppm/ $^\circ\text{C}$), with increase in electric permittivity (ϵ_r , from 47.23 to 63.77) and an increase in the dielectric loss ($\tan\delta$, from $1,6 \times 10^{-3}$ to $6,8 \times 10^{-3}$). This significant increase of permittivity allows some important applications for this material for microwave devices specifically as dielectric antennas. There was addition of Bi_2O_3 for analyzing too improvement on electrical and dielectric properties through impedance spectroscopy in the range of radiofrequency. Here the value of $\tan\delta$ is around 0.7, between 100 Hz and 100 kHz. Conductivity analysis has been carried out and showed a low-frequency constant conductivity and a high-frequency Cole-Cole type transition characterized by grain and grain boundary. This work also presents a proposal for the samples to operate like dielectric resonator antenna (DRA) at the frequency center range, 2.2 GHz at 2.6 GHz (S band).

Keywords: dielectric resonator antenna, impedance spectroscopy, vibrational and structural characterization technique.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Geometria e alimentação de uma DRA (Long, Mcallister et al., 1983)	31
Figura 2 - Distribuição de H_z versus z para $\rho = 0$ do 1º modo de um DR cilíndrico por meio da aproximação da condição de contorno de parede magnética (Pozar, 1998).	34
Figura 3 - Geometria de um DR cilíndrico (Pozar, 1998).	35
Figura 4 - Característica do modo TE_{018} (Longfang, Abbott <i>et al.</i> , 2012).	39
Figura 5 - Padrão de radiação de uma DRA cilíndrica (Huitema e Monediere, 2012)	40
Figura 6 – Geometria adaptada por Courtney (1970) para medidas dielétricas.	49
Figura 7 – Razão das frequências ressonantes dos dois primeiros modos em função da razão de aspecto a/H das amostras cerâmicas estudadas neste trabalho.	51
Figura 8 – Carta de modos construída por Courtney (1970).	52
Figura 9 – Carta de modos construída a partir das frequências de ressonância dos modos HE_{118} e TE_{018} , obtidas das equações 2.1.15 e 2.1.43, respectivamente e da razão de aspecto a/H .	53
Figura 10 – Partes real e imaginária normalizadas da permissividade complexa em função da frequência normalizada.	57
Figura 11 – Circuito equivalente para um eletrólito cerâmico de acordo com a modelagem de impedância de grão, contorno de grão e eletrodo (Bauerle, 1969).	60
Figura 12 – Gráfico no plano de Argand – Gauss da permissividade complexa em função da frequência, modelado pelo circuito da Figura 14 com CPE sendo um resistor (Modelo de Debye).	62
Figura 13 - Gráfico no plano de Argand – Gauss da permissividade complexa em função da frequência, modelado pelo circuito da Figura 14 (Modelo de Cole – Cole para $\alpha = 0,283$).	64
Figura 14 – Modelos de circuito para (a) uma representação por arcos de permissividade, ϵ -ARC no plano complexo e (b) uma representação por arcos de impedância, Z -ARC no plano complexo (McDonald, 1987)	66
Figura 15 - Curva de histerese típica para materiais ferroelétricos com orientação dos domínios ferroelétricos (Guarany, 2004).	68
Figura 16 - Difração de raios-X devido à diferença de caminho óptico de dois planos adjacentes.	70
Figura 17 – Detalhe de uma célula unitária com a distância d_{hkl} e um plano cristalográfico específico (110).	71
Figura 18 - Procedimentos experimentais.	80
Figura 19 – Detalhe da geometria de Bragg-Brentano.	81
Figura 20 – Detalhe do comportamento do feixe difratado em relação à direção dos planos cristalográficos e do vetor difração s (perpendicular à amostra).	81
Figura 21 - Detalhes do difratômetro da marca PANalytical B. V.	82
Figura 22 - Circuito Sawyer-Tower utilizado para gerar os ciclos de histerese ferroelétrica.	86
Figura 23 – Diagrama esquemático do sistema para caracterização ferroelétrica.	87
Figura 24 – Exemplo do uso de picnômetro para medida de massa aparente.	88
Figura 25 – Padrão de difração do pó calcinado a 1075°C moído por 7 horas da amostra TFNO – 1075.	91

Figura 26 – Padrões de difração do pó obtido das peças sinterizadas à 1125°C das amostras prensadas à 200 MPa uniaxialmente após adições variadas de Bi ₂ O ₃ (TFNO-00, TFNO-02, TFNO-04, TFNO-06, TFNO-08 e TFNO-10).	92
Figura 27 – Relação entre o percentual de fase secundária BFNO formada e o percentual de adição de Bi ₂ O ₃ das amostras cerâmicas (TFNO-00, TFNO-02, TFNO-04, TFNO-06, TFNO-08 e TFNO-10).	93
Figura 28 – Parâmetros cristalográficos das amostras cerâmicas com adições variadas de óxido de bismuto e sinterizadas a 1125°C por 5 horas após prensagem uniaxial de 200 MPa (TFNO-00, TFNO-02, TFNO-04, TFNO-06, TFNO-08 e TFNO-10).	97
Figura 29 - Espectro Raman majoritário das amostras com a clara evidência da fase TFNO – rutilo.	99
Figura 30 - Espectro Raman minoritário das amostras com a clara evidência da fase pirocloro BFNO-cúbico.	101
Figura 31 – Micrografias (MEV), a temperatura ambiente, da superfície das amostras TFNO-00, TFNO-02, TFNO-04, TFNO-06, TFNO-08 e TFNO-10, respectivamente, sinterizadas a 1125°C por 5 h a uma taxa de aquecimento/resfriamento de 5°/min, após prensagem uniaxial de 200 MPa.	104
Figura 32 - (a) Densidade experimental e teórica devidamente calculada a partir da DRX e ICSD, utilizando o método de Arquimedes em função do percentual de adição de Bi ₂ O ₃ . (b) Gráficos de log-log da contagem de grãos e do pico mais intenso do padrão de raio-X da fase BFNO, obtidos em relação ao percentual de adição de Bi ₂ O ₃ . (c) Permissividade e perda dielétrica e (d) coeficiente de temperatura de ressonância como função do percentual de adição de óxido de bismuto.	105
Figura 33 - τ_f do óxido de titânio a 900°C	108
Figura 34 - τ_f do óxido de bismuto a 700°C	108
Figura 35 – Histerese elétrica das amostras cerâmicas com adições de 0%, 2%, 4%, 6%, 8% e 10% de Bi ₂ O ₃ (TFNO-00, TFNO-02, TFNO-04, TFNO-06, TFNO-08 e TFNO-10).	110
Figura 36 – Curvas de permissividade real em função da temperatura absoluta da amostra cerâmica TFNO-00 para várias faixas de frequência, (a) 100Hz a 1MHz, (b) 1kHz a 9kHz, (c) 10kHz a 40kHz, (d) 45kHz a 251kHz, respectivamente.	112
Figura 37 - gráfico de $\ln(1/\epsilon-1/\epsilon_m)$ em função de $\ln(T-T_m)$ em 1KHz para a matriz cerâmica TiFeNbO ₆ .	113
Figura 38 - Curvas de permissividade real em função da temperatura absoluta para várias frequências (100Hz a 32MHz) das amostras cerâmicas (a) TFNO-00 (frequências de 100Hz a 1MHz), (b) TFNO-02, (c) TFNO-04, (d) TFNO-06, (e) TFNO-08, (f) TFNO-10, respectivamente.	114
Figura 39 – Parte real da impedância complexa, medidas em Ohm (Ω), em função da frequência para várias temperaturas (entre 303 K e 493 K). (a) TFNO-00, (b) TFNO-02, (c) TFNO-04, (d) TFNO-06, (e) TFNO-08 e (f) TFNO-10.	117
Figura 40 - Parte imaginária da impedância complexa, medidas em Ohm (Ω), em função da frequência para várias temperaturas (entre 303 K e 493 K). (a) TFNO-00, (b) TFNO-02, (c) TFNO-04, (d) TFNO-06, (e) TFNO-08 e (f) TFNO-10.	119
Figura 41 - Parte imaginária do módulo elétrico em função da frequência para várias temperaturas (entre 303 K e 493 K). (a) TFNO-00, (b) TFNO-02, (c) TFNO-04, (d) TFNO-06, (e) TFNO-08 e (f) TFNO-10.	120
Figura 42 - Parte real da permissividade complexa em função da frequência para várias temperaturas (entre 303 K e 493 K). (a) TFNO-00, (b) TFNO-02, (c) TFNO-04, (d) TFNO-06, (e) TFNO-08 e (f) TFNO-10.	122

Figura 43 - Perda dielétrica em função da frequência para várias temperaturas (entre 303 K e 493 K). (a) TFNO-00, (b) TFNO-02, (c) TFNO-04, (d) TFNO-06, (e) TFNO-08 e (f) TFNO-10.	124
Figura 44 - Condutividade AC em função da frequência para várias temperaturas (entre 303 K e 493 K). (a) TFNO-00, (b) TFNO-02, (c) TFNO-04, (d) TFNO-06, (e) TFNO-08 e (f) TFNO-10.	125
Figura 45 – Diagrama de Nyquist para amostra TFNO-00 em várias temperaturas (303 K a 483 K).	127
Figura 46 – Diagrama de Nyquist para amostra TFNO-02 em várias temperaturas (303 K a 483 K).	127
Figura 47 – Diagrama de Nyquist para amostra TFNO-04 em várias temperaturas (303 K a 483 K).	128
Figura 48 – Diagrama de Nyquist para amostra TFNO-06 em várias temperaturas (303 K a 493 K).	128
Figura 49 – Diagrama de Nyquist para amostra TFNO-08 em várias temperaturas (303 K a 493 K).	129
Figura 50 – Diagrama de Nyquist para amostra TFNO-10 em várias temperaturas (303 K a 493 K).	129
Figura 51 – Diagrama de Nyquist mostrando efeito de interior de grão para amostra TFNO-00 em várias temperaturas (303 K a 483 K).	130
Figura 52 – Diagrama de Nyquist mostrando efeito de interior de grão para amostra TFNO-02 em várias temperaturas (303 K a 483 K).	131
Figura 53 – Diagrama de Nyquist mostrando efeito de interior de grão para amostra TFNO-04 em várias temperaturas (303 K a 483 K).	131
Figura 54 – Diagrama de Nyquist mostrando efeito de interior de grão para amostra TFNO-06 em várias temperaturas (303 K a 493 K).	132
Figura 55 – Diagrama de Nyquist mostrando efeito de interior de grão para amostra TFNO-08 em várias temperaturas (303 K a 493 K).	132
Figura 56 – Diagrama de Nyquist mostrando efeito de interior de grão para amostra TFNO-10 em várias temperaturas (303 K a 483 K).	133
Figura 57 – Energias de ativação com clara separação entre as regiões de caminho de fácil condução e efeito de contorno de grão para as amostras (a)TFNO-00, (b) TFNO-02, (c) TFNO-04, (d) TFNO-06, (e) TFNO-08 e (f) TFNO-10.	134
Figura 58 – Evolução das energias de ativação de contorno de grão e devido aos caminhos de fácil condução conforme evolue a adição de óxido de bismuto.	135
Figura 59 – Espectros de impedância experimental (dispersão) e seu respectivo ajuste teórico (curvas pontilhadas). Impedância real: (a) para amostra TFNO-00 e (b) para amostra TFNO-10, (c) Impedância imaginária: (c) para amostra TFNO-00 e (d) para amostra TFNO-10.	136
Figura 60 – Diagrama de Nyquist das impedâncias para as amostras (a) TFNO-00 e (b) TFNO-10.	138
Figura 61 – Diâmetro das DRAs em função da permissividade das amostras listadas na tabela 2.	143
Figura 62 – Parte real das impedâncias experimentais e as simuladas no HFSS.	145
Figura 63 – Parte imaginária das impedâncias experimentais e as simuladas no HFSS.	146
Figura 64 – Parte real e amiginária da impedância para as amostras TFNO-00 - (a) e (c) e TFNO-02 – (b) e (d).	150
Figura 65 - Parte real e amiginária da impedância para as amostras TFNO-04 - (a) e (c) e TFNO-06 – (b) e (d).	151

- Figura 66 - Parte real e imaginária da impedância para as amostras TFNO-08 - (a) e (c) e TFNO-10 - (b) e (d). 152
- Figura 67 - Carta de Smith mostrando as impedâncias experimentais e simuladas, na ressonância, para as amostras normalizadas a 50Ω TFNO-00, TFNO-02, TFNO-04, TFNO-06, TFNO-08 e TFNO-10. 153
- Figura 68 - Perdas de retorno experimentais e simuladas pelo HFSS, abaixo de -10 dB (S_{11}) para as amostras TFNO-00, TFNO-02, TFNO-04, TFNO-06, TFNO-08 e TFNO-10. 155
- Figura 69 - Padrões de radiação de campo E_θ em $\phi = 0^\circ$ e $\phi = 90^\circ$, em função de θ , com θ variando de zero a 360° , para as amostras TFNO-00, TFNO-02, TFNO-04, TFNO-06, TFNO-08 e TFNO-10. Intensidades de campo variando de -80 dB a 20 dB com uma resolução de +10 dB. 158
- Figura 70 - Padrões de radiação de campo E_ϕ em $\phi = 0^\circ$ e $\phi = 90^\circ$, em função de θ , com θ variando de zero a 360° , para as amostras TFNO-00, TFNO-02, TFNO-04, TFNO-06, TFNO-08 e TFNO-10. Intensidades de campo variando de -80 dB a 20 dB com uma resolução de +10 dB. 159
- Figura 71 - Padrões de radiação de ganho (G) em $\phi = 0^\circ$ e $\phi = 90^\circ$, em função de θ , com θ variando de zero a 360° , para as amostras TFNO-00, TFNO-02, TFNO-04, TFNO-06, TFNO-08 e TFNO-10. Intensidades de campo variando de -30 dB a 10 dB com uma resolução de +5 dB. 161

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características das DRAs.	25
Tabela 2 - Velocidade e tempo de moagem, temperatura e tempo de calcinação e proporção dos reagentes determinados estequiometricamente.	78
Tabela 3 - Parâmetros escolhidos na execução do Refinamento Rietveld.	83
Tabela 4 – Técnicas de caracterização utilizadas.	90
Tabela 5 - Parâmetros cristalográficos das fases presentes nas amostras TFNO e dos seus padrões de acordo com a base de dados do ICSD.	94
Tabela 6 - Dados do refinamento Rietveld dos difratogramas das amostras, obtidos a partir da difração de raios-X.	95
Tabela 7 - Frequências Raman do TiO ₂ rutilo.	100
Tabela 8 - Frequências Raman para pirocloros cúbicos.	102
Tabela 9 - Medidas de micro-ondas para o coeficiente de temperatura da frequência de ressonância (τ_f) e obtidas da técnica de Hakki – Coleman: permissividade elétrica (ϵ_r), perda dielétrica ($\tan\delta$), frequência de ressonância dielétrica em GHz (f_r) do modo TE ₀₁₈ e razão de aspecto D/e , onde (e) é a espessura e (D) é o diâmetro, em mm.	106
Tabela 10 - Parâmetros geométricos das DRAs.	140
Tabela 11 - Comparativos dos valores de permissividade.	141
Tabela 12 - Propriedades físicas e dielétricas das amostras.	142
Tabela 13 – Parâmetros de entrada das simulações executadas no HFSS.	144
Tabela 14 – Comparação entre as impedâncias experimentais e as simuladas no HFSS.	147
Tabela 15 – Parâmetros de antena obtidos das impedâncias experimentais e simuladas.	148
Tabela 16 – Valores de perda de retorno a -10dB e a respectiva frequência ressonante comparada a influência da perda dielétrica das amostras.	155
Tabela 17 – Evolução da largura de banda das amostras tiradas de S ₁₁ com a variação da permissividade, ou seja, para as seis amostra de diferentes permissividades.	156
Tabela 18 – Eficiência de condução e dielétrica (e_{cd}) determinada pela simulação no HFSS e valores de ganho (G) e potência de radiação (P_{rad}) calculados a partir da diretividade (D) e potência de entrada (P_{in}), respectivamente, determinados pela simulação das amostras no HFSS.	162

LISTA DE ACRÔNIMOS

BW	largura de banda (<i>Bandwidth</i>)
CDRA	antena ressoadora dielétrica cilíndrica (<i>Cylindrical Dielectric Resonator Antenna</i>)
TFNO	amostra matriz de composição TiFeNbO_6
BFNO	fase secundária formada de composição $\text{Bi}_{1.721}\text{Fe}_{1.056}\text{Nb}_{1.134}\text{O}_7$
DR	ressoador dielétrico (<i>Dielectric Resonator</i>)
DRA	antena ressoadora dielétrica (<i>Dielectric Resonator Antenna</i>)
HEM	eletromagnético híbrido (<i>Hybrid Electromagnetic</i>)
HFSS	Simulador de alta frequência estruturado (<i>High Frequency Structure Simulator</i>)
RS	espalhamento Raman (<i>Raman Scattering</i>)
RF	radiofrequência
SMA	<i>SubMiniature A connector</i>
TE	transversal elétrico (<i>Transverse Electric</i>)
TM	transversal magnético (<i>Transverse Magnetic</i>)
MW	Micro-ondas
DRX	Difração de Raios-X
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
ICSD	Base de dados de estruturas cristalinas inorgânicas (<i>Inorganic crystal structure database</i>)
FWHM	Largura de feixe a meia altura (<i>Full width at half maximum</i>)
VSWR	Razão de onda estacionária de voltagem (<i>Voltage standing wave ratio</i>)
GPS	Sistema de posicionamento global (<i>Global Positioning System</i>)
Array	Arranjo de antenas
CPE	Elemento de fase constante (<i>Constant phase element</i>)

LISTA DE SÍMBOLOS

ϵ_0	Permissividade elétrica do vácuo
μ_0	Permeabilidade magnética do vácuo
c	Velocidade da luz no vácuo
ϵ' , ϵ_R	Componente real da permissividade elétrica complexa
ϵ'' , ϵ_X	Componente imaginária da permissividade elétrica complexa
$\tan\delta$	Tangente de perda dielétrica
E_z, E_θ, E_ϕ	Campo elétrico nas coordenadas z, θ e ϕ
H_ϕ, H_ρ	Campo magnético nas coordenadas ϕ e ρ
k_0	Número de onda normalizado
k	Fator de acoplamento de uma antena DRA
a	Raio da DRA
D	Dimensão máxima de uma antena (diâmetro de um disco e de uma DRA cilíndrica)
H	Altura da DRA
Q_L	Fator de qualidade carregado da DRA
Q_{rad}	Fator de qualidade descarregado da DRA irradiando
f_0	Frequência de ressonância de uma DRA
f_{nmp}	Frequência de ressonância do modo nmp
f_{r1}	Frequência de ressonância do modo TE_{018} dentro da DRA
ω	Frequência angular
λ	Comprimento de onda na frequência de ressonância de uma DRA
λ_0	Comprimento de onda no espaço livre
η_0	Impedância da onda no espaço livre
Z_a, Z_d	Impedância da onda no ar e no dielétrico, respectivamente
β	Constante de propagação de uma onda
α	Constante de atenuação de uma onda
D	Diretividade de uma antena
e_{cd}	Eficiência de condução e dielétrica de uma antena
e_0	Eficiência total de uma antena
G	Ganho de uma antena
Γ	Coefficiente de reflexão
τ_f	Coefficiente de temperatura na frequência de ressonância
τ_ϵ	Coefficiente de temperatura da permissividade
R_s	Resistência de superfície
σ_0	Condutividade do cobre: $5,8 \cdot 10^7 S/m$
σ_{ac}	Condutividade AC
σ_{dc}	Condutividade DC
C_0	Capacitância de uma célula de circuito RC no vácuo

Y_R	Admitância real
Z_R	Componente imaginária da impedância
Z_X	Componente real da impedância
M_R	Componente real do módulo elétrico
M_X	Componente imaginária do módulo elétrico
ϵ_0	Permissividade elétrica estática em baixa frequência
ϵ_∞	Permissividade elétrica em altíssimas frequências
τ, τ_0	Tempos de relaxação dielétrica
λ	Comprimento de onda
K	Constante de Boltzmann

SUMÁRIO

RESUMO	8
ABSTRACT	9
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	10
LISTA DE TABELAS	14
LISTA DE ACRÔNIMOS	15
LISTA DE SÍMBOLOS	16
SUMÁRIO	18
1 INTRODUÇÃO	12
1.1 TITANATOS E NIOBATOS, TIPO RUTILO: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÕES EM MICRO-ONDAS E RADIOFREQUÊNCIA	12
1.2 MOTIVAÇÃO DO TRABALHO E CARACTERIZAÇÃO DO PROBLEMA	18
1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
1.4 ORGANIZAÇÃO DOS CAPÍTULOS DA TESE	20
2 REVISÃO DA LITERATURA	22
2.1 ANTENAS RESSOADORAS DIELETRICAS	22
2.1.1 Principais características das DRAs	24
2.1.2 Faixas de frequências de operação das DRAs	26
2.1.3 Alimentação e acoplamento de DRAs	27
2.1.4 Análise dos modos possíveis em uma DRA cilíndrica	28
2.2 PARÂMETROS DE ANTENAS	39
2.2.1 Padrão de Radiação	40
2.2.2 Regiões de campo	41
2.2.3 Potência total irradiada por uma antena (P_{rad})	42
2.2.4 Intensidade da radiação (U)	42
2.2.5 Diretividade (D)	43
2.2.6 Ganho (G)	44
2.2.7 Eficiência total de uma antena (e_0)	45
2.2.8 Largura de banda (BW)	46
2.2.9 Fator-Q de qualidade de uma DRA ($Q_u \cong Q_{rad}$)	47
2.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA E DIELETRICA	48
2.3.1 Espectroscopia dielétrica em micro-ondas	48
2.3.2 O coeficiente de temperatura na frequência de ressonância (τ_f)	54
2.3.3 Espectroscopia de impedância em radiofrequência	55
2.3.2 Histerese elétrica	66
2.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	69
2.4.1 Método Rietveld	71
2.5 MÉTODO DE ARQUIMEDES	75
3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	78
3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	78
3.2 DETALHES DA APLICAÇÃO DA DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	81
3.3 DETALHES DA TÉCNICA ESPECTROSCOPIA RAMAN	83

3.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	84
3.5 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA E DIELÉTRICA	84
3.5.1 Espectroscopia dielétrica em micro-ondas	84
3.5.2 Espectroscopia de impedância em radiofrequência.....	85
3.5.3 Histerese Elétrica.....	86
3.6 PROCEDIMENTOS PARA APLICAÇÃO DO MÉTODO DE ARQUIMEDES...	88
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	90
4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	90
4.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN	98
4.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	103
4.4 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA E DIELÉTRICA	104
4.5 HISTERESE ELÉTRICA.....	109
4.6 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA EM RADIOFREQUÊNCIA	116
4.7 ESTUDO DE CASO DO MATERIAL TiFeNbO_6 COM ADIÇÕES DE Bi_2O_3 PARA APLICAÇÃO COMO ANTENA DRA-CILÍNDRICA EM MICRO-ONDAS	139
5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	164
6 PERSPECTIVAS FUTURAS	167
7. PUBLICAÇÕES DECORRENTES DESTES E DE OUTROS TRABALHOS	168
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	170

1 INTRODUÇÃO

1.1 TITANATOS E NIOBATOS, TIPO RUTILO: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÕES EM MICRO-ONDAS E RADIOFREQUÊNCIA

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

Uma das importantes características físicas dos materiais cerâmicos sintetizados para uso em dispositivos que operam em altas frequências é a alta permissividade elétrica. Dentre estes materiais incluem-se os chamados ferrícos/multiferrícos. Em geral, materiais ferrícos/multiferrícos relaxadores livres de chumbo (PbO) apresentam alta permissividade elétrica isotrópica, mas sua aplicação está quase restrita a temperaturas abaixo de 500K (Yao e Liu, 2010). São poucos os autores que obtiveram materiais com temperatura média de transição de fase (T_m) relativamente alta, entre eles podemos citar e (Mani, Achary *et al.*, 2010) que relataram uma temperatura T_m na ordem de 550K.

Mani, Achary *et al.* (2010) (Mani, Achary *et al.*, 2010) partindo dos reagentes ($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3$, $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Sb}_2\text{O}_3$) obtiveram, por meio da síntese de estado sólido convencional, em elevadas temperaturas (acima de 1300°C) em ar, os materiais do tipo $\text{MM}'\text{O}_4$, FeTaO_4 e CrTaO_4 , e tipo $\text{MTiM}'\text{O}_6$, no qual o FeNbTiO_6 foi um dos materiais obtidos.

Segundo A. J. Moulson e J. M. Herbert (Moulson e Herbert, 2003), TiO_2 foi o primeiro a atrair a atenção para aplicações em micro-ondas, isso devido a sua alta permissividade relativa e baixa perda ($\epsilon_r \sim 100$ e $\tan\delta \sim 3 \times 10^{-4}$), mas o seu alto coeficiente de temperatura o torna inadequado ($\tau_f \sim 400 \text{ MK}^{-1}$), visto que para maior estabilidade valores desejáveis estão em torno de $\pm 10 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$. Sebastian (Sebastian, 2008) declara que o dióxido de titânio apresenta uma alta permissividade elétrica isotrópica, mas devido a sua pobre

estabilidade na frequência de ressonância (+450ppm/°C) há um impedimento de que ele seja explorado comercialmente. Mani, Achary *et al.* (Mani, Achary *et al.*, 2008) relatam que o TiO₂ apresenta um comportamento dielétrico diferente de outros óxidos do tipo rutilo, tais como GeO₂ e SnO₂, indicando claramente o papel da configuração eletrônica d⁰ do Ti⁴⁺ nas propriedades dielétricas. É importante citar que as estruturas alotrópicas de TiO₂ utilizados na indústria são anatase e rutilo, no qual ambos são obtidos como fases termodinamicamente estáveis a temperaturas maiores do que 400°C, onde acima de 1000°C, a pressão parcial de oxigênio aumenta continuamente desde que oxigênio é liberado e uma redução parcial de Ti⁴⁺ para Ti³⁺ pode ocorrer. Este fenômeno é acompanhado por uma mudança na cor e condutividade elétrica. No entanto, estas mudanças são comumente induzidas pela substituição de Ti⁴⁺ pelos íons dos metais de transição (Ni²⁺, Fe³⁺, Nb⁵⁺...), que podem atuar como espécies de cromóforos para sua aplicação em cerâmicas ou podem dar excelente capacidade fotocatalítica (Belloch, Isasi *et al.*, 1996). Assim, com o objetivo de aprimorar as propriedades elétricas e dielétricas os atuais estudos têm focado a atenção na obtenção de novos compósitos no qual o dióxido de titânio é um dos materiais reagentes (substituição de íons) (Chu, Martin *et al.*, 2008). Isso tem levado à síntese de materiais com baixo coeficiente de temperatura e alta permissividade dielétrica. Visando evitar também a formação de imperfeições nos poros da amostra, que podem vir a causar estados de tensão suficientes para degradar as propriedades dielétricas da mesma, a escolha de um aglutinante orgânico é também importante (Moulson e Herbert, 2003).

Vários óxidos complexos do tipo A₂BO₆ ou AA'BO₆ têm adotado uma estrutura tipo rutilo, quando todos os cátions tem uma carga maior ou igual a +2 e coordenação octaédrica é preferencial. Sítios de cátions podem ser ocupados estatisticamente por diferentes elementos se suas cargas iônicas e tamanhos não diferem significativamente. Caso contrário, superestruturas com ordenamento de cátions são formadas (Wells, 1984). Dentro deste grupo de óxidos complexos podemos encontrar na literatura diversos trabalhos nos quais a estrutura geralmente adotada é a do tipo TiO₂ rutilo. Pode-se citar, por exemplo, Maeda, Yamamura *et al.* (Maeda, Yamamura *et al.*, 1987), que sugeriram a possibilidade de utilização de tantalatos e niobatos relacionados com TiO₂, tais como MTi-(Ta, Nb)O₆ (M = Al, Y, e Dy) para aplicações em frequências de micro-ondas. Com o mesmo enfoque soluções sólidas com estrutura do tipo rutilo, na faixa de composições M^{III}NbO₄ – TiO₂ (M^{III} = Al, Cr e Fe) foram sintetizadas por Tena, Escribano *et al.* (1992) a partir dos materiais reagentes TiO₂ anatase e Al₂O₃ (fornecido pela PROBUS), Cr₂O₃ (fornecido pela MECK), Fe₂O₃ (com 95% de pureza da PAREAC) e Nb₂O₅ (com 99,5% de pureza da BHD), no qual foram misturados e

homogenizados com acetona em um moinho de bolas por 20 minutos, depois a acetona foi eliminada por evaporação a 110°C para em seguida serem calcinados, por vários dias, nas temperaturas de 600°C, 1000°C, 1100°C, 1200°C e na temperatura de 1300°C por 24 horas. Tena, Monrós *et al.* (Tena, Monrós *et al.*, 1994) também sintetizaram, pelo método de reação de estado sólido cerâmico e por dois métodos de sol gel (gel coloidal e polimérico), soluções sólidas de composição $\text{Fe}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}, 0 \leq x \leq 0.5$). A metodologia utilizada para cerâmica foi moagem dos reagentes em pó com acetona por 20 minutos. Tanto os pós como os géis obtidos foram postos no forno no qual foram calcinados entre 300°C e 1000°C com tempo de permanência de 12 horas. Desta forma eles obtiveram soluções sólidas do tipo rutilo em várias temperaturas, mas no método cerâmico constataram que a fase ortorrômbica do tipo FeNbO_4 e a fase rutilo do tipo FeTaO_4 persistem e são fortemente presentes juntos com soluções sólidas rutilo e rutilo puro (TiO_2). Perceberam também que a mudança de fase de anatase para rutilo do TiO_2 ocorre próximo de 700°C e 1000°C, respectivamente para os métodos de sol gel e cerâmico. Concluíram que a síntese de $\text{Fe}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}, 0 \leq x \leq 0,5$) pelo método de sol gel foi entorno de 800°C a 1000°C, enquanto pelo método cerâmico a síntese deste composto ocorreu próximo de 1200°C. (Tena, Cordocillo *et al.*, 1995) escolheram, para uma análise mais aprofundada, uma fase intermediária da série $\text{Fe}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{M}_x\text{O}_2$ (do trabalho de 1994), ou seja, para $x = 0,4$ e $\text{M} = \text{Nb}$. Perceberam que quando a temperatura de $\text{Fe}_{0,4}\text{Ti}_{0,2}\text{Nb}_{0,4}\text{O}_2$ passa de 1000°C, em que as fases ortorrômbica e rutilo estão presentes, a fase ortorrômbica muda para rutilo, assim passa a existir somente fase rutilo em altas temperaturas. A partir de então estudaram a influência da adição de estanho nas frações molares de 0 a 0,2, isto é, $\text{Fe}_{0,4}\text{Ti}_{0,2-x}\text{Sn}_x\text{Nb}_{0,4}\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0,2$). Mais uma vez utilizaram o método de sol gel e o método cerâmico com as mesmas rotas de síntese do trabalho anterior. Constataram que as intensidades dos picos de difração identificados como fase rutilo, do difratograma obtido da análise de raios-X, aumentam com o aumento da temperatura e aparecem como fase única para $x \leq 0,1$ a 1300°C.

Materiais a base de titânio, nióbio e tântalo, em geral com estrutura do tipo rutilo, também já foram vastamente estudados visando à melhoria das propriedades dielétricas dos materiais cerâmicos aplicados como dispositivos em microondas. Todavia, de acordo com Surendran, Solomon *et al.* (2002), a maioria das cerâmicas dielétricas usadas para aplicações em micro-ondas nas últimas décadas eram óxidos complexos de titanatos, tantalatos e niobatos, mas cerâmicas para micro-ondas envolvendo titânio e tântalo/nióbio ao mesmo tempo, de acordo com eles (Surendran, Solomon *et al.*, 2002), não eram comuns. Surendran, Solomon *et al.* (2002) fizeram uma extensa investigação de um novo grupo de materiais

RETiTaO₆ para aplicação como ressoadores dielétricos a base de elementos terras-raras (RE = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Y, Er, Yb, Al e In). Eles relataram que estas cerâmicas foram superiores aos seus homólogos de nióbio por causa de seu fator de qualidade descarregado relativamente maior na banda C (4 – 6 GHz) da faixa de frequência de micro-ondas. A adoção deste tipo de rota talvez tenha sido impulsionada pela tão bem conhecida temperatura de formação de fase dos niobatos e do TiO₂, ambos com estrutura tipo rutilo. O TiO₂ com estrutura rutilo é formado em aproximadamente 700°C, no entanto, (Kazantsev, 1974) relataram que em altas temperaturas (bem acima de 700°C) ainda é possível se encontrar traços de titânio metálico. Entre os niobatos podemos destacar o composto FeNbO₄ que, segundo (Roth e Warring, 1964), tem estrutura monoclínica até 1085°C, entre 1085°C e 1380°C sua estrutura é ortorrômbica, mas acima de 1380°C ele passa a ser rutilo. A fase rutilo surge quando fase líquida está presente na reação e a temperatura atinge 1410°C (Roth e Warring, 1964). Paschoal, Moreira *et al.* (Paschoal, Moreira *et al.*, 2003) obtiveram um material RETiTaO₆ por reação de estado sólido, onde RE representam os óxidos de terras-raras de alta pureza (99%). Eles fizeram moagem de 48 horas com água destilada, calcinaram as amostras a 1250°C por 8 horas e sinterizaram entre 1500°C a 1650°C, por 4 horas em ar, as peças obtidas depois da prensagem uniaxial de 200 MPa. Nessas condições, avaliaram as medidas de espalhamento Raman das amostras cerâmicas dielétricas RETiTaO₆ para RE = Al, Y, A, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er ou Yb, ou seja, usaram alumínio, ítrio e lantanídeos com número atômico maior e menor que 66. Encontraram entre 22 e 26 bandas Raman associadas, segundo eles, a desordens ocupacionais entre Ta⁵⁺ e Ti⁴⁺ no centro do octaedro O₆ e também distorção octaédrica. Concluíram que a forma como os octaedros são unidos refletem nas principais diferenças entre as fases euxenita (raio atômico maior que 66) e aeschynita (raio atômico menor que 66) verificadas em diferenças sutis entre as bandas de 200 a 550 cm⁻¹. Blasse e Bril (Blasse e Bril, 1967) prepararam três séries de amostras, uma contendo nióbio, outra contendo estanho e por ultimo uma que continha tântalo. As amostras obtidas foram misturas e calcinadas em atmosfera de oxigênio a 1250°C, 1350°C e 1500°C, respectivamente. Assim obtiveram composições a base de nióbio do tipo ATiNbO₆, no qual encontraram que para A igual a In (raio 0,081 nm) e Sc (raio 0,081 nm) uma estrutura similar a α-PbO₂, enquanto para A igual a Cr (raio 0,063 nm), Ga (raio 0,062 nm) e Al (raio 0,051 nm) a estrutura foi em sua maioria do tipo rutilo TiO₂. Sych e Klenus (Sych e Klenus, 1973) estabeleceram as condições ótimas de formação de tantalatos com uma dupla de elementos terras-raras com titânio com base na fórmula LnTiTaO₆, onde Ln é um lantanídeo (Ln = Gd, Tb ou Dy). Na mesma investigação, foi demonstrado que os compostos tantalatos de titânio e

terras-raras, com um número atômico de terras-raras na faixa de 57-66 têm simetria aeschynita ortorrômbica, enquanto que os compostos terras-raras com número atômico de 67-71 têm simetria ortorrômbica euxenita. Surendran, Mohanan *et al.* (Surendran, Mohanan *et al.*, 2003) sintetizaram dois sistemas a base de nióbio e tântalo com composição variável, $GdTiNb_{1-x}Ta_xO_6$ e $Sm_{1-x}Y_xTiTaO_6$ [$x = 0,0-1,0$] com aplicações na faixa de micro-ondas, onde as propriedades dielétricas foram estudadas e determinou-se que o τ_f muda de sinal para valores de x próximos de 0,75 e 0,73, respectivamente. Concluíram também que as fases aeschynita e euxenita são determinadas pelo raio iônico médio dos íons terras-raras, onde para o sistema $RE_{1-x}RE'_xTiTaO_6$ a estrutura será euxenita com τ_f negativo para um raio médio menor que 0,0915 nm e passa a ser aeschynita quando o raio médio for maior que 0,0915 nm.

Lashtabeg, Bradley *et al.* (Lashtabeg, Bradley *et al.*, 2009) na procura por um material a base de nióbio, levando em conta o seu potencial de substituição parcial, como também, a possibilidade de encontrar em condições reduzidas compostos com estrutura equivalente a NbO_2 , ou seja, baseando-se no argumento de que a redução de Nb_2TiO_6 produziu uma estrutura dupla do tipo rutilo com estequiometria $Nb_{1,33}Ti_{0,67}O_4$ similar a NbO_2 , encontraram, em ambas as atmosferas, oxidante e redutora, a série $Nb_xM_x^{III}Ti_{1-2x}O_2$ ($x = 0$ a 0,5) com $M_x^{III} = Cr$. A série foi preparada por meio de prensagem ($3 \text{ ton/cm}^2 \cong 300 \text{ MPa}$) dos óxidos metálicos e sinterização entre $1200^\circ\text{C} - 1400^\circ\text{C}$ por 72 horas intercaladas por moagem.

Hirano e Ito (Hirano e Ito, 2010) obtiveram nanopartículas de titânia tipo anatase $Ga_xTi_{1-2x}Nb_xO_2$ ($0 \leq x \leq 0,2$) codopados com nióbio e gálio, formadas através de solução em contêineres de teflon, sob condições hidrotérmicas a 180°C por 5 horas usando hidrólise de ureia. Assim constataram que a presença do nióbio introduz defeitos devido à diferença de valência entre ele e o titânio, +5 e +4, respectivamente, o que ocasiona uma redução na temperatura na qual a fase muda de anatase para rutilo com o aumento de nióbio ($<800^\circ\text{C}$), enquanto a quantidade de gálio simultaneamente introduzida na mesma proporção reduz a diferença de temperatura para o qual a fase anatase deixa de ser majoritária em relação à fase rutilo e passa a ser minoritária, ou seja, o gálio reduziu a alta estabilidade de fase da anatase metaestável garantida pela presença do nióbio.

Shi, Y., Hou, Y. D. *et al.* (Shi, Y., Hou, Y. D. *et al.*, 2010) prepararam a cerâmica $FeTiTaO_6$ pelo método de reação de estado sólido a partir dos quais os reagentes pré-tratados a $120^\circ\text{C}/2\text{h}$ foram moídos por 24 horas, calcinados a 1200°C por 2 horas, depois foram compactados uniaxialmente junto com PVA, os quais, em seguida, passaram por tratamento térmico iniciado a temperatura ambiente, passando pelas temperaturas de 650°C , 950°C e 1100°C por 1,5 horas, 1,5 horas e 1 hora, respectivamente.

Nessas condições a análise de difração de raios-X determinou a cerâmica FeTiTaO_6 como tendo uma estrutura tetragonal rutilo com um grupo espacial $P4_2/mnm$. Considerando que FeTaO_4 tem também a mesma estrutura, concluíram que os íons Fe^{3+} e Ta^{4+} ocuparam o sítio do Ti^{4+} , pois verificaram que os parâmetros de rede do composto FeTiTaO_6 aumentaram em relação a TiO_2 rutilo usado como amostra padrão no refinamento de Rietveld. Mani, Achary *et al.* (Mani, Achary *et al.*, 2010) obtiveram um material de estrutura $M'\text{TiTaO}_6$ ($M' = \text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}$) do tipo rutilo, pelo método de reação de estado sólido convencional, a partir dos óxidos binários puros, com o objetivo de estudar as propriedades estruturais, dielétricas e magnéticas destes materiais. De acordo com eles o FeTiTaO_6 apresentou um forte comportamento relaxador ferroelétrico que é comparável aos melhores materiais relaxadores, tais como, $\text{Pb}_3\text{MgNb}_2\text{O}_9$ e $\text{Pb}_3\text{ZnNb}_2\text{O}_9$, mas segundo (Yao e Liu, 2010), estudos sobre o comportamento relaxor ferroelétricas do sistema FeTaTiO_6 através da substituição de outros íons d^0 (Nb^{5+}) no sítio Ta, ao melhor do que já conheciam, não foram encontrados na literatura acessível.

Como são raros relaxadores ferroelétricos de estequiometria geral FeNbTiO_6 (Yao e Liu, 2010), principalmente quando há a exigência de uma alta constante dielétrica média (ϵ_m) acima de 500K, assim como, aplicações de materiais com esta estequiometria ou com estequiometrias do tipo $\text{Fe}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{Nb}_x\text{O}_2$ (Tena, Monrós *et al.*, 1994), em micro-ondas como antenas ressoadoras dielétricas (DRAs) não tem sido encontrada na literatura disponível, este trabalho propõe realizar uma síntese do material com estequiometria TiFeNbO_6 , ou a equivalente $3\text{Ti}_{1-2x}\text{Fe}_x\text{Nb}_x\text{O}_2$ ($x=1/3$) e avaliar o efeito da adição de óxido de bismuto na melhoria das propriedades dielétricas para aplicação em micro-ondas e radiofrequência. O compósito com a matriz cerâmica tem como função principal reduzir o coeficiente de temperatura a valores próximos de zero e produzir uma antena DRA com uma frequência bem definida na região de altas frequências (gigahertz).

Todavia, várias são as etapas pelas quais se faz necessário percorrer para a efetiva aplicação da cerâmica em micro-ondas e radiofrequência. A etapa inicial diz respeito à metodologia de síntese que, como pode ser observado, envolve uma prática de laboratório minuciosa e cheia de detalhes, práticas estas que serão bem esmiuçadas na parte metodológica. A etapa de síntese interage com a etapa de caracterização estrutural e dielétrica, pois só assim tem-se a certeza que a cerâmica obtida corresponde aquela no qual se busca as propriedades adequadas às aplicações que se vislumbra no projeto. No entanto, outras técnicas de caracterização, de superfície ou a nível atômico, podem indicar comportamentos inesperados, por exemplo, na permissividade dielétrica da cerâmica. Pensando assim, foi necessário o uso de diversas técnicas, entre elas, difração de raios-X, espectroscopia Raman,

microscopia eletrônica de varredura e histerese elétrica. Medidas de densidade das cerâmicas foram também necessárias para intercambiar a discussão entre as técnicas de análise dielétrica e as diversas caracterizações usadas nas amostras cerâmicas obtidas. Portanto a análise dielétrica das cerâmicas por meio da espectroscopia de impedância em radiofrequência e micro-ondas têm, em alguns aspectos, comportamentos validados por medidas de densidade e caracterização de superficial, estrutural e vibracional.

As diversas caracterizações usadas são fundamentais no que tange a tomada de decisão sobre a real aplicação da cerâmica como dispositivo para radiofrequência ou micro-ondas. Características como tangente de perda dielétrica e permissividade dielétrica podem indicar, por exemplo, se a cerâmica pode ser usada como substrato em antenas “microstrip” (Varadan, Jose *et al.*, 1999).

Portanto, tendo por base a vasta literatura apresentada sobre titanatos e niobatos, em geral com estrutura do tipo TiO_2 rutilo, optou-se como projeto diretriz da tese, o estudo e realização da síntese e aplicações das matrizes cerâmicas TiFeNbO_6 (TFNO) adicionadas dos percentuais em massa de Bi_2O_3 em 2%, 4%, 6%, 8% e 10%, e avaliar o efeito destas adições na matriz TFNO principalmente quanto a melhoria das propriedades dielétricas em micro-ondas quando aplicadas como antenas DRAs.

1.2 MOTIVAÇÃO DO TRABALHO E CARACTERIZAÇÃO DO PROBLEMA

A motivação deste estudo está no fato de que vivemos uma época no qual a preocupação com a quantidade, qualidade e segurança na transmissão de dados por sistemas sem fio estão estreitamente ligadas com o crescimento em grande escala das telecomunicações. Nos dias atuais a telefonia celular continua evoluindo no sentido de uma exigência de maior largura de banda, pois a transmissão de pacotes de dados que incluem imagens na forma de fotos e vídeos de altíssima resolução é cada vez mais comum. Podemos citar também, as transmissões de televisão na faixa de micro-ondas, onde a transmissão de imagens de alta resolução em altíssima velocidade têm sido o diferencial no mercado de TV por assinatura. Também os sistemas de intranet que buscam atender as solicitações de capacidade de transmissão de dados através de roteadores sem fio e a troca destes dados com rede mundial de computadores tem evoluído de forma significativa. Isso tem, portanto, preocupado os projetistas de antenas, pois a planta dos sistemas de antenas e a própria antena têm que adequar as suas propriedades eletromagnéticas às exigências de mercado. Essa

adaptação inclui desde uma mudança na planta a uma escolha de novos materiais adequados as novas propriedades dielétricas da antena. Como uma mudança na planta do projeto de circuito eleva os custos, então o mais conveniente é projetar uma antena que se adeque ao circuito previamente desenvolvido.

Portanto a pesquisa na área de materiais vem contribuir com a busca incessante de novos materiais aplicáveis como dispositivos ou antenas, principalmente, na região de micro-ondas. Também, a vasta literatura na área de materiais favorece alternativas interessantes para a adaptação dos mesmos nas aplicações, por exemplo, como antenas DRAs. Assim, materiais com propriedades dielétricas adequadas ao projeto de antena podem ser em geral, facilmente escolhidos, no entanto, há o inconveniente na reprodução do processo de síntese, assim como, melhorar este processo, pois a síntese pode também onerar o projeto.

A garantia da reprodutibilidade da síntese é validada por meio das técnicas de caracterização: difração de raios-X (DRX), espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura (MEV), histerese elétrica e medidas de densidade. Já com respeito às medidas de espectroscopia dielétrica em radiofrequência e micro-ondas, as propriedades dielétricas das amostras podem ser usadas em modelos simulados de antenas DRAs com a intenção de verificar se a amostra atende aos parâmetros de antena estipulados em projeto. Características como, ganho, diretividade, padrões de campo, eficiência de radiação, largura de banda, estabilidade da frequência de ressonância com a temperatura, etc. são essenciais em caracterizar em qual banda a antena pode operar, em que percentual a frequência é estável com a temperatura, a que taxa ela poderá transmitir dados e se a mesma estará perfeitamente casada com a linha de transmissão acoplada ao circuito do projeto da antena. Também, ciente do fato de que amostras com maiores permissividades dielétricas podem favorecer a miniaturização e que menores permissividades dielétricas garantem maiores larguras de banda, deve-se sempre buscar uma figura de mérito que favoreça o uso consciente destas características de acordo com a solicitação do projeto de antena.

Pelo que foi exposto deve ficar claro que o objetivo final deste projeto de tese é avaliar as propriedades dielétricas das amostras cerâmicas TFNO sem e com adições variadas de Bi_2O_3 (2%, 4%, 6%, 8% e 10%) para aplicações como dispositivos de RF e micro-ondas, principalmente, na faixa de micro-ondas quando aplicada como uma antena DRA cilíndrica.

1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

De forma resumida, os objetivos específicos deste trabalho são:

1. Estudo da síntese da matriz cerâmica TiFeNbO_6 com a intenção de determinar em qual temperatura de calcinação e tempo de calcinação e moagem, as amostras cerâmicas são estáveis e formam estruturas cristalinas com mais de 99% de fase única à temperatura ambiente.
2. Realizar e avaliar as influências das adições de 2%, 4%, 6%, 8% e 10% de óxido de bismuto nas propriedades vibracionais, estruturais, elétricas e dielétricas da matriz cerâmica TiFeNbO_6 .
3. Qualificar a influência das adições de óxido de bismuto quanto às temperaturas de síntese, tempo de moagem e sugerir melhorias com base nas caracterizações realizadas.
4. Caracterizar qualitativa e quantitativamente a matriz cerâmica TiFeNbO_6 , com ou sem adição de óxido de bismuto, quanto a reais possibilidades de serem aplicados como dispositivos para radiofrequência e/ou micro-ondas, em especial como antenas ressoadoras dielétricas.

1.4 ORGANIZAÇÃO DOS CAPÍTULOS DA TESE

Depois de iniciada a introdução da tese, serão apresentados, nos próximos capítulos, os aprofundamentos que justificam o trabalho de tese. Primeiramente apresentar-se-á uma revisão geral sobre os principais assuntos que serão abordados a posteriori nos capítulos de resultados e discussões, assim como, no capítulo de conclusão. Dentro desta revisão, serão enfatizadas as definições, primeiras e atuais aplicações, para uma diversidade de configurações dos ressoadores dielétricos, em especial ressoadores cilíndricos. Logo a seguir, a abordagem se restringirá aos parâmetros essenciais que caracterizam um dispositivo como antena. Assim, aspectos como, eficiência de radiação e de condução, ganho, diretividade e largura de banda são definições importantes que devem ser apresentadas para bem fundamentar as conclusões quanto a real aplicação do material como antena. Em seguida, a revisão se dará em torno das técnicas usadas no trabalho e que são importantes em caracterizar o material quando submetido a estímulos elétricos em variadas faixas de frequência. A caracterização estrutural, vibracional e também de superfície serão brevemente

abordadas. O capítulo 3 será estritamente dedicado aos procedimentos experimentais usados para preparação e caracterização ampla dos materiais estudados para aplicações como dispositivos de micro-ondas e radiofrequência, em especial aplicados a antenas. A conclusão será o ápice do trabalho, onde, com base na revisão bibliográfica será buscada a comprovação das hipóteses levantadas a partir dos resultados encontrados em todos os procedimentos utilizados, desde a síntese, caracterização e análise das simulações e medidas espectroscópicas em micro-ondas e radiofrequência. A conclusão apontará, como continuidade do projeto apresentado, as perspectivas concretas de trabalhos futuros que podem melhorar a caracterização e ampliar assim o leque de aplicações do material.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 ANTENAS RESSADORAS DIELÉTRICAS

Ressoadores são objetos cerâmicos de alta constante dielétrica e alto fator de qualidade Q , que podem funcionar como dispositivos armazenadores de energia (Balanis, 1989). Tais ressoadores são menores e mais leves que uma cavidade metálica equivalente e podem ser muito facilmente incorporadas em circuitos integrados e acoplados a linhas de transmissão planas (Pozar, 1998). De acordo com a definição padrão do IEEE, uma antena é um meio irradiador ou receptor de ondas.

O ponto pé inicial para aplicações das DRs (Dielectric Resonator) como antenas foi a publicação do artigo intitulado “*The resonant cylindrical dielectric cavity antenna (Long, Mcallister et al., 1983)*” (Petosa e Ittipiboon, 2010). Até então elas eram tratadas como dispositivos de armazenamento de energia (Leung e Luk, 2003). Naquele momento, nas aplicações para a faixa de frequências muito altas (100 – 300 GHz), tornava-se impraticável o uso de antenas metálicas devido as grandes perdas por condução. De acordo com os autores (Long, Mcallister *et al.*, 1983), uma nova estrutura, as antenas de cavidade ressonante cilíndrica dielétrica, tinha, aparentemente, a possibilidade de irradiar eficientemente nesta faixa de frequências. Isto favoreceu o uso das DRs por possuírem perdas muito pequenas associadas apenas às imperfeições no material dielétrico.

Long, McAllister et al. Shen (1983) foram os primeiros a realizar, na década de 1980, um estudo sistemático de ressoadores dielétricos como elementos radiantes. Eles examinaram as características das antenas ressoadoras dielétricas (DRA) com formas hemisféricas, cilíndricas, e retangulares (Long, Mcallister *et al.*, 1983), (McAllister, Long *et al.*, 1983), (McAllister e Long, 1984). A pesquisa deles demonstrou que as antenas ressoadoras dielétricas podem ser consideradas como sendo alternativas atraentes aos elementos de antena de baixo ganho, como “*patches*” de microfita e antenas metálicas monopolos e dipolos tradicionais. Em comparação com a antena de microfita, a DRA tem uma largura de banda de impedância muito mais larga ($\sim 10\%$ para uma constante dielétrica $\epsilon_r \approx 10$). Isto é porque a antena microfita irradia somente por meio de duas aberturas estreitas de radiação, enquanto que a DRA irradia através de toda sua superfície, exceto a parte ligada ao plano de terra. Os autores declararam ainda que, até aquela data (1980), pouco ou nenhum trabalho tinha sido dedicado a essa estrutura como um radiador, e nenhuma investigação completa dos campos externos tinha sido feita (Long, Mcallister *et al.*, 1983). Assim, de acordo com eles, com o uso

de materiais com constantes dielétricas inferiores ($5 \leq \epsilon_r \leq 20$), e escolhas apropriadas das dimensões do cilindro, os campos de radiação podiam ser melhorados.

No final dos anos 80 e no início dos anos 90, a maior parte das pesquisas estavam focadas em analisar os vários modos de excitação das antenas ressoadoras dielétricas com formas simples, examinando uma gama de mecanismos de alimentação, e aplicando técnicas analíticas e numéricas para determinar a impedância de entrada, o fator de qualidade Q e o padrão de radiação de antenas ressoadoras dielétricas. Muitos destes trabalhos foram feitos por três equipes de investigação: um liderado por Kishk, Glisson e Junker (Kishk, Auda *et al.*, 1989; Junker, Kishk *et al.*, 1993; Kishk, Zunobi *et al.*, 1993; Junker, Kishk *et al.*, 1994; Kishk, Zhou *et al.*, 1994; Junker, Glisson *et al.*, 1995; Junker, Kishk *et al.*, 1995; Kishk, Ittipiboon *et al.*, 1995; Junker, Kishk e Glisson, 1996b; a; Junker, Kishk, Kajfez *et al.*, 1996), um segundo por Luk e Leung (Leung, Luk *et al.*, 1991; Leung, Lai *et al.*, 1993; Leung e Luk, 1993; Leung, Luk *et al.*, 1993; Leung e Luk, 1994; Leung, Luk *et al.*, 1994; Leung e Luk, 1995; Leung, K. W., Luk, Í. M. *et al.*, 1995; Leung, K. W., Luk, K. M. *et al.*, 1995; Chen, Wong *et al.*, 1996), e outro por Mongia (Mongia, 1989; 1990; Mongia, Ittipiboon *et al.*, 1993; Mongia, Ittipiboon *et al.*, 1994; Mongia, Ittipiboon e Cuhaci, 1994; Mongia, Ittipiboon, Cuhaci *et al.*, 1994b; a; Mongia, Larose *et al.*, 1994; Mongia, 1996). Uma significativa quantidade destes trabalhos iniciais em caracterização de antenas ressoadoras com formas simples foi resumida no artigo muito citado, publicado em 1994 por Mongia e Bhartia (Mongia e Bhartia, 1994).

Mongia e Bhartia (1994) fazem referência a vários trabalhos pelas quais favoreceram o desenvolvimento da aplicação dos ressoadores dielétricos como antenas, onde destacam, com base na revisão bibliográfica apresentada, que a forma cilíndrica foi a mais popular forma para aplicações práticas de antenas. Esse desenvolvimento vai desde a verificação de que DRs fora da cavidade ressonante, abertas, irradiam para o espaço livre os campos antes confinados, como também as possíveis geometrias, miniaturização, desenvolvimentos teóricos que se propunha a explicar os possíveis modos de propagação para DRs de formas variadas e os primeiros estudos numéricos que objetivaram avaliar os parâmetros de antenas DRs. No entanto destacam que as pesquisas até aquele momento realizadas sobre antenas DRs eram muito preliminares, visto que, preocuparam-se principalmente em explicar a viabilidade de aplicação das DRs como antenas.

2.1.1 Principais características das DRAs

Petosa, Ittipiboon et.al. (1998) definem uma DRA como uma antena fabricada a partir de material dielétrico de baixa perda em micro-ondas do qual a frequência ressonante é predominantemente uma função do tamanho, forma e permissividade do material. Segundo eles (Petosa, Ittipiboon *et al.*, 1998), a largura de banda de impedância é uma função da permissividade e da razão de aspecto dos materiais.

De acordo com Petosa, Ittipiboon et.al. (1998), embora a primeira pesquisa relativa às DRAs tenha tratado de um arranjo linear (Birand e Gelsthorpe, 1981), boa parte da pesquisa inicial focava na caracterização da performance de elementos individuais de várias formas comuns. Esta pesquisa demonstrou que DRA's oferecem várias características atrativas (Tabela 1).

Mongia e Bhartia (1994) relatam que antenas ressoadoras dielétricas fabricadas com materiais de baixa perda e alta permissividade relativa ($\tan \delta \approx 10^{-4}$, ou menos e $\epsilon_r \approx 20-100$) são muito usadas em circuitos de micro-ondas blindados como filtros ou isoladores, onde, nestas aplicações um ressoador dielétrico pode exibir um fator de qualidade Q descarregado muito elevado dado por (Mongia e Bhartia, 1994):

$$Q_u \cong \frac{1}{\tan \delta}. \quad (2.1.1)$$

Por outro lado se um ressoador dielétrico é colocado em um ambiente aberto o fator de qualidade Q dos modos de mais baixa ordem do ressoador são reduzidos significativamente ($Q \approx 10-100$), desde que potência é agora perdida nos campos irradiados. Este fato faz os ressoadores dielétricos úteis como elementos de antena. Como relatado anteriormente por Petosa, Ittipiboon *et al.* (1998), Mongia e Bhartia (1994) também classificaram uma série de características atrativas das antenas ressoadoras dielétricas (DRA) listadas na Tabela 1 abaixo:

Tabela 1 – Características das DRAs.

Petosa et. al. (1998)	Mongia e Bhartia(1994)
Alta eficiência de radiação (>95%), devido à ausência de condutor ou perdas por ondas de superfície; várias formas de ressoadores podem ser usadas (retangular, cilíndrica, hemisférica, etc.), permitindo uma flexibilidade no projeto.	As dimensões de uma DRA são da ordem de $\lambda_0 / \sqrt{\epsilon_r}$, onde λ_0 é o comprimento de onda do espaço livre e ϵ_r é a constante dielétrica do material ressoador. Assim, pela escolha de um alto valor de ϵ_r ($\epsilon_r \approx 10 - 100$) o tamanho da antena DRA pode ser significativamente reduzido.
Vários mecanismos de radiação podem ser usados (sondas, aberturas, linhas de microfita, guias de imagem dielétrica, linhas coplanares, etc.), fazendo as DRAs passíveis de integração com várias tecnologias existentes;	Na há perdas por condução inerentes a ressoadores dielétricos. Isto leva a altas eficiências de radiação da antena. Esta característica é especialmente atrativa para antenas de ondas milimétricas (mm), onde as perdas em antenas fabricadas de metal podem ser elevadas.
Vários modos podem ser excitados, produzindo padrões de radiação "broadside" ou "cônico chapado" para diferentes requisitos de cobertura;	DRAs oferecem esquemas de acoplamento simples para quase todas as linhas de transmissão usadas em frequências de micro-ondas e ondas milimétricas. Isto faz delas adequadas para integração em diferentes tecnologias planares. O acoplamento entre a DRA e a linha de transmissão plana pode ser facilmente controlado variando a posição da DRA com relação à linha de transmissão. A performance da antena DRA pode, portanto, ser facilmente otimizada, experimentalmente.
Uma larga faixa de valores de permissividade pode ser usada (de 6 a 100), permitindo ao projetista ter controle sobre o tamanho e a largura de banda da antena (isto é, maior largura de banda é alcançada usando baixa permissividade e pequeno tamanho é alcançado usando alta permissividade);	A largura de banda operacional de uma antena DRA pode ser variada sobre uma larga faixa por meio da escolha adequada de parâmetros do ressoador. Por exemplo, a largura de banda dos modos de mais baixa ordem de uma antena DRA pode ser facilmente variada a partir de uma fração percentual de 10% ou mais pela escolha adequada da constante dielétrica do material ressoador.
DRAs não são tão suscetíveis a erros de tolerância como antenas de microfita, especialmente em frequências mais altas.	Cada modo de uma DRA tem uma única distribuição de campos internos e externos associados. Portanto, características diferentes de radiação podem ser obtidas através de diferentes modos de uma antena DRA.

Fonte: Próprio autor.

Estas características fazem da DRA elementos muito versáteis que podem ser adaptadas a numerosas aplicações pela escolha apropriada dos parâmetros de projeto. Também, como já observado na literatura, algumas das técnicas utilizadas para melhorar a performance de uma antena de microfita são igualmente aplicáveis às DRAs (Leung e Luk, 2003), ou seja, escolha adequada de um substrato dielétrico, geometria da antena e forma de acoplamento. Uma boa visão geral do início do trabalho em DRA é dada em (Mongia e Bhartia, 1994).

2.1.2 Faixas de frequências de operação das DRAs

Segundo Petosa e Ittipiboon (2010), vários fatores determinam a faixa prática de frequências sobre a qual uma antena pode operar. Em baixas frequências, as propriedades físicas das antenas (tamanho e peso) são muitas vezes os fatores que limitam, enquanto em altas frequências, são as tolerâncias mecânicas e perdas elétricas que diversas vezes dominam os projetos de antenas. Uma característica das antenas ressoadoras dielétricas é que sua dimensão máxima (D) está relacionada ao comprimento de onda do espaço livre (λ_0) por uma relação aproximada $D \propto \lambda_0 \varepsilon_r^{-0.5}$, onde ε_r é a constante dielétrica da antena ressoadora dielétrica. Desde que a eficiência de radiação da antena ressoadora dielétrica não é significativamente afetada pela constante dielétrica, uma larga faixa de valores podem ser usados (material dielétrico de baixa perda em micro-ondas é comercialmente avaliado com valores que variam entre $2 < \varepsilon_r < 140$). No entanto, a largura de banda da antena ressoadora dielétrica está inversamente relacionada com a constante dielétrica, e pode limitar a escolha de valores para uma dada aplicação. Usando um material com uma alta constante dielétrica, o tamanho da antena ressoadora dielétrica pode ser significativamente reduzido, fazendo ele viável para operações em baixas frequências. Há muitos projetos publicados de antenas ressoadoras operando em frequências de 1 a 40 GHz, com dimensões variando de poucos centímetros até alguns milímetros, e constantes variando aproximadamente de $8 \leq \varepsilon_r \leq 100$.

Até a data da publicação do artigo “*Dielectric Resonator Antennas: A Historical Review and the Current State of the Art*” (Petosa e Ittipiboon, 2010), a menor e maior frequência de antenas DRAs projetadas e fabricadas vistas em publicação eram, respectivamente, 55 MHz (Kingsley e O'keefe, 1999) e 94 GHz (Svedin, Huss *et al.*, 2007). A primeira de 55 MHz consiste de um tubo cilíndrico de plástico cheio d'água ($\varepsilon_r \approx 84$) com diâmetro de 550 mm e altura de 200 mm montado sobre um plano de terra octogonal com 800 mm sendo a maior dimensão entre duas arestas. Ainda assim os autores (Kingsley e O'keefe, 1999) afirmaram que projetos práticos na banda HF (3 – 30 MHz) seriam possíveis usando esse sistema de antena ressoadora dielétrica. Já a outra antena, de 94 GHz, é composta por um conjunto (do inglês - *array*) de 128 DRAs retangulares (medindo na base 1,0 mm por 1,1mm e uma altura de 0,16 mm) coladas sobre um substrato de silicone de alta resistividade por meio da técnica de micro-usinagem.

2.1.3 Alimentação e acoplamento de DRAs

Uma questão experimental de grande importância é o acoplamento da DRA, pois um bom acoplamento elimina as possíveis interferências ocasionadas pela alimentação ou pelo plano de terra. Sabe-se que um forte acoplamento, utilizando-se uma fonte de corrente elétrica ou uma fonte de corrente magnética, dependendo do modo a ser excitado na DRA, está associado ao fato desta fonte estar localizada em uma área de fortes campos elétricos ou magnéticos (conforme o modo) dentro da DRA. Assim, é necessário ter uma boa compreensão das distribuições de campo da DRA isolada, para determinar onde a alimentação deve ser colocada para excitar o modo apropriado na DRA (Leung e Luk, 2003).

Por isso que em um plano de terra que serve como um suporte para uma antena DRA, a circuitaria (em um tipo específico de alimentação) é colocada do outro lado de maneira a não interferir nos campos propagados, pois assim podem ser estudados os parâmetros de antena, visto que este plano metálico, como se sabe, comporta-se como uma parede elétrica no plano de simetria da DRA. Assim as características ressonantes de tal estrutura podem ser obtidas e isto é suficiente para estudar os modos a partir de um ressonador isolado equivalente.

No caso da DRA em que o acoplamento é feito muitas vezes por uma sonda coaxial sob o plano de terra no qual a DRA repousa, a sonda pode estar localizada adjacente ou envolvida pela DRA, onde dependendo da localização podem ser excitados vários modos. O grau de acoplamento pode ser melhorado ajustando-se a altura da sonda e a localização da DRA em relação à mesma. Outra vantagem do uso do acoplamento por sonda é que ela pode ser diretamente acoplada a um sistema de 50Ω , sem a necessidade de uma rede de adaptação (Leung e Luk, 2003).

Em vista disso, outra medida no projeto de uma antena, que visa minimizar as perdas indesejáveis é procurando acoplar a antena a uma linha de transmissão de baixa perda, assim como, reduzindo-se a resistência de perda R_L da antena. As ondas estacionárias na linha de transmissão, responsáveis pelas perdas, podem ser reduzidas pelo simples casamento de impedância entre a linha de transmissão e a antena, onde a antena funciona como uma espécie de carga acoplada ao final da linha. A resistência de radiação R_r é usada para representar, no modo recepção, a energia transferida da onda no espaço livre para a antena.

O mecanismo de acoplamento para a DRA, além de transferência de energia, tem um efeito de carga que vai influenciar o fator Q da DRA. Um fator externo Q (Q_{ext}) pode ser definido em termos do fator de acoplamento k (Leung e Luk, 2003):

$$Q_{ext} = \frac{Q}{k} \quad (2.1.2)$$

O fator de carga Q_L da DRA pode então ser expresso como:

$$Q_L = \left(\frac{1}{Q} + \frac{1}{Q_{ext}} \right)^{-1} = \frac{Q}{1+k} \quad (2.1.3)$$

Se o fator de acoplamento for igual a um ($k = 1$), potência máxima é transferida da porta de acoplamento para DRA, este é o chamado estado de acoplamento crítico. Quando $k < 1$, a DRA é dita está subacoplada, enquanto que, quando $k > 1$, a DRA está sobre acoplada (Leung e Luk, 2003).

Como na comunicação “*wireless*” a antena é um dos elementos mais críticos, deve-se ter o cuidado de projetar-se previamente a antena para melhor adaptá-la aos outros componentes. O projeto passa desde o estudo do material dielétrico a ser sintetizado até a etapa de simulação numérica.

2.1.4 Análise dos modos possíveis em uma DRA cilíndrica

Mongia e Bhartia (1994), em seu artigo, confrontaram as diversas informações até aquele momento publicadas, e propuseram uniformizar a nomenclatura dos modos usados para caracterizar as DRAs. Assim forneceram um conjunto de equações simples para o projeto de ressoadores dielétricos com expressões bastante precisas para calcular os campos dentro deste ressoadores. Com esse conjunto de equações podiam prever a frequência ressonante e o fator de qualidade Q para vários modos de antenas ressoadoras dielétricas de várias formas. Como trabalho complementar discutiram diferentes esquemas de excitação de antenas ressoadoras dielétricas. Com relação à uniformização dos modos possíveis de uma DRA eles se basearam nos trabalhos de Snitzer (Snitzer, 1961), Kobayashi e Tanaka (Kobayashi e Tanaka, 1980).

De acordo com Kobayashi e Tanaka (1980) os modos de um ressoador dielétrico cilíndrico isolado podem ser divididos em três tipos distintos: TE (transversal elétrico na

direção z), TM (transversal magnético na direção z) e os modos híbridos (azimutalmente dependentes). Os modos híbridos podem ser subdivididos em dois grupos: HE e EH. São adicionadas as representações dos modos, TE, TM, HE e HM, denominados pela primeira vez por Snitzer (1961), subscritos que denotam as variações de campo internas na DR ao longo das direções z, radial e azimutal. Assim, os modos na DR, também podem ser classificados como: $TE_{0mp+\delta}$, $TM_{0mp+\delta}$, $HE_{nmp+\delta}$ e $EH_{nmp+\delta}$. O primeiro índice indica a variação ao longo da direção azimutal ($\cos n\phi$ ou $\sin n\phi$), o índice m (1, 2, 3,...) está relacionado com a variação na direção radial e o índice p+ δ (p=0, 1, 2, 3, ...) diz respeito à variação dos campos ao longo da direção z. Muitas outras representações foram criadas, umas porque sugeriram inconsistências quando se referiam a ressoadores dielétricos em ambientes metálicos fechados, contudo a representação acima é bem consistente com a idéia de um ressoador dielétrico isolado que são de interesse para aplicações de antenas.

As funções para quais foram feitas a uniformização dos possíveis modos em uma DRA cilíndrica foram obtidas partindo-se do princípio de que a superfície da DRA é assumida como sendo um condutor magnético perfeito (do inglês PMC). Assim as funções de onda dos modos transversal elétrico (TE) e transversal magnético (TM) na direção z, para tal cavidade podem ser postuladas como (Kobayashi e Tanaka, 1980; Long, Mcallister *et al.*, 1983):

$$\psi_{TE_{npm}} = J_n \left(\frac{X_{np}}{a} \rho \right) \begin{cases} \sin(n\phi) \\ \cos(n\phi) \end{cases} \sin \left[\frac{(2m+1)\pi z}{2d} \right] \quad (2.1.4)$$

$$\psi_{TM_{npm}} = J_n \left(\frac{X'_{np}}{a} \rho \right) \begin{cases} \sin(n\phi) \\ \cos(n\phi) \end{cases} \cos \left[\frac{(2m+1)\pi z}{2d} \right], \quad (2.1.5)$$

onde J_n é a função de Bessel do primeiro tipo, com:

$$J_n(X_{np}) = 0, J'_n(X'_{np}) = 0, n = 1, 2, 3, \dots, p = 1, 2, 3, \dots, m = 0, 1, 2, 3, \dots, \quad (2.1.6)$$

A equação de separação $k_\rho^2 = k_z^2 = k^2 = \omega^2 \mu \epsilon$ leva a uma expressão para a frequência ressonante do modo npm .

$$f_{npm} = \frac{1}{2\pi a \sqrt{\mu\epsilon}} \sqrt{\left\{ \begin{matrix} X_{np}^2 \\ X_{np}'^2 \end{matrix} \right\} + \left[\frac{\pi a}{2d} (2m+1) \right]^2}. \quad (2.1.7)$$

Um modo de grande aplicação pratica é o modo dominante, no qual se tem a menor frequência ressonante, e isto acontece para $n=1, p=1, m=0$.

$$f_{TM_{110}} = \frac{1}{2\pi a \sqrt{\mu\epsilon}} \sqrt{X_{11}'^2 + \left(\frac{\pi a}{2d} \right)^2} \quad (2.1.8)$$

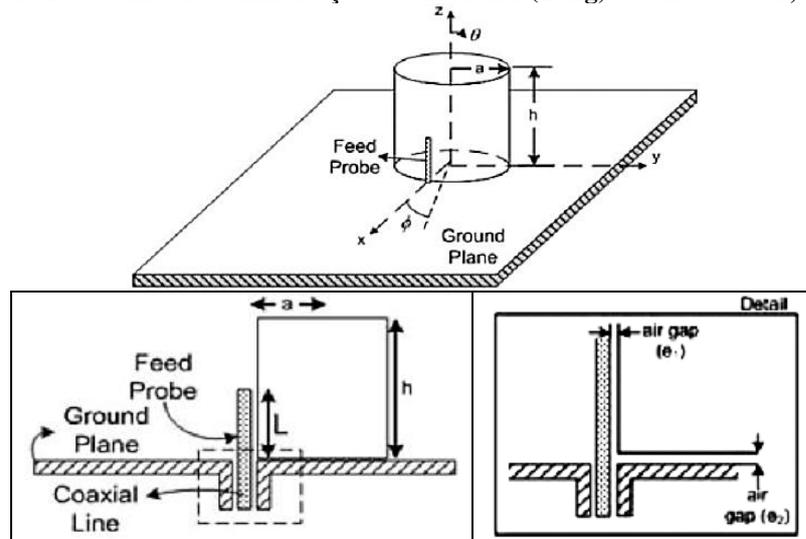
onde $X_{11}' = 1,841$.

Os campos do modo TM_{110} dentro da DRA cilíndrica são usados para encontrar as expressões de campos distantes que, como se sabe, nesta região os campos elétricos são proporcionais aos seus respectivos potenciais vetores. O ponto de partida é encontrar as correntes magnéticas equivalentes por meio da função de onda do modo fundamental, ou seja,

$$\psi_{TM_{110}} = \psi = J_1 \left(\frac{X_{11}' \rho}{a} \right) \cos n\phi \cos \frac{z\pi}{2d} \quad (2.1.9)$$

O termo $\cos \phi$ é escolhido porque a posição da alimentação está em $\phi = 0$, caso contrário o termo $\sin \phi$ poderá ser usado se a sonda estiver posicionada em $\phi = \pi/2$. Detalhes da geometria podem ser vistos na Figura 1 na página a seguir.

Figura 1 - Geometria e alimentação de uma DRA (Long, Mcallister et al., 1983)



Fonte: Long, Macallister *et al.* (1983).

Portanto, resolvendo a equação de onda, livre de fontes, para E_z , com as condições de contorno de uma parede magnética perfeita para DRA e uma parede elétrica perfeita para o plano de terra, e usando as Equações de Maxwell, os campos elétricos e magnéticos dentro da DRA para o modo $HE_{11\delta}$, que se reduz ao modo $TM_{11\delta}$, podem ser obtidos como seguem (Drossos, Wu *et al.*, 1996):

$$E_z = AJ_1 \left(\frac{X'_{11}}{a} \rho \right) \cos \phi \cos \left(\frac{\pi z}{2d} \right) \quad (2.1.10)$$

$$E_\phi = A \frac{\pi/2d}{(X'_{11}/a)^2} \frac{1}{\rho} J_1 \left(\frac{X'_{11}}{a} \rho \right) \sin \phi \sin \left(\frac{\pi z}{2d} \right) \quad (2.1.11)$$

$$E_\rho = -A \frac{\pi/2d}{(X'_{11}/a)} J_1' \left(\frac{X'_{11}}{a} \rho \right) \cos \phi \sin \left(\frac{\pi z}{2d} \right) \quad (2.1.12)$$

$$H_\phi = -A \frac{j\omega\epsilon}{(X'_{11}/a)} J_1' \left(\frac{X'_{11}}{a} \rho \right) \cos \phi \cos \left(\frac{\pi z}{2d} \right) \quad (2.1.13)$$

$$H_\rho = -A \frac{j\omega\epsilon}{(X'_{11}/a)^2} \frac{1}{\rho} J_1\left(\frac{X'_{11}}{a}\rho\right) \sin\phi \cos\left(\frac{\pi z}{2d}\right), \quad (2.1.14)$$

onde A é uma constante e $X'_{11} = 1,841$.

O campo irradiado é polarizado de tal modo que ele é paralelo ao plano formado por uma linha radial que parte do centro da base do cilindro ao ponto de alimentação e uma linha perpendicular ao plano de terra, desde que a alimentação seja localizada em $\phi = 0, \rho = a, z = 0$, como mostrado na Figura 1. Existem dois padrões de radiação de interesse em que são mostradas as maiores características das propriedades de radiação de antenas. O primeiro, um gráfico que mostra E_θ versus θ para $\phi = 0$ e $\phi = 180^\circ$. Outro padrão é o gráfico que mostra E_ϕ versus θ para $\phi = 90^\circ, \phi = 270^\circ$.

Este método de atacar o problema teórico fornece soluções de primeira ordem para os padrões de radiação e frequências ressonantes. No entanto, para outras propriedades, como distribuição de campo próximo e impedância global que são mais sensíveis as distribuições de campo exatas, são necessários modelos mais complicados para resolver o problema (Kobayashi e Tanaka, 1980).

A permissividade muito elevada da DR permite o cálculo da frequência de ressonância com uma alta precisão utilizando expressões analíticas aproximadas. Quando o plano horizontal do ressoador dielétrico em $z=0$ é considerado como uma perfeita parede elétrica e todas as outras superfícies do cilindro da DRA são consideradas como perfeitas paredes magnéticas, como já discutidas acima, a frequência de ressonância do modo $HE_{11\delta}$ de uma DRA cilíndrica pode ser aproximada por (Drossos, Wu *et al.*, 1996):

$$f_{TM_{110}} = \frac{c}{2\pi a \sqrt{\epsilon}} \sqrt{(1,841)^2 + \left(\frac{\pi a}{2d}\right)^2} \quad (2.1.15)$$

No entanto, valores de permissividade muito pequenos dificulta a determinação da frequência de ressonância das DRAs por métodos analíticos e numéricos, devido à alta complexidade desses métodos. Portanto, um resultado de interesse é o cálculo dessa frequência por meio do número de onda normalizado $k_0 a$ para uma dada permissividade ϵ_r e uma razão de aspecto do ressoador (a/H), onde $k_0 = 2\pi f_0 / c$ é número de onda do espaço

livre, correspondente à frequência de ressonância do espaço livre e a velocidade da luz no espaço livre (Mongia e Bhartia, 1994).

Mongia e Bhartia (1994) determinaram, portanto, para antenas DRs com permissividade não muito alta, uma aproximação empírica para o número de onda normalizado em função da permissividade:

$$k_0 a \propto \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_r + X}}, \quad (2.1.16)$$

onde X é um valor muito pequeno da ordem de algumas unidades.

Com este resultado e a confrontação dos resultados experimentais com um modelo baseado no método dos momentos (Kishk, Glisson *et al.*, 1993), Mongia e Bhartia (1994) determinara que X era aproximadamente 2 e chegaram a obter uma fórmula empírica geral para a frequência de ressonância do modo $HE_{11\delta}$:

$$k_0 a = \frac{2\pi f_0 a}{c} = \frac{6,324}{\sqrt{\varepsilon_r + 2}} \cdot \left[0,27 + 0,36 \cdot \left(\frac{a}{2H} \right) + 0,02 \cdot \left(\frac{a}{2H} \right)^2 \right], \quad (2.1.17)$$

onde c é a velocidade da luz no espaço livre e a equação só é válida para a faixa $0,33 \leq a/H \leq 5$.

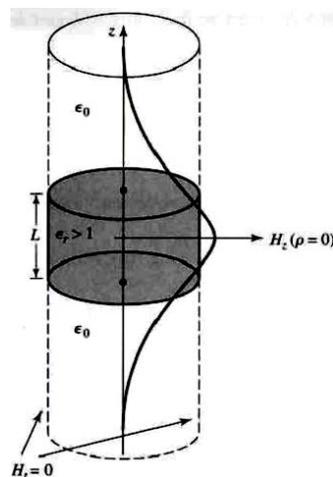
Com relação ao modo $TM_{11\delta}$, o método de parede magnética (MWM) dá um valor real de frequência de ressonância, se o valor de ε_r é muito alto ($\varepsilon_r \geq 100$) (Mongia e Bhartia, 1994). Para valores menores de ε_r , uma relação tipo a dada pela equação (2.1.16) pode ser obtida. Neste caso o valor de X é muito próximo de 2, comparando com os resultados numéricos da literatura (Tsuji, Shigesawa *et al.*, 1984). Este resultado leva a seguinte expressão para a frequência ressonante:

$$k_0 a = \frac{2\pi f_0 a}{c} = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_r + 2}} \cdot \left[\sqrt{(3,83)^2 + \left(\frac{\pi a}{2H} \right)^2} \right] \quad (2.1.18)$$

onde esta equação só é válida também para a faixa $0,33 \leq a/H \leq 5$.

Já uma análise aproximada para a frequência ressonante do modo $TE_{01\delta}$ de um ressonador cilíndrico dielétrico pode ser feita, segundo Pozar (Pozar, 1998) e Cohn (Cohn, 1968), levando-se em consideração o fato de que este modo, que é muito usado em situações práticas, é análogo ao modo TE_{011} de uma cavidade metálica circular. Esta análise envolve a suposição da condição de contorno de uma parede magnética em $\rho = a$ (Cohn, 1968). Esta suposição baseia-se no fato de que o coeficiente de reflexão de uma onda dentro de uma região de alta constante dielétrica incidindo em uma região preenchida por ar aproximar-se de 1. Detalhes das condições de contorno e distribuição de campo podem ser vistos na Figura 2.

Figura 2 - Distribuição de H_z versus z para $\rho = 0$ do 1º modo de um DR cilíndrico por meio da aproximação da condição de contorno de parede magnética (Pozar, 1998).



Fonte: Pozar (1998).

Segundo Balanis (1989), para o ressonador dielétrico funcionar como uma cavidade ressonante, a constante dielétrica do material deve ser grande (geralmente 30 ou maior). Assim a interface ar-dielétrico atua quase como um circuito aberto, o que provoca reflexões internas e resultando no confinamento da energia no material dielétrico, criando assim uma estrutura de ressonância. Detalhe da geometria de um DR cilíndrico pode ser visto na Figura 3 na página seguinte.

O coeficiente de reflexão de ondas planas na interface ar-dielétrico é igual a:

$$\Gamma = \frac{\eta_0 - \eta}{\eta_0 + \eta} = \frac{\sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0}} - \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon}}}{\sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0}} + \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon}}} = \frac{\sqrt{\frac{\epsilon}{\epsilon_0}} - 1}{\sqrt{\frac{\epsilon}{\epsilon_0}} + 1} = \frac{\sqrt{\epsilon_r} - 1}{\sqrt{\epsilon_r} + 1}, \quad (2.1.19)$$

onde, η_0 é a impedância do espaço livre, aproximadamente igual a 120π , e para $\epsilon_r \rightarrow \text{grande}$, $\Gamma \cong 1$.

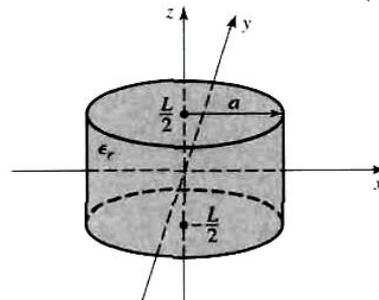
Baseado nas condições de contorno anteriores para o modo TE, $E_z = 0$ e H_z deve satisfazer a equação de onda:

$$(\nabla^2 + k^2)H_z = 0, \quad (2.1.20)$$

onde

$$k = \begin{cases} \sqrt{\epsilon_r} k_0 \Rightarrow |z| < L/2 \\ k_0 \Rightarrow |z| > L/2 \end{cases}. \quad (2.1.21)$$

Figura 3 - Geometria de um DR cilíndrico (Pozar, 1998).



Fonte: Pozar (1998).

Desde que $\partial/\partial\phi = 0$, os campos transversais são dados por:

$$E_\phi = \frac{j\omega\mu_0}{k_c^2} \frac{\partial H_z}{\partial \rho}, \quad (2.1.22)$$

$$H_\rho = -\frac{j\beta}{k_c^2} \frac{\partial H_z}{\partial \rho}, \quad (2.1.23)$$

onde $k_c^2 = k^2 - \beta^2$. Desde que H_z precisa ser finito em $\rho = 0$ e zero em $\rho = a$ (na parede magnética), temos:

$$H_z = H_0 J_0(k_c \rho) e^{\pm j\beta z}, \quad (2.1.24)$$

onde $k_c = X_{01}/a$ e $J_0(X_{01}) = 0$ ($X_{01} = 2,4049$). Então os campos transversais dados acima serão dados por:

$$E_\phi = \frac{j\omega\mu_0 H_0}{k_c} J_0'(k_c \rho) e^{\pm j\beta z}, \quad (2.1.25)$$

$$H_\rho = \mp \frac{j\beta H_0}{k_c} J_0'(k_c \rho) e^{\pm j\beta z}, \quad (2.1.26)$$

Agora na região dielétrica, $|z| < L/2$, a constante de propagação é real,

$$\beta = \sqrt{\varepsilon_r k_0^2 - k_c^2} = \sqrt{\varepsilon_r k_0^2 - \left(\frac{X_{01}}{a}\right)^2}, \quad (2.1.27)$$

E a impedância da onda pode ser definida como:

$$Z_d = \frac{E_\phi}{H_\rho} = \frac{\omega\mu_0}{\beta}. \quad (2.1.28)$$

Agora na região de ar, $|z| > L/2$, a constante de propagação será imaginária, por isso é conveniente escrevê-la da seguinte forma:

$$\alpha = \sqrt{k_c^2 - k_0^2} = \sqrt{\left(\frac{X_{01}}{a}\right)^2 - k_0^2}, \quad (2.1.29)$$

Assim pode-se definir uma impedância da onda para o ar como:

$$Z_a = \frac{j\omega\mu_0}{\alpha}, \quad (2.1.30)$$

que é vista como sendo imaginária.

Por simetria, as distribuições de campo H_z e E_ϕ para os modos de mais baixa ordem poderão ser funções pares no entorno de $z=0$. Assim os campos transversais para o modo TE_{018} podem ser escritos para $|z| < L/2$ como:

$$E_\phi = AJ'_0(k_c\rho)\cos\beta z, \quad (2.1.31)$$

$$H_\rho = -\frac{jA}{Z_d} J'_0(k_c\rho)\sin\beta z, \quad (2.1.32)$$

E para $|z| > L/2$, podemos escrever como:

$$E_\phi = BJ'_0(k_c\rho)e^{-\alpha|z|}, \quad (2.1.33)$$

$$H_\rho = \pm \frac{B}{Z_a} J'_0(k_c\rho)e^{-\alpha|z|}, \quad (2.1.34)$$

onde A e B são coeficientes de amplitude não conhecidos. Na equação imediatamente acima, o sinal \pm é usado para $z > L/2$ ou $z < -L/2$, respectivamente.

Campos tangencialmente correspondentes em $z = L/2$ (ou $z = -L/2$) levam as duas seguintes equações:

$$A \cos \frac{\beta L}{2} = B e^{-\alpha L/2}, \quad (2.1.35)$$

$$-\frac{jA}{Z_d} \operatorname{sen} \frac{\beta L}{2} = \frac{B}{Z_a} e^{-\alpha L/2}, \quad (2.1.36)$$

que pode ser reduzida a uma simples equação transcendental:

$$-jZ_a \operatorname{sen} \frac{\beta L}{2} = Z_d \cos \frac{\beta L}{2}, \quad (2.1.37)$$

onde substituindo as relações para Z_a e Z_d permite-se escrevê-la como:

$$\tan \frac{\beta L}{2} = \frac{\alpha}{\beta}, \quad (2.1.38)$$

onde β e α já foram previamente determinados de modo que a equação acima pode ser resolvida numericamente para k_0 , que determina a frequência ressonante.

Desde que se deseja determinar a frequência de ressonância no dielétrico, a constante de propagação deve ser real, então:

$$\beta = \sqrt{\varepsilon_r k_0^2 - k_c^2} = \sqrt{\varepsilon_r k_0^2 - \left(\frac{X_{01}}{a}\right)^2} \geq 0, \quad (2.1.39)$$

$$\varepsilon_r k_0^2 - \left(\frac{X_{01}}{a}\right)^2 \geq 0, \quad (2.1.40)$$

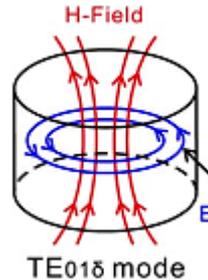
$$k_0^2 \geq \frac{1}{\varepsilon_r} \left(\frac{X_{01}}{a}\right)^2, \quad (2.1.41)$$

$$k_0 \geq \frac{X_{01}}{\sqrt{\varepsilon_r} a}, \quad (2.1.42)$$

$$f_{TE_{01\delta}} = \frac{ck_0}{2\pi} \geq \frac{c(2,4049)}{2\pi\sqrt{\varepsilon_r} a}, \quad (2.1.43)$$

A Figura 4 a seguir mostra a configuração do modo TE_{018} excitado em um ressonador cilíndrico dielétrico.

Figura 4 - Característica do modo TE_{018} (Longfang, Abbott *et al.*, 2012).



Fonte: Longfang, Abbott *et al.* (2012).

Segundo Pozar (1998), esta solução é relativamente grosseira, uma vez que ela ignora as franjas de campo nas extremidades do ressonador e tem uma precisão da ordem de 10%. Todavia serve para ilustrar o comportamento básico dos ressonadores dielétricos. No entanto soluções numéricas mais precisas foram implementadas e podem ser vistas na revisão feita por Mongia e Bhartia (1994). Entretanto, de acordo com Mongia e Bhartia (1994), resultados mais precisos para a frequência de ressonância do modo TE_{018} para valores discretos e válidos para quaisquer valores de permissividade maiores que 25 têm sido dados por De Smedt (De Smedt, 1984). Com esses resultados a equação seguinte, que também só é válida para o faixa $0,33 \leq a/H \leq 5$, foi obtida.

$$k_0 a = \frac{2,327}{\sqrt{\epsilon_r + 1}} \cdot \left[1 + 0,2123 \cdot \left(\frac{a}{H} \right) - 0,00898 \cdot \left(\frac{a}{H} \right)^2 \right] \quad (2.1.44)$$

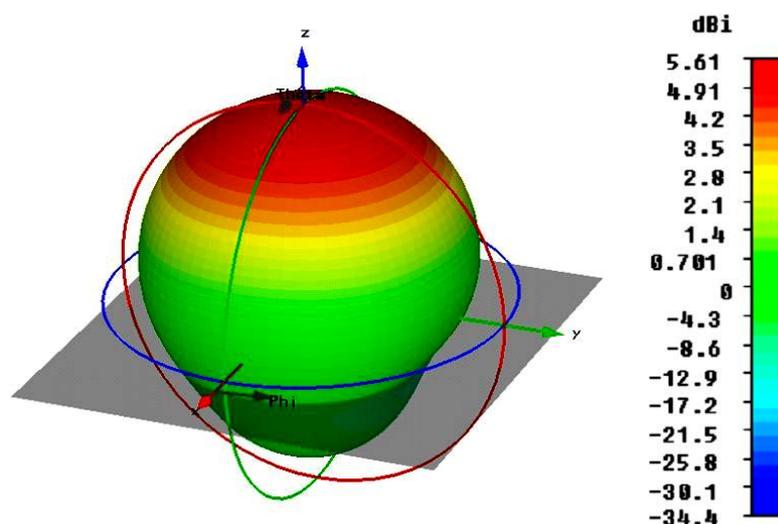
2.2 PARÂMETROS DE ANTENAS

A descrição a seguir foi retirada do livro: *Antenna Theory*, cujo autor (Balanis, 1997) trata detalhadamente de vários aspectos teóricos dos tipos, propriedades e parâmetros das antenas. Aqui, no entanto, a discussão estará restrita apenas a esmiuçar os parâmetros essenciais ao estudo das antenas.

2.2.1 Padrão de Radiação

Em geral os diagramas de radiação de uma antena são representados na região de campo distante como função das coordenadas direcionais. As propriedades de radiação incluem: Densidade de fluxo de potência ou potência total irradiada; Intensidade de radiação; Intensidade de campo; Diretividade ou polarização. Um gráfico que mostra a variação espacial do campo elétrico ou magnético ao longo de um raio constante é denominado de diagrama de campo (em amplitude). Um exemplo de um diagrama de radiação de uma DRA cilíndrica que segue a geometria proposta na Figura 1 pode ser observado na Figura 5 abaixo.

Figura 5 - Padrão de radiação de uma DRA cilíndrica (Huitema e Monediere, 2012)



Fonte: Huitema e Monediere (2012).

Padrões de radiação isotrópicos, direcional e omnidirecionais

Uma antena é considerada um radiador isotrópico quando, por hipótese, ela não tem perdas e tem igual padrão de radiação em todas as direções. Na prática não existem antenas isotrópicas, mas modelos aproximados. Ela será considerada direcional quando tiver a propriedade de irradiar ou receber ondas eletromagnéticas mais eficientemente em algumas direções que em outras. A denominação de antena direcional é comumente aplicada para antenas cuja máxima diretividade é significativamente maior que a de um dipolo de meia-onda (~ 2 dB). Por outro lado, um padrão de radiação omnidirecional é definido como aquele

que tem essencialmente um padrão de radiação isotrópico em dado plano, por exemplo, $[f(\varphi), \theta = \pi/2]$ e um padrão direcional em qualquer plano ortogonal $[g(\theta), \varphi = \text{const.}]$.

2.2.2 Regiões de campo

Região de campo próximo reativa

É definida como aquela porção de campo próximo imediatamente envolvendo a antena no qual os campos reativos predominam. Para a maioria das antenas outro limite desta região diz-se existe comumente a uma distância $R < 0,62\sqrt{D^3/\lambda}$, a partir da superfície da antena, onde λ é o comprimento de onda e D é a maior dimensão da antena.

Região de campo próximo radiante (Fresnel)

É definida como aquela porção do campo de uma antena entre a região de campo próximo reativa e a região de campo distante em que predominam os campos de radiação e no qual a distribuição angular de campo depende da distância dada a partir da antena. Fazendo uma analogia com a terminologia da óptica, se uma antena tem foco infinito, sua região de campo próximo é muitas vezes denominada de região de Fresnel. Todavia se a antena, em uma dada frequência de ressonância, tiver sua dimensão máxima não tão grande (ou muito menor) comparada ao comprimento de onda do espaço livre, então esta região poderá não existir. O limite superior desta região com base em um erro de fase máximo de $\pi/8$ é dado por $R < 2D^2/\lambda$, já o limite inferior é regido pela equação $R \geq 0,62\sqrt{D^3/\lambda}$.

Região de campo distante radiante (Fraunhofer)

É definida como aquela porção do campo de uma antena onde a distribuição angular de campo é essencialmente independente da distância dada a partir da antena. Fazendo, novamente uma analogia com a terminologia da óptica, se uma antena tem foco infinito, sua região de campo distante é muitas vezes denominada de região de Fraunhofer. A não dependência com distâncias radiais deve-se ao fato de que os campos medidos nesta região serem essencialmente transversais. Qualquer análise feita a uma distância que vai desde $R = 2D^2/\lambda$ até o infinito, diz-se está sendo feita dentro da região Fraunhofer.

2.2.3 Potência total irradiada por uma antena (P_{rad})

A potência irradiada por uma antena pode ser escrita a partir do “vetor de poynting”, por:

$$P_{rad} = \oiint_S \vec{W}_{rad} \cdot d\vec{s} = \frac{1}{2} \oiint_S \text{Re}(\vec{E} \times \vec{H}^*) \cdot d\vec{s}, \quad (2.2.1)$$

onde $\vec{W}_{rad} = \frac{1}{2} \text{Re}[\vec{E} \times \vec{H}^*]$ é o “vetor de poynting” médio em que \vec{E} e \vec{H} são os campos vetoriais complexos elétrico e magnético, respectivamente. Desde que o “vetor de poynting” é de certa forma um densidade de potência, a potência total irradiada por uma antena será a integral do “vetor de poynting” em toda uma superfície esférica de raio R.

2.2.4 Intensidade da radiação (U)

A intensidade da radiação (U) em uma dada direção é definida como a potência irradiada a partir de uma antena por unidade de ângulo sólido. A intensidade de radiação é um parâmetro de campo distante obtido pela simples expressão a seguir:

$$U = r^2 W_{rad} \quad (2.2.2)$$

Assim, a potência total irradiada (P_{rad}) pode ser dada pela integral da intensidade de radiação sobre um inteiro ângulo sólido, ou seja, 4π . Logo:

$$P_{rad} = \oiint_{\Omega} U d\Omega = \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} U(\theta, \varphi) \sin\theta d\theta d\varphi \quad (2.2.3)$$

Onde U é a intensidade de radiação que depende da densidade de radiação e $d\Omega$ é o elemento de ângulo sólido que é dado por $\sin\theta d\theta d\varphi$.

2.2.5 Diretividade (D)

A *diretividade* (D) de uma antena é definida como a razão entre a sua *intensidade de radiação* (U) em uma dada direção e a *intensidade de radiação média* (U_0) sobre todas as direções. Assim, podemos escrever:

$$D = \frac{U}{U_0} = \frac{4\pi U(\theta, \varphi)}{P_{rad}} \quad (2.2.4)$$

Se a direção não for especificada, isso implica que a direção é a de *máxima intensidade de radiação* (U_{max}) ou *máxima diretividade* (D_0), dada por:

$$D_0 = \frac{U_{max}}{U_0} = \frac{4\pi U_{max}}{P_{rad}} \quad (2.2.5)$$

onde a diretividade é uma grandeza adimensional, $U_0 = \frac{P_{rad}}{4\pi}$ é a intensidade de radiação de uma fonte isotrópica e U é a intensidade de radiação em uma direção específica qualquer. Como a unidade da potência total irradiada é dada em Watts, então a unidade de intensidade de radiação é (Watts/unidade de ângulo sólido= W/Ω). A diretividade é uma grandeza adimensional, mas pode ser medida em decibéis pela seguinte conversão:

$$D(dB) = 10 \log_{10} D \quad (2.2.6)$$

$$D_0(dB) = 10 \log_{10} D_0 \quad (2.2.7)$$

No caso de uma antena DRA cilíndrica em que o lóbulo principal encontra-se apenas no hemisfério superior, tendo como referência o plano de terra, e no qual podemos dizer que acima deste plano não existem lóbulos secundários ou que eles são desprezíveis, a intensidade de radiação pode ser avaliada qualitativamente por uma expressão do tipo $U = A_0 \cos \theta$, que nos dá uma máxima intensidade de radiação A_0 em $\theta \approx 0^\circ$. Com essa suposição pode-se determinar que a diretividade da antena poderá ser maior ou igual a 4 (em

torno de 6 dB). A análise do ganho de uma DRA é mais realista quando resolvida por meio de simulações numéricas como, por exemplo, usando o software HFSS da Ansoft.

2.2.6 Ganho (G)

Um parâmetro usual que também serve para medir a performance de uma antena é o ganho (G). Mesmo sendo um parâmetro muito relacionado com a diretividade, o ganho é na verdade uma medida que leva em conta a eficiência, assim como, as potencialidades direcionais das antenas. O ganho absoluto de uma antena em uma dada direção é definido como a razão da intensidade, em uma dada direção, em relação à intensidade de radiação que poderia ser obtida se a potência aceita pela antena fosse irradiada isotropicamente ($P_{in}/4\pi$).

Desta forma o ganho será dado por:

$$G = \frac{4\pi U(\theta, \varphi)}{P_{in}} \quad (2.2.8)$$

Já a razão entre o ganho de potência em uma dada direção em relação ao ganho ao de potência de uma antena de referência em sua direção de referência é denominado de ganho relativo. Em muitos casos a antena de referência é uma fonte isotrópica sem perdas.

Tanto o ganho como a diretividade de uma antena estão atrelados, portanto, ao produto das eficiências de radiação de condução e dielétrica, ou seja, $e_{cd} = e_c e_d$, que é dada por:

$$e_{cd} = \frac{P_{rad}}{P_{in}}, \quad (2.2.9)$$

assim podemos escrever:

$$G = e_{cd} \frac{4\pi U(\theta, \varphi)}{P_{rad}} = e_{cd} D \quad (2.2.10)$$

Portanto um ganho máximo está relacionado a uma máxima diretividade pela seguinte relação:

$$G_0 = e_{cd} D_0 \quad (2.2.11)$$

Todavia o ganho é dado, usualmente, em decibéis por:

$$G_0 (dB) = 10 \log_{10} [e_t D_0] \quad (2.2.12)$$

onde e_t é a eficiência de radiação de uma antena no modo de transmissão e D_0 é adimensional.

2.2.7 Eficiência total de uma antena (e_0)

As perdas em uma antena estão associadas às reflexões entre os terminais da antena para a linha de transmissão, causadas pelo descasamento entre elas, assim como, com a condução e a polarização na estrutura interna da própria antena. Desta forma a eficiência total pode ser dada por um valor médio, como:

$$e_0 = e_r e_c e_d \quad (2.2.13)$$

onde e_0 é a eficiência total, e_r é eficiência de reflexão, e_c é a eficiência de condução e e_d é a eficiência dielétrica, todas adimensionais. Todavia devido à dificuldade de se determinar as eficiências de condução e dielétrica, o produto de ambas é mais usual, $e_{cd} = e_c e_d = \frac{R_r}{R_L + R_r}$, e como a eficiência de reflexão está relacionada ao coeficiente de reflexão pela relação $e_r = 1 - |\Gamma|^2$, a equação anterior pode ser reescrita na seguinte forma:

$$e_0 = e_{cd} (1 - |\Gamma|^2) = \left[\frac{R_r}{R_L + R_r} \right] (1 - |\Gamma|^2) \quad (2.2.14)$$

onde e_{cd} é mais conhecida como eficiência de radiação da antena, que já foi usado para relacionar o ganho com a diretividade. Já o R_L está relacionado às perdas dielétricas e por condução, assim ele é denominada de resistência de perda condutor-dielétrico, enquanto R_r é

a conhecida resistência de radiação. Assim a eficiência pode também ser definida pela relação entre a potência entregue a resistência de radiação e a potência entregue ao sistema formado pela resistência de radiação e resistência de perda dielétrica.

2.2.8 Largura de banda (BW)

Para antenas de banda estreita a largura de banda é representada por um percentual dado pela diferença entre as frequências superior e inferior em relação à frequência central que é a frequência de ressonância. Assim o percentual de largura de banda indica a diferença de operação aceitável em relação à frequência central da banda. Esse percentual de largura de banda é determinado a partir da relação a seguir:

$$BW = \frac{\Delta f}{f_0} = \frac{1}{Q_u} \quad (2.2.15)$$

Onde f_0 é a frequência central da banda analisada e Δf é o tamanho da banda, dado geralmente em MHz ou GHz nas faixas de radiofrequência e micro-ondas, e a relação entre ambas multiplicada por 100 nos dá o percentual de largura de banda. Uma clara distinção entre variações no padrão e variações na impedância de entrada é enfatizada quando se define a largura de banda padrão e a largura de banda de impedância. No caso da equação acima não está sendo levado em conta o casamento de impedância nos terminais de entrada da antena, portanto não deve ser aplicada para qualquer situação. A largura de banda padrão associa-se a largura de feixe, nível de lóbulo lateral, ganho, polarização e direção de feixe, já a largura de banda de impedância está associada à impedância de entrada e eficiência de radiação. De acordo com Mongia e Bhartia (1994) a largura de banda de impedância de uma antena ressonante completamente casada a uma linha de transmissão em sua "frequência de ressonância", está relacionada ao fator-Q descarregado total (Q_u) do ressoador pela relação:

$$BW = \frac{S-1}{Q_u \sqrt{S}} \quad (2.2.16)$$

Assim a largura de banda de impedância é na verdade a largura de banda de frequência no qual o VSWR de entrada de uma antena é menor que um valor S especificado, ou seja, $VSWR < S$. No caso de uma antena DRA o fator-Q descarregado é aproximadamente

igual ao fator-Q de radiação, pois as perdas por condução e dielétrica são desprezíveis comparadas à potência irradiada. Por isso, como já discutido no item 2.1.3, o fator-Q de uma DRA, ou seja, Q_u está relacionado a um fator-Q externo (Q_{rad}) pelo fator de acoplamento k que é aproximadamente 1 para uma DRA bem casada, como segue:

$$Q_{rad} = \frac{Q_u}{k} \quad (2.2.17)$$

2.2.9 Fator-Q de qualidade de uma DRA ($Q_u \cong Q_{rad}$)

Van Blandel (Van Bladel, 1975) demonstrou que para ressoadores de permissividade muito elevada ($\epsilon_r \geq 100$) o fator-Q de radiação para o modo $HE_{11\delta}$ de uma DRA que irradia tipo um dipolo magnético é dado pela relação aproximada:

$$Q_{rad} \cong (\epsilon_r)^{1,5} \quad (2.2.18)$$

Mongia e Bhartia (1994), entretanto obtiveram, através do ajuste entre modelos numéricos e valores experimentais, expressões aproximadas para o fator-Q dos modos $HE_{11\delta}$ e $TE_{01\delta}$ ($\epsilon_r \geq 25$) que são também válidas para uma larga faixa de valores de permissividade. Neste ajuste eles chegaram a conclusão que o expoente da equação anterior para os modos $HE_{11\delta}$ e $TE_{01\delta}$ são, respectivamente, 1,30 e 1,27. Assim as equações para o fator-Q de radiação para estes dois modos é dada por:

$$Q_{rad(HE_{11\delta})} = 0,01007(\epsilon_r)^{1,3} \frac{a}{H} \left\{ 1 + 100e^{-2,05[0,5(a/H) - 0,0125(a/H)^2]} \right\} \quad (2.2.19)$$

$$Q_{rad(TE_{01\delta})} = 0,078192(\epsilon_r)^{1,27} \left[1 + \left(\frac{a}{H}\right)^{-1} - 21,57\left(\frac{a}{H}\right)^{-2} + 10,86\left(\frac{a}{H}\right)^{-3} - 1,98\left(\frac{a}{H}\right)^{-4} \right] \quad (2.2.20)$$

Para o modo $HE_{11\delta}$ a equação é válida somente na faixa de $0,4 \leq (a/H) \leq 6$. Já para o modo $TE_{01\delta}$ a equação é válida na faixa de $0,5 \leq (a/H) \leq 5$.

2.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA E DIELÉTRICA

2.3.1 Espectroscopia dielétrica em micro-ondas

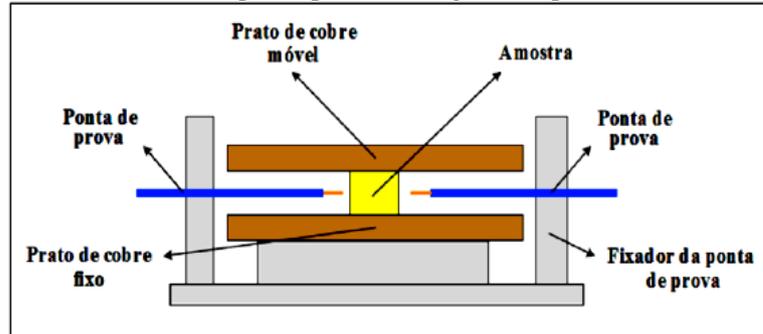
Técnicas para medir a permissividade complexa de materiais em frequências de micro-ondas foram exaustivamente revisadas (Courtney, 1970). De acordo com Courtney (1970), os métodos são geralmente subdivididos em:

- 1 – Métodos que dependem dos campos de onda estacionários dentro do dielétrico;
- 2 – Métodos que dependem de uma onda refletida pelo dielétrico;
- 3 – Métodos que dependem de uma onda transmitida;
- 4 – Métodos ressonantes.

A escolha do método (ou uma combinação deles) dependerá da frequência de ressonância, dos valores de ϵ_r e $\tan\delta$, da quantidade de material a ser avaliado, da precisão requerida, e se a técnica usada é para medidas de rotina para diagnósticos menos apurados ou pesquisa. Courtney (1970) utilizou o método ressonante, por várias razões específicas; O método um (1) só se aplicava a líquidos, o método dois (2) levava a erros consideráveis nas medidas de permissividade, enquanto o método três (3) requeria muito cuidado no preparo das amostras apesar de ser adequado para medir grandes valores de permissividade, a dificuldade estava em produzir amostras perfeitas que evitassem os pequenos espaços de ar (*gap's*). E os métodos ressonantes que usavam a técnica da cavidade perturbada, em geral são adequados apenas para medidas de constante dielétrica menor que 10, todavia é um método que requer amostras precisamente preparadas e depende muito dos parâmetros do ressoador. Os métodos nos quais Courtney (1970) considerou mais adequado que os outros métodos já detalhados, foram: método ressonante de Hakki – Coleman (Hakki e Coleman, 1960) e o método ressonante de Cohn – Kelly (Cohn e Kelly, 1966). Todavia ele optou por utilizar em seu trabalho o método de Hakki – Coleman (Hakki e Coleman, 1960). Este método utiliza uma amostra de formato cilíndrico posicionada entre duas placas de cobre. Usando os modos TE_{0np} , o efeito dos pequenos espaços de ar entre o dielétrico e as placas torna-se desprezível desde que os campos elétricos tendem a zero nestes locais. Kobayashi – Katoh (Kobayashi e Katoh, 1985) demonstraram que a medida da permissividade por meio da frequência de ressonância do modo TE_{011} não foi afetada pelos pequenos espaços de ar, visto que apenas para pequenos espaços de ar de ar maiores que $100\mu m(0,100mm)$ a permissividade decrescia, mas segundo ele, as amostras podem ser facilmente finalizadas de modo a ter seções retas com ondulações até inferiores à $100\mu m$. Em seu trabalho Courtney (1970) optou

por utilizar um “dielectrômetro radial”, uma vez que o mesmo oferece mais flexibilidade no tamanho da amostra a ser medida e na faixa de frequência utilizada. Essa geometria, que foi adaptada por Courtney (1970), é a mesma adotada neste trabalho para as medidas de permissividade e tangente de perda utilizando o método de Hakki – Coleman (Hakki e Coleman, 1960). Detalhes da configuração de medida podem ser vistos na Figura 6 a seguir.

Figura 6 – Geometria adaptada por Courtney (1970) para medidas dielétricas.



Fonte: Courtney (1970).

Tanto o método de Hakki e Coleman (1960) original como o adaptado por Courtney (1970) oferecem precisão e sensibilidade na medição. Apenas uma questão importante que deve ser levado em conta é a razão de aspecto ($2a/H$) das amostras cilíndricas submetidas às medidas. A razão entre o diâmetro e a altura da peça deve ser mantida na proporção de 2:1 com a intenção de obter-se uma maior separação dos modos excitados, de tal maneira que os modos adjacentes ao modo TE_{011} não o perturbe. Se a relação entre o raio e a altura é bem próxima de 1, deixa de existir a competição entre os modos $TE_{01\delta}$, $TM_{01\delta}$ e $HE_{11\delta}$ na DRA cilíndrica dielétrica, modos análogos aos modos TE_{011} , TM_{011} e HE_{111} de uma cavidade metálica circular. Esta condição favorece a predominância do modo $TE_{01\delta}$ como o dominante na estrutura ressonante. Entretanto, quando uma maior separação entre este modo e os outros dois é exigida, uma relação ($2a/H$) maior que dois poderá ser usada (Courtney, 1970). Para o cálculo da permissividade através do modo TE_{mnp} , Hakki e Coleman (1960) consideraram a amostra como tendo a permeabilidade igual a do vácuo. Essa condição de contorno é adequada para amostras cerâmicas dielétricas isotrópicas. Assim a equação característica para esta estrutura ressonante operando no modo TE_{mnp} , é dada por (Hakki e Coleman, 1960; Courtney, 1970; Kobayashi e Katoh, 1985):

$$\alpha \frac{J_0(\alpha)}{J_1(\alpha)} = -\beta \frac{K_0(\beta)}{K_1(\beta)}, \quad (2.3.1)$$

sendo

$$\alpha = \frac{\pi(2a)}{\lambda_0} \left[\varepsilon_r - \left(\frac{p\lambda_0}{2H} \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (2.3.2)$$

$$\beta = \frac{\pi(2a)}{\lambda_0} \left[\left(\frac{p\lambda_0}{2H} \right)^2 - 1 \right]^{1/2}, \quad (2.3.3)$$

em que J_0 e J_1 são as funções de Bessel de primeira espécie e ordens zero e um, e K_0 e K_1 são funções de Bessel de terceira espécie (denominadas de funções de Hankel modificadas) e ordens zero e um, respectivamente, e $p = 1, 2, 3, \dots$ corresponde ao número de variações de campo ao longo da direção axial da amostra cilíndrica ou ao múltiplo de meio-comprimentos de onda nesta direção, H representa a altura da DRA, $2a$ é o diâmetro e λ_0 é comprimento de onda do espaço livre. Combinando as equações de α e β para o modo TE_{011} , que são parâmetros que dependem da geometria, das propriedades dielétricas e do comprimento de onda ressonante dentro da DRA, encontra-se (Hakki e Coleman, 1960; Courtney, 1970; Kobayashi e Katoh, 1985):

$$\varepsilon_r = 1,0 + \left(\frac{c_0}{2\pi a f_{r1}} \right)^2 (\alpha_1^2 + \beta_1^2). \quad (2.3.4)$$

no qual α_1 e β_1 são as primeiras raízes da equação característica com $n = p = 1$ e f_{r1} é a frequência de ressonância dentro da DRA. Portanto, utilizando o arranjo experimental adaptado por Courtney (1970) devido a Hakki e Coleman (1960), mede-se a frequência do modo $TE_{01\delta}$ (análogo do modo TE_{011}) e conhecendo-se as dimensões da DRA pode-se determinar a parte real da permissividade dielétrica.

No caso da tangente de perda podemos determiná-la pela seguinte expressão (Hakki e Coleman, 1960).

$$\tan \delta = \frac{A}{Q_u} - BR_s, \quad (2.3.5)$$

onde

$$A = 1 + \frac{W}{\varepsilon_r}, \quad (2.3.6)$$

$$B = \left(\frac{p\lambda_0}{2H} \right)^3 \frac{1+W}{30\pi^2 \epsilon_r p}, \quad (2.3.7)$$

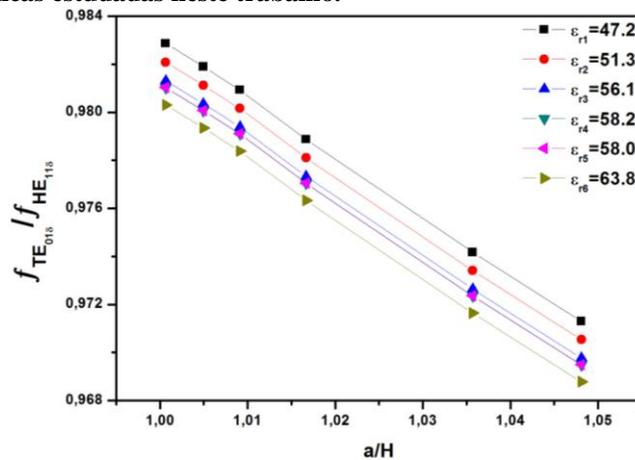
$$W = \frac{J_1^2(\alpha)}{K_1^2(\beta)} \left[\frac{K_0(\beta)K_1(\beta) - K_1^2(\beta)}{J_1^2(\alpha) - J_0(\alpha)J_1(\alpha)} \right], \quad (2.3.8)$$

$$R_s = \sqrt{\frac{\pi f_0 \mu}{\sigma}} = 0,825 \times 10^{-2} \sqrt{\frac{f_0 [\text{GHz}]}{\bar{\sigma}}} [\Omega], \quad \bar{\sigma} = \frac{\sigma}{\sigma_0}. \quad (2.3.9)$$

A função W é a razão entre a energia elétrica armazenada fora e dentro da DRA cilíndrica. Para $m=0$, $n=p=1$, W decresce monotonicamente e mais energia é concentrada dentro da DRA. Valores relacionados às características dos pratos condutores são R_s , chamada de resistência de superfície e σ , denominada de condutividade. O segundo termo da expressão para R_s foi calculado usando o padrão internacional de condutividade do cobre sobre tratamento térmico, $\sigma_0 = 5,8 \times 10^7 \text{ S/m}$, e permeabilidade para um metal não magnético, $\mu = \mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ H/m}$.

Como já discutido acima a condição $a/H \approx 1$ é aquela que favorece a predominância do modo $\text{TE}_{01\delta}$ como o dominante na estrutura ressonante. Assim com a intenção de verificar a importância desta análise foram produzidos, na Figura 7, para cada amostra com uma dada permissividade, gráficos da relação entre as frequências ressonantes dos modos $\text{TE}_{01\delta}$ e $\text{HE}_{11\delta}$ em função da razão a/H das amostras estudadas deste trabalho de tese.

Figura 7 – Razão das frequências ressonantes dos dois primeiros modos em função da razão de aspecto a/H das amostras cerâmicas estudadas neste trabalho.

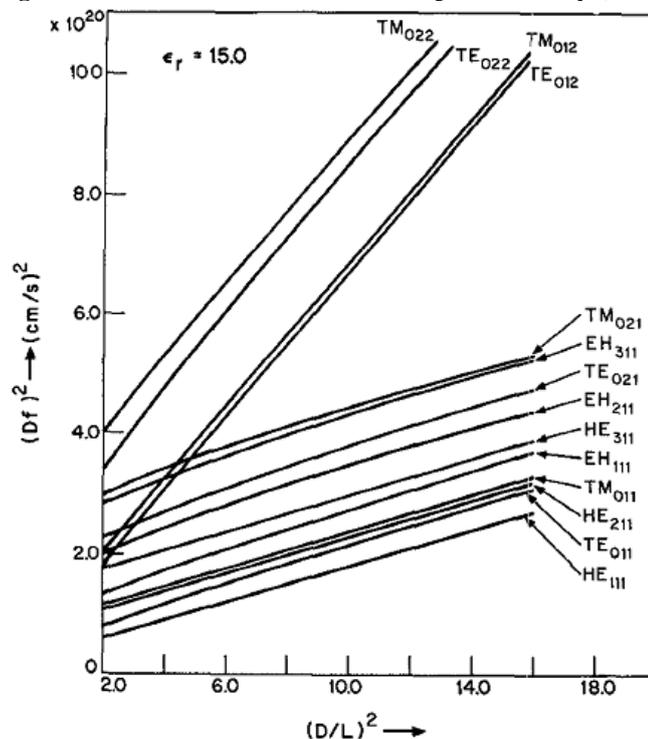


Fonte: Próprio autor.

As frequências ressonantes foram determinadas pelas equações para ambos os modos devidos a Mongia e Bhartia (1994). Podemos observar que as amostras apresentaram valores das razões a/H bem próximos de 1, o que levou a um limiar na relação das frequência ressonantes também bem próximas de 1, ou seja, uma condição que experimentalmente favorece a predominância do modo $TE_{01\delta}$ por responder menos as influências dos *gap's* de ar, tornando-se assim mais acentuado.

Também de acordo com Courtney (1970), se a amostra é isotrópica o modo TE_{011} é identificado como aquele que tem a segunda menor frequência ressonante, como ele indicou em sua conhecida carta de modos mostrada na Figura 8 abaixo.

Figura 8 – Carta de modos construída por Courtney (1970).

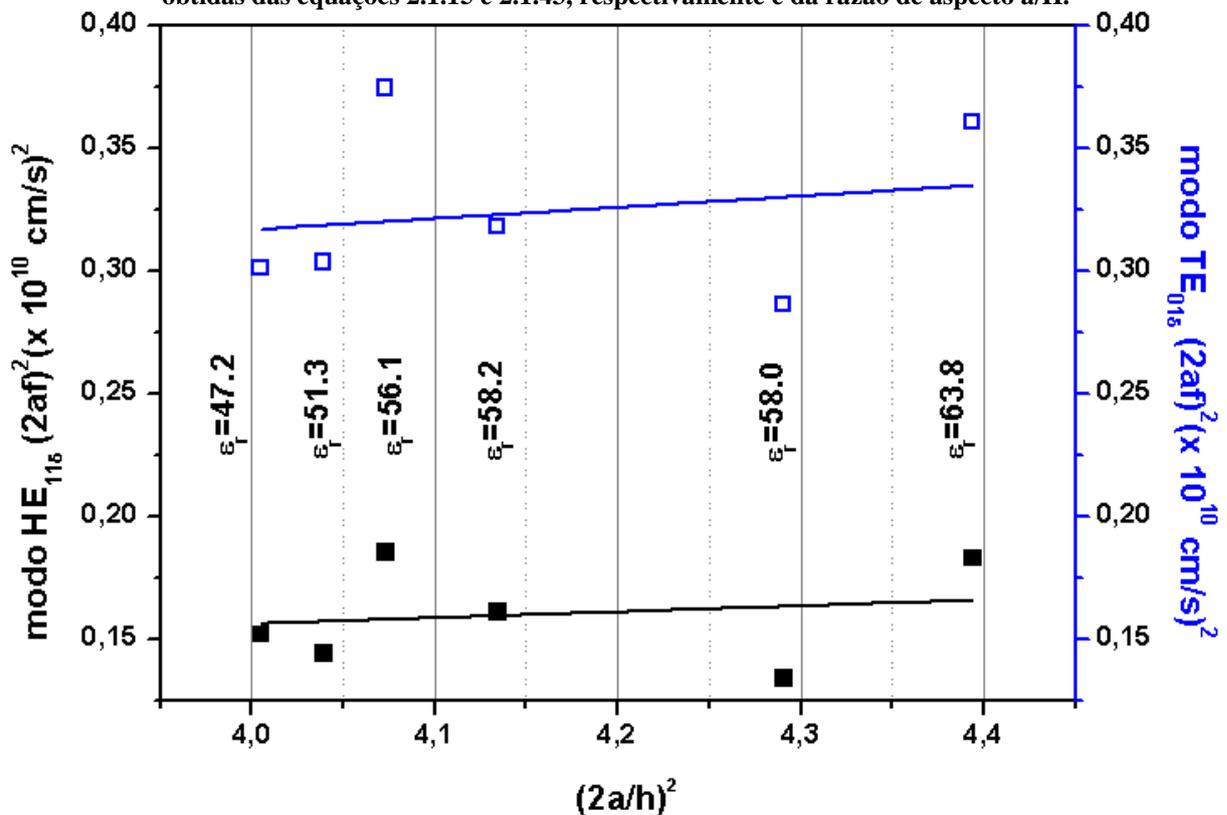


Fonte: Courtney (1970).

Um resultado equivalente ao observado na carta de modos de Courtney (1970) foi obtido para as seis amostras analisadas neste trabalho de tese através da frequência de ressonância do modo análogo $TE_{01\delta}$. Estes resultados podem ser vistos na Figura 9. Pode-se perceber nesta figura que os valores de permissividade são entre três e cinco vezes maiores que o valor de permissividade da amostra usada por Courtney (1970) na construção de sua carta de modos. Portanto os resultados do quadrado do produto do diâmetro (D) pela

frequência (f) de ressonância das amostras estão entre três e quatro vezes menores. Como para amostra usado por Courtney (1970), com permissividade relativa igual a 15, o valor de $(Df)^2 = (2af)^2$ é próximo de $1,25 \times 10^{20} \text{ (cm/s)}^2$ ($D/L = 2a/H \approx 2$), os valores abaixo são coerentes, pois encontram-se entre $0,30 \times 10^{20} \text{ (cm/s)}^2$ e $0,40 \times 10^{20} \text{ (cm/s)}^2$, ou seja, muito próximos do intervalo de 3 a 4 vezes menores que os resultados observados em sua carta de modos.

Figura 9 – Carta de modos construída a partir das frequências de ressonância dos modos HE_{116} e TE_{016} , obtidas das equações 2.1.15 e 2.1.43, respectivamente e da razão de aspecto a/H .



Fonte: Próprio autor.

No que diz respeito ao modo HE_{111} , Courtney (1970) encontrou um valor próximo de $0,80 \times 10^{20} \text{ (cm/s)}^2$ ($2a/H \approx 2$) para sua amostra com permissividade relativa igual a 15. Esse resultado, considerando novamente que as permissividades aqui apresentadas são de 3 a 4 vezes maiores, deve levar a resultados de 3 a 4 vezes menores, ou seja, valores que vão aproximadamente de $0,18 \times 10^{20} \text{ (cm/s)}^2$ a $0,26 \times 10^{20} \text{ (cm/s)}^2$. Todavia os resultados aqui encontrados, observados na Figura 9, variam entre $0,14 \times 10^{20} \text{ (cm/s)}^2$ e $0,19 \times 10^{20} \text{ (cm/s)}^2$, valores que são entre 4,5% a 6,5% menores, mas que não comprometem a identificação dos modos. Estes resultados mostram que os modos foram relativamente fáceis de ser distinguidos

nas medidas realizadas e concordam perfeitamente com a carta de modos construída por Courtney (1970), visto que o modo HE_{111} encontra-se na região de menor frequência ressonante e o modo TE_{011} encontra-se logo acima como aquele previsto como segunda menor frequência de ressonância.

Há, portanto diversas razões pela opção do método de Hakki e Coleman (1960). Além das já destacadas podemos citar a precisão na medida da frequência de ressonância em torno de 0,1% e a influência desprezível das perdas devida às placas de cobre (Hakki e Coleman, 1960). Esta conclusão foi também observada por Kobayashi e Katoh (1985) que resumem seus resultados com os valores de erros de 0,1% para permissividade, 1,5% para resistência de superfície, em torno de 3% para condutividade e valores de erros crescentes para tangentes de perda cada vez menores, ou seja, aproximadamente 1,2% para $\tan \delta = 10^{-4}$, em torno de 12% para $\tan \delta = 10^{-5}$ e uma maior resolução pelo fato de terem sido realizadas medidas de tangentes de perda da ordem de 10^{-6} .

2.3.2 O coeficiente de temperatura na frequência de ressonância (τ_f)

O coeficiente de temperatura na frequência de ressonância (τ_f) é o parâmetro que indica a estabilidade da frequência de ressonância de um ressoador na faixa de micro-ondas. O (τ_f) indica o quanto a frequência de ressonância varia com a mudança de temperatura. Os dispositivos eletrônicos com ressoadores de micro-ondas requerem valores de (τ_f) o mais próximo possível de zero. Circuitos de micro-ondas devem ter valores de (τ_f) menor ou igual a ± 10 ppm/ $^{\circ}$ C. A origem do (τ_f) é relacionada ao coeficiente de expansão linear (α_L) que afeta as dimensões do ressoador e sua constante dielétrica com a variação de temperatura (Reaney e Iddles, 2006; Sebastian, 2008). Esta relação pode ser expressa matematicamente por:

$$\tau_f = -\alpha_L - \frac{\tau_\epsilon}{2} \quad (2.3.10)$$

em que (τ_ϵ) é o coeficiente de temperatura da permissividade e (α_L) é o coeficiente de expansão linear do material dielétrico. O (τ_f) é medido experimentalmente pelo deslocamento do pico de frequência de ressonância quando a temperatura é variada de forma lenta. Para medir o (τ_f) é mantida a mesma configuração de medição do método apresentado por Courtney (1970). Todavia a temperatura do ressoador é controlada. Desta forma, a variação da frequência de ressonância é função da temperatura (Sebastian, 2008) da seguinte forma:

$$\tau_f = \frac{1}{f} \frac{\Delta f}{\Delta T} \quad (2.3.11)$$

2.3.3 Espectroscopia de impedância em radiofrequência

A espectroscopia de impedância em radiofrequência é uma técnica que facilita a caracterização dielétrica de materiais cerâmicos, pois devido à estreita dependência entre as medidas de impedância das amostras sob teste e as fases presentes na amostra com arranjos estruturais diversificados, pode-se discutir aspectos físicos (condutividade, polarização, etc.) com respeito a comportamentos relativos a grão e contorno de grão dos cristalitos formados em cada fase da amostra. O estudo de espectroscopia de impedância investiga tanto a condutividade iônica como a troca de oxigênio superficial intragrãos, uma vez que ela garante uma distinção clara entre a resistência de grão, de contorno de grão e a reação do eletrodo.

Nesta técnica usa-se o conceito de impedância da teoria de circuitos para elucidar a causa da resposta da amostra aos estímulos de tensão alternada em uma dada faixa de frequência, com ou sem variação de temperatura.

A notação mais usual para representar a relação entre estas impedâncias é feita por meio da análise vetorial. Nesta notação, as tensões e correntes são representadas no plano cartesiano de tal maneira que, a diferença de fase entre a tensão total (soma vetorial de todas as tensões) e a corrente máxima (em fase com a resistência) é representada por um ângulo ϕ . Os vetores componentes da tensão total, ou seja, as tensões no resistor, capacitor e indutor, giram a uma velocidade angular ω , no qual as projeções dos vetores de tensão fornecem a tensão instantânea equivalente a uma dada associação em instante específico t . Todavia a notação fasorial é bem mais elegante e fácil de assimilar, pois as impedâncias complexas tem comportamento semelhante às resistências quando associadas em série ou em paralelo, ou seja, somam-se as impedâncias associadas em série e somam-se seus inversos quando associadas em paralelo. Isto se deve ao fato da notação de Euler de números complexos em representar as relações trigonométricas por exponenciais complexas.

É de conhecimento geral que os comportamentos resistivos de muitos materiais dielétricos se dão em baixas frequências, por outro lado, o comportamento reativo (capacitivo ou indutivo) é característico do regime de altas frequências. Para tanto, é conveniente se trabalhar com impedância, visto que as medidas se estendem, de forma geral, na faixa de frequência de 0,1 Hz a 1 MHz, onde as ações conjuntas, em maior ou menor grau, destas

características estão presentes. Neste trabalho foi necessário, na maioria das situações, trabalhar até o limite de 10 MHz.

A técnica de espectroscopia de impedância consiste basicamente em se colocar a amostra a ser testada entre dois eletrodos, sob os quais se aplica uma tensão alternada senoidal, e registrar as medidas de impedância real e imaginária da impedância complexa em função da frequência. Assim, como a impedância está relacionada com a energia dissipada e armazenada em cada ciclo é possível atribuir em que grau uma amostra cerâmica é mais resistiva que reativa por meio do fator de perda dielétrica. A superfície irregular do eletrodo, devido à rugosidade da superfície ou a propriedades não uniformemente distribuídas, conduz a uma dispersão dos parâmetros. Muitas vezes, esse comportamento é aproximado com sucesso por uma relação empírica, conhecida como elemento de fase constante ou CPE (“*Constant phase element*”).

A resposta de impedância de um material em campo alternado (AC) pode ser modelada por várias células paralelas de circuito R-C (resistência R e capacitância C), onde cada célula representa a contribuição da resposta global de um fenômeno possivelmente presente.

A impedância (Z) associada com uma célula R-C é dada por:

$$Z = Z_R - jZ_X = \frac{R}{1 + jRC\omega} = \frac{R}{1 + (RC\omega)^2} - j \frac{R(RC\omega)}{1 + (RC\omega)^2} \quad (2.3.12)$$

Resultando na relação $Z_X^2 + (Z_R - R/2)^2 = (R/2)^2$, que é a equação de um círculo.

Semelhantemente, usando o módulo elétrico $M = j\omega C_o Z$, obtêm-se:

$$M = M_R + jM_X = \frac{RC_o\omega(RC\omega)}{1 + (RC\omega)^2} + j \frac{RC_o\omega}{1 + (RC\omega)^2} \quad (2.3.13)$$

que também leva a equação de um círculo $M_X^2 + (M_R - C_o/2C)^2 = (C_o/2C)^2$, onde C_o é capacitância da célula no vácuo (McDonald, 1987).

Os dados elétricos são apresentados rotineiramente sob formas que permitem a obtenção de informações úteis das amostras em estudo tais como a impedância complexa (Z_R

versus Z_x) ou espectros de perda (ε , M , Z versus a frequência). Estas estão inter-relacionadas pelas equações:

$$M = j\omega C_o Z \quad (2.3.14)$$

$$\varepsilon = \frac{I}{M} = \varepsilon_R + j \varepsilon_X \quad (2.3.15)$$

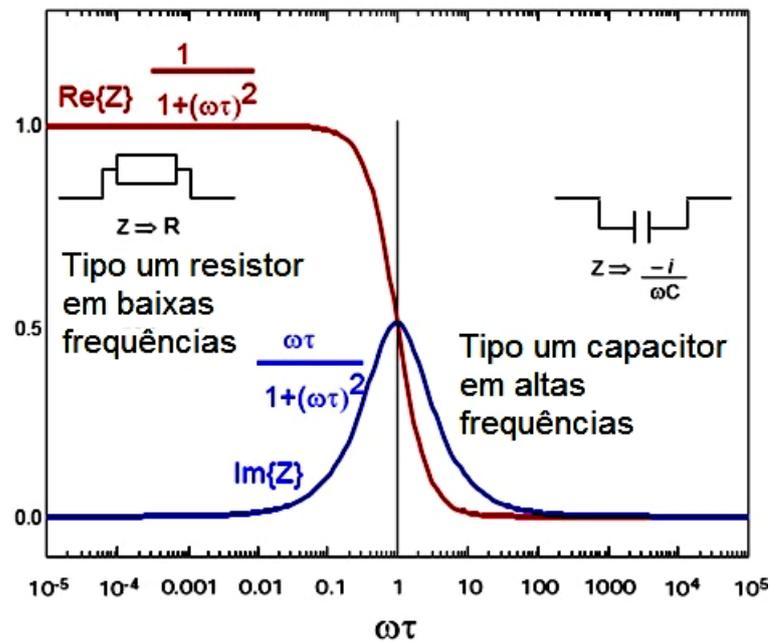
$$Y = \frac{I}{Z} = j\omega C_o \varepsilon \quad (2.3.16)$$

$$\sigma = Y_R \frac{t}{A} \quad (2.3.17)$$

onde t e A são espessura e área da amostra, respectivamente.

O gráfico que representa uma célula paralela associada ao modelo de camada pode ser representado por um circuito RC, com resistor e capacitor em paralelo, como mostrado na Figura 10 a seguir.

Figura 10 – Partes real e imaginária normalizadas da permissividade complexa em função da frequência normalizada.



Fonte: Próprio autor.

Jamnik e Maier (2001) avaliaram as implicações da capacitância química sobre o transporte de carga e massa em circuitos equivalentes generalizados, onde consideraram, entre outros, a causa do transporte de cargas elétricas, por exemplo, em materiais em estado sólido.

Segundo eles, é apenas o processo de dissipação de energia que faz aparecer sistematicamente os potenciais químicos e elétricos, ou seja, a dissipação de energia é independente da partição da força-eletromotriz total nas componentes química e elétrica (Jamnik e Maier, 2001). Por outro lado, afirmaram que o estoque de energia depende desta partição. Nesse estudo Jamnik e Maier (2001) consideraram uma capacitância química diretamente proporcional à distância entre dois contornos de grãos consecutivos e a capacitância eletrostática inversamente proporcional à mesma. Já a resistência parametriza o transporte de cargas de um grão para outro. Desta forma, o transporte de cargas no grão (“*bulk*”), depende destas três grandezas, de tal forma que consideraram haver o que denominaram de três “trilhos” alinhados no sentido da coordenada de transporte de cargas, ou seja, o eletrônico, o iônico e as correntes de deslocamento, onde o acoplamento é regido pelas relações de fluxo de potenciais nos capacitores químicos e pelas leis Kirchorff nos outros elementos. Assim a divergência do transporte de cargas é balanceada pelo armazenamento das mesmas nos capacitores químicos.

McDonald (1987) discute vários modelos que visam estudar o efeito da forma, tamanho e distribuição de grãos, como também distância intragrão, onde pretende avaliar tanto o comportamento isolado como o comportamento médio sobre a condutividade e outras características relacionadas às propriedades dielétricas dos materiais em solução ou estado sólido.

Baseado na discussão acima e considerando a construção da impedância complexa no plano de Argand – Gauss, que é conhecido como diagrama de “*Nyquist*”, pode-se avaliar, e é uma prática bem difundida em espectroscopia de impedância, os efeitos de grão e contorno de grão presentes nas amostras cerâmicas e bem conhecidas na literatura. No lugar da impedância, pode-se representar no plano complexo de Argand – Gauss a permissividade ou o módulo elétrico, no entanto, nos casos em que os efeitos de contorno de grão são dominantes, o espectro de impedância é o melhor ponto de partida, enquanto que para as misturas de fases com condutividade diferentes, o módulo é mais útil. Para alguns autores, o valor da representação por meio do módulo tem sido muitas vezes subestimado, e os pesquisadores são encorajados a usá-lo de forma mais ampla, especialmente onde há fases mistas (McDonald, 1987).

Schouler, Mesbahi e Vitter (1983) encontraram que os efeitos da densificação por meio da sinterização de eletrólito policristalino reduz a magnitude da resistência através do contorno de grão e simultaneamente decresce a área superficial associada à capacitância de interface. Em materiais policristalinos espera-se que a estrutura da rede e os processos de transporte sejam fortemente perturbados próximos a uma fronteira de grão (Schouler,

Mesbahi *et al.*, 1983; Mcdonald, 1987). Assim um material policristalino tem seus efeitos reduzidos em relação a um monocristal pelo simples fato de que a sua densidade é menor que a teórica e também devido à anisotropia dos grãos.

Bauerle (1969) encontrou que a presença de uma segunda fase em um material denso o efeito de contorno de grão leva a introdução de uma segunda constante de tempo no circuito equivalente. Declara que esta segunda impedância é ausente em materiais de pureza muito alta. A condutividade intragrão tem também a mesma energia de ativação de materiais monocristais, mas havendo ainda, no entanto, uma diferença relativamente pequena entre os valores de condutividade absoluta, muito provavelmente devido aos efeitos geométricos introduzidos pela anisotropia do material e orientação preferencial nas amostras prensadas (Mcdonald, 1987). A condutividade de contorno de grão tem uma maior energia de ativação, no entanto ela desaparece em altas temperaturas (Mcdonald, 1987). É possível então, por meio do espectro de impedância, diferenciar entre duas situações: a condutividade de grão com bloqueio de contorno de grão ou pobre condutividade de grão com contorno de grão altamente condutor.

Analisando o modelo de Maxwell-Wagner para algumas amostras específicas, Mcdonald (1987) argumenta que o efeito da porosidade do material pode ser visto no espectro de impedância, mas isto não implica que seja possível prevê a porosidade do material pelo espectro de impedância. É importante, portanto, escolher a representação correta para cada material.

Com relação à faixa de frequência e impedância no qual deve ser feita a análise por espectroscopia de impedância, de acordo com Mcdonalds (1987), a faixa de frequência escolhida depende da frequência de relaxação das fases presentes na amostra em estudo e também da microestrutura. As maiores frequências de relaxação são normalmente a frequência de relaxação de interior de grão, que são dadas por:

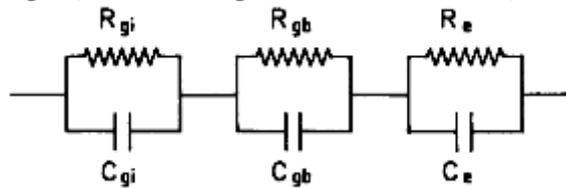
$$f_{gi} = \sigma_{gi} / (2\pi\epsilon_{gi}) \quad (2.3.18)$$

O f_{gi} corresponde ao pico do arco de impedância do interior de grão.

Gupta, Bechtold, *et al.* (1977) discutem que uma matriz de ZrO₂ com adição molar de 2% a 6% de Y₂O₃ mantém um estrutura tetragonal, resultando em tamanhos de grão em torno de 500 nm ou menos, este materiais são algumas vezes denominados de zircônia tetragonal policristalina - TZP (Gupta, Bechtold *et al.*, 1977; Mcdonald, 1987). Segundo

Bauerle (1969) para uma zircônia estabilizada com eletrodos de platina a polarização de interior de grão, contorno de grão e interface eletrodo – eletrólito pode ser resolvida por uma admitância plana. Ele apresentou um circuito equivalente para este arranjo que foi aplicado a muitos outros sistemas com elementos RC correspondendo a interior de grão (gi), contorno de grão (gb) e eletrodo (e), conectados em série. A Figura 11 mostra o circuito equivalente apresentado por Bauerle (1969).

Figura 11 – Circuito equivalente para um eletrólito cerâmico de acordo com a modelagem de impedância de grão, contorno de grão e eletrodo (Bauerle, 1969).



Fonte: Bauerle (1969).

McDonalds (1987) declara que uma migração do contorno de grão durante o processo de crescimento do grão leva partículas de fases secundárias ao interior do grão, onde a influência da condutividade iônica é menor, segundo ele, este efeito, de acordo com alguns modelos, descreve o efeito da inclusão de alta resistividade na resistividade da cerâmica. Ele também discute que, a influência do percentual molar de adição pode mudar o espectro de impedância, ou seja, segundo ele, quando o efeito de contorno de grão é dominante é porque existe na cerâmica uma fase de contorno de grão contínua, situação observada em amostras de zircônia com adição molar de 3% de Y_2O_3 , no entanto, para adição molar de Y_2O_3 de 6% o arco de contorno de grão passa a ser relativamente menor. Conclui que a zircônia foi otimizada para melhor conduzir, reduzindo a resistência de contorno de grão pela perda de continuidade. Esta perda de continuidade de que fala McDonalds (1987) é na verdade uma junção entre dois grãos vizinhos pela formação de fase líquida.

Informação indireta sobre a topologia das fases de contorno de grão podem ser obtidas a partir das quantidades dependentes da temperatura, quer dizer, resistência de grão e contorno de grão (ver Figura 11). Segundo McDonalds (1987), na região extrínseca dos condutores iônicos cristalinos, a condutividade é termicamente ativada e descrita por:

$$\sigma = (\sigma_0 / T) \exp(-\Delta H_m / kT) \quad (2.3.19)$$

onde ΔH_m é a entalpia de ativação por migração.

Assim uma análise complementar a formação dos arcos de impedância para efeito de grão e contorno de grão pode ser realizado por meio da reta obtida por regressão linear do gráfico do logaritmo da condutividade que é função do inverso da temperatura absoluta, conhecido como diagrama de Arrhenius. A contribuição desta análise alternativa vem do fato de que se as impedâncias complexas devidas a contribuição de grão e contorno de grão mudar, por exemplo, quando se compara matrizes com adições diferenciadas, as inclinações das retas obtidas no diagrama de Arrhenius também mudarão, entretanto, descontinuidade de contorno de grão podem levar a pequenas incoerências no resultados (McDonald, 1987).

Outra informação importante pode ser tirada do diagrama de Argand – Gauss, no qual um arco com depressão oriundo da superposição de dois arcos mal resolvidos é na verdade devido a uma combinação de fases presentes na amostra cerâmica, por exemplo, no caso de uma matriz de zircônia com adição molar de 6% de Y_2O_3 , onde uma fase é tetragonal e outra monoclinica (McDonald, 1987).

McDonalds (1987, *apud.* Ho, 1980) afirma que, C. Ho variando a densidade de amostras policristalinas de $Li_{4+y}Si_{1-y}Al_yO_4$ acima de cerca de 60% da densidade teórica, constatou que, em altas densidades, apenas um único arco circular foi visto no espectro de impedância, mas a densidades mais baixas, dois arcos se tornaram aparentes. A resistência associada ao arco de baixa frequência exibiu uma energia de ativação maior do que aquela associada com o arco de alta frequência, o que foi atribuído à impedância de interior de grão (intragrão).

A discussão de todos os modelos apresentados acima envolve o entendimento de que a resposta elétrica de condutores iônicos tem raramente uma característica de relaxação do tipo Debye (1929), que só ocorre no caso limite. Portanto deve ser incluída a dispersão que observada em muitas situações práticas. Portanto, com esse intuito, discute-se, a seguir, de forma mais detalhada,

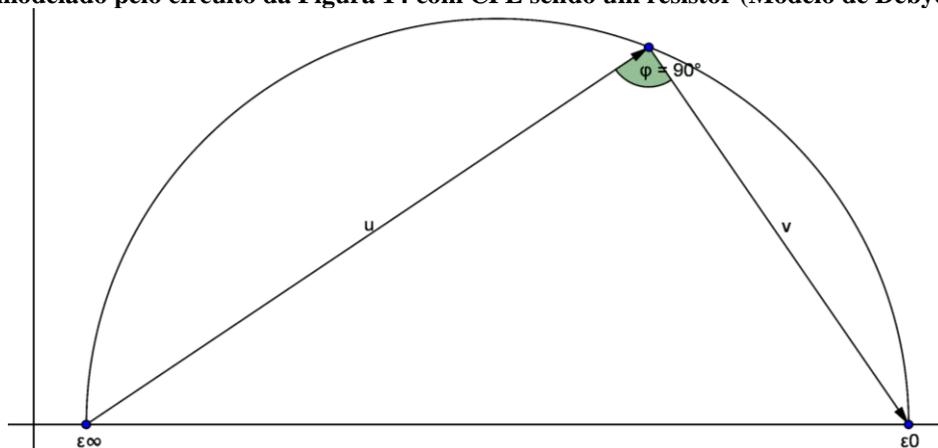
Modelos de Relaxação

De acordo com Cole e Cole (1941) um significativo número de líquidos e dielétricos comportam-se em concordância com a fórmula empírica.

$$\varepsilon^* - \varepsilon_\infty = (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) / \left[1 + (i\omega\tau_0)^{1-\alpha} \right] \quad (2.3.20)$$

onde ε^* , ε_∞ e ε_0 , são respectivamente, a constante dielétrica complexa, a constante dielétrica para frequência infinita (para altíssimas frequências) e a constante dielétrica estática (baixíssimas frequências). O valor ω é a frequência angular que equivale à frequência de oscilação da corrente multiplicada por 2π e τ_0 é o tempo de relaxação generalizado, ou seja, o tempo necessário para que os momentos dipolares retornem a uma distribuição aleatória após a remoção do campo elétrico aplicado. Devido à agitação randomizada do movimento Browniano, o tempo necessário é da ordem de $1/e$. O parâmetro α pode assumir valores entre 0 e 1, onde o valor zero nos leva ao modelo de relaxação devido a Debye (Debye, 1929), de modo que $\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty = \vec{u} + \vec{v}$, onde \vec{u} e \vec{v} são vetores no plano complexo das permissividades com $\vec{u} = \varepsilon^* - \varepsilon_\infty$ e $\vec{v} = i\omega\tau_0(\varepsilon^* - \varepsilon_\infty)$ (Cole e Cole, 1941). Um material que segue o modelo de relaxação de Debye apresenta o comportamento mostrado na Figura 12, tal que o ângulo formado pelos vetores \vec{u} e \vec{v} é sempre 90° .

Figura 12 – Gráfico no plano de Argand – Gauss da permissividade complexa em função da frequência, modelado pelo circuito da Figura 14 com CPE sendo um resistor (Modelo de Debye).



Fonte: Próprio autor.

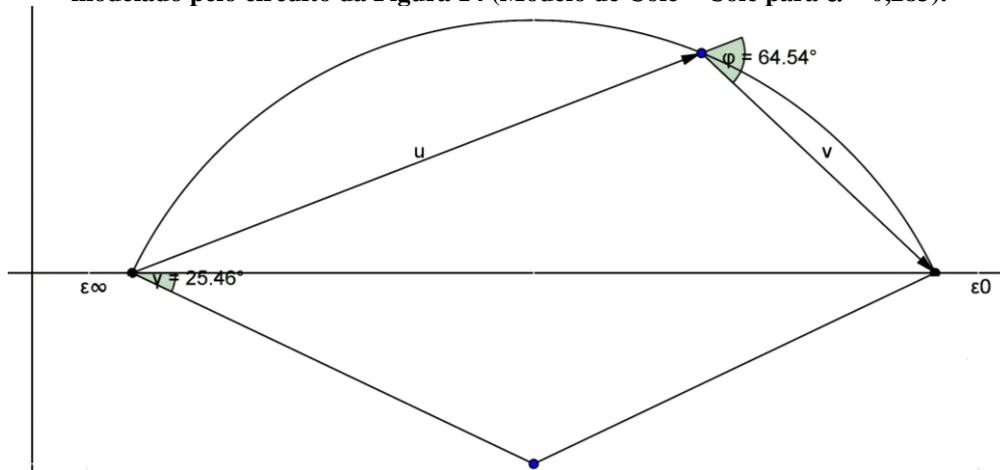
O modelo de relaxação de Cole e Cole (1941) é muitas vezes representado por um circuito elétrico de três elementos que tem um mecanismo de resposta para a dispersão equivalente a uma impedância complexa com um ângulo de fase que é independente da frequência. A base deste mecanismo é que a energia além de ser armazenada é dissipada, e a razão entre a energia média armazenada e dissipada por ciclo é independente da frequência. Entretanto, é bem conhecido que a constante dielétrica de líquidos e sólidos tem forte dependência da frequência de medida, onde a permissividade parte de um valor estático em baixas frequências, mas depois decresce para um valor limite em altas frequências. Entre estas

regiões existe uma região de transição no qual ocorre uma dispersão anômala da permissividade, a chamada “absorção de condutividade” (*absorption conductivity*). Debye (1929) atribui à diferença $\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$, em sua teoria, a uma polarização de dipolo, onde a orientação de dipolo de uma molécula em um campo de corrente alternada se opõe ao efeito da agitação térmica e a interação molecular, que Debye representou se baseando na ideia de um amortecimento viscoso, onde as moléculas são consideradas como esferas interagindo com um meio contínuo com uma viscosidade macroscópica.

Cole e Cole (1941) ressaltou que encontrou um grande número de evidências nos quais o modelo proposto por Debye (1929) não se aplica, pois não descreve corretamente a dependência da permissividade com a frequência. Na verdade o que ocorre é que a permissividade tem um perfil de dispersão mais alargado e menor intensidade associada à região de absorção quando construímos o gráfico das permissividades em função da frequência de medida.

Uma representação adequada, muito difundida, que nos leva a compreender melhor este comportamento, é usando o conhecido diagrama de Argand - Gauss, ou seja, o lugar geométrico dos pontos característicos de uma dada frequência relativa às medidas de permissividade complexa, no qual o gráfico da parte imaginária da permissividade é construído em função da parte real. Assim o gráfico que representa o modelo de relaxação de Cole e Cole (1941) no plano complexo é um arco de circunferência que começa e termina no eixo real, com valores ε_0 e ε_∞ , e tem centro abaixo deste eixo, de tal modo que, ângulo formado pelo eixo da permissividade real com cada uma das retas radiais que delimitam o arco circular, segue a relação $\alpha \pi/2$. Um caso particular a título de exemplo, para α igual a 0,283 é apresentado na Figura 13, onde o ângulo entre os vetores \vec{u} e \vec{v} dependem da relação $(1-\alpha)\pi/2$, que neste caso é igual a $64,54^\circ$, o que equivale, como previsto pelo modelo, a metade do ângulo central subtendido pelo arco circular.

Figura 13 - Gráfico no plano de Argand – Gauss da permissividade complexa em função da frequência, modelado pelo circuito da Figura 14 (Modelo de Cole – Cole para $\alpha = 0,283$).



Fonte: Próprio autor.

É muito comum uma representação dos modelos de relaxação para dielétricos por meio de malhas de circuitos que facilitam a explicação dos processos de condução e polarização, entre outros. No caso do modelo proposto por Debye (1929), ϵ_∞ é associado ao valor da capacitância que representa a polarização que se estabelece mesmo em altas frequências, enquanto $\epsilon_0 - \epsilon_\infty$ corresponde à polarização estabelecida apenas para baixas frequências do campo. Já o mecanismo que atua para impedir que esta polarização se estabeleça em frequências mais altas é representado pela resistência associada à $\tau_0 / (\epsilon_0 - \epsilon_\infty)$ (ver Figura 10 e Figura 14a).

Davidson e Cole (1950) ressaltam que as limitações do modelo de Debye (1929) de uma esfera molecular a se reorientar em um fluido viscoso são bem conhecidas. Argumentam que a consideração mais importante é o fato de a distribuição necessária dos tempos de relaxação se comporta de uma maneira completamente ao contrário do que seria de esperar como resultado de tal associação. Concluíram que uma análise mais detalhada da interação de grupos polares é necessária para ter em conta o processo de relaxamento satisfatoriamente. Esta conclusão baseou-se no fato de que, para a glicerina, o lugar geométrico dos pontos que representam a permissividade complexa no diagrama de Argand – Gauss é notavelmente o intermediário entre o semicírculo da teoria simples de Debye (1929) e os arcos encontrados para um grande número de materiais em muitos casos, sendo este comportamento descrito quantitativamente, de forma equivocada, sobre a maior parte da gama

de frequências por uma expressão tão simples. Assim, adicionaram ao termo $[1+(i\omega\tau_0)]$, inicialmente (Davidson e Cole, 1950), o fator exponencial $(1-\alpha)$, que posteriormente (Davidson e Cole, 1951) foi substituído por β , por representar um número maior de materiais, concluindo que a modificação do modelo de Debye (1929) proposta representa melhor o comportamento da permissividade em altas frequências, visto que o modelo de Debye original subestima estes valores. Assim a equação original de Debye (1929) com a modificação proposta por Davidson e Cole (1950) é da forma:

$$\varepsilon^* - \varepsilon_\infty = (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) / [1 + i\omega\tau_0]^\beta \quad (2.3.21)$$

Havilaki e Negami (1967) incluíram também um fator exponencial β ao modelo de relaxação de Debye (1929) modificado por Cole e Cole (1941), com o argumento de que, como parte do conjunto de cinco parâmetros da equação modificada de Debye (1929), o β tem uma função equivalente ao fator exponencial $(1-\alpha)$. Assim o modelo de relaxação de Debye modificado por Havilaki e Negami (1967) é representado pela equação a seguir (Havriliak e Negami, 1967):

$$\varepsilon^* - \varepsilon_\infty = (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) / [1 + (i\omega\tau_0)^{1-\alpha}]^\beta \quad (2.3.22)$$

Varios autores (Ravaine e Souquet, 1973; Sandifer e Buck, 1974; Mcdonald, 1987), sugeriram de forma independente, que os arcos de impedância rebaixados representados no plano complexo dos espectros de impedância seguem a equação a seguir:

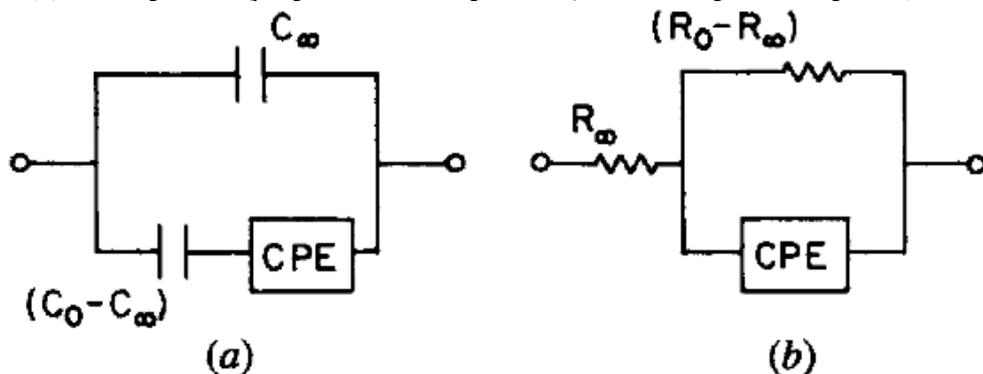
$$Z_Z = Z_{Z-ARC} = \frac{R_0}{1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (2.3.23)$$

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

$$Z_Z = R_\infty + \frac{R_0 - R_\infty}{1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (2.3.24)$$

A equação acima, de acordo com Macdonald (1987), representa exatamente o circuito da Figura 14b, com $\psi = \psi_Z$. Este é um análogo exato, a nível de impedância, do modelo de relaxação de Cole e Cole (1941) baseado na expressão da constante dielétrica complexa (Equação 2.3.18) que equivale ao circuito da Figura 14a. Embora as duas formas possam ser descritas em termos da mesma distribuição de tempos de relaxação formais, esta distribuição é aplicável a diferentes níveis de resposta para os dois casos e, portanto, descreve o comportamento de sistemas bastante diferentes (McDonald, 1987).

Figura 14 – Modelos de circuito para (a) uma representação por arcos de permissividade, ϵ -ARC no plano complexo e (b) uma representação por arcos de impedância, Z-ARC no plano complexo (McDonald, 1987)



Fonte: McDonald (1987).

2.3.2 Histerese elétrica

Na literatura consultada já foi demonstrado que uma estrutura rutilo expandida pode eventualmente levar a uma transição de fase ferroelétrica (Harrison, 2004; Hou, Shi *et al.*, 2012). Esta estrutura expandida, responsável pelos fenômenos ferroelétricos, é induzida por uma pressão hidrostática negativa que pode diminuir a repulsão de curto alcance na estrutura rutilo (Harrison, 2004).

Mani, Achary *et al.* (2008) relataram uma resposta ferroelétrica e tipo relaxor com uma alta permissividade relativa e temperatura de transição de cerca de 550 K, no composto à base de rutilo FeTiTaO_6 , que foi depois confirmada por Shi *et al.* (Shi, Y., Hou, Y.-D. *et al.*, 2010). Posteriormente, Mani, Achary *et al.* (2010) realizaram estudos em outros compostos a base de rutilo $\text{MM}'\text{O}_4$ e $\text{MTiM}'\text{O}_6$ ($M = \text{Fe, Cr, Ga}$, e $M' = \text{Ta, Nb e Sb}$) e mostraram que $\text{MTiM}'\text{O}_6$ contendo ferro ou cromo apresentam comportamento relaxor.

De acordo com Shi, Y., Hou, Y.-D. *et al.* (2010) é natural prevê que o efeito ferroelétrico em FeTiTaO_6 seja causado pela substituição do íon Ti^{4+} pelos íons Fe^{3+} e Ta^{4+} , em seu sítio na estrutura rutilo.

Assim, é importante utilizar a técnica de histerese elétrica, que é útil em caracterizar se uma amostra cerâmica é um dielétrico normal (ou paraelétrico) ou um material ferroelétrico. Os dielétricos normais (não ferroelétricos) se classificam de acordo com a polarização elétrica como: apolar, polar e dipolar. Dielétricos apolares tem apenas polarização eletrônica, ou seja, um deslocamento elástico da nuvem eletrônica (principalmente na camada de valência). Se o dielétrico for polar o material apresentará polarização eletrônica e iônica, em geral são compostos por moléculas com mais de um tipo de átomo sem momentos de dipolo permanentes. Dielétricos dipolares são aqueles que apresentam as três polarizações fundamentais (eletrônica, iônica e orientacional) quando submetidos a um estímulo elétrico. Materiais nos quais as moléculas possuem momento de dipolo permanente pertencem a esta classe (líquidos, gases e alguns sólidos), porem em estado sólido há uma temperatura crítica abaixo do qual os dipolos *congelam* e deixam de contribuir com a polarização orientacional.

Partindo do fato de os materiais cerâmicos não serem monocristais, mas amorfos, então deve ser levando em conta uma contribuição a mais para a polarizabilidade, isto porque eles não são não-codutores e portadores de carga (elétrons, buracos ou ambos) são geralmente injetados por meio dos contatos elétricos, contribuindo assim para a chamada polarizabilidade de carga espacial. Desta forma a polarizabilidade total é dada por:

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_i + \alpha_o + \alpha_d \quad (2.3.25)$$

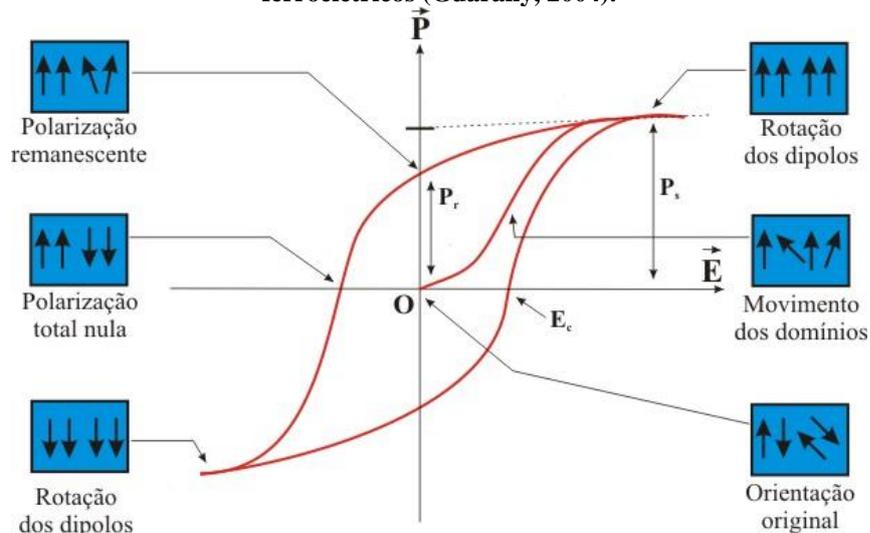
Os valores α_e , α_i , α_o e α_d são, respectivamente, as polarizabilidades eletrônica, iônica, orientacional e polarizabilidade de carga espacial.

Outro grupo de materiais denominados de materiais ferroelétricos apresenta polarização espontânea reversível em uma faixa específica de temperatura, dentro da qual uma temperatura crítica determina a transição de ordem-desordem ou através do deslocamento dos íons que formam a estrutura dos cristais ou cristalitos (transição displaciva). Tal ordenamento dos cristais ou cristalitos que exibem fenômenos ferroelétricos é do tipo não centrossimétrico. E a temperatura no qual ocorre a transição ferro – paraelétrica é denominada temperatura de Curie (T_C). Estes materiais, a depender das condições de síntese, podem exibir outras propriedades, tais como, piezoeletricidade, piroeletricidade e efeitos eletro – ópticos.

Exibem também polarização induzida, mas que tem um efeito muito menor que o da polarização espontânea, podendo ser ignorada na maioria dos casos práticos. Um material no estado ferroelétrico apresenta uma polarização intrínseca, cujo sentido é reversível pela aplicação de campo elétrico externo, e cujo módulo diminui com o aumento da temperatura. Assim, com o aumento da temperatura uma estrutura polar (ferroelétrica) passa, ao atingir a temperatura de Curie, para um estado apolar (paraelétrico).

Comportamentos ferroelétricos de materiais podem ser explicados por meio das medidas de histerese elétrica, pois grandezas características do ciclo de histerese, ou seja, polarização de saturação, polarização remanescente e campo elétrico coercivo, servem para explicar o comportamento ferroelétrico dos materiais através dos chamados domínios ferroelétricos, que nada mais são que regiões do material com mesma orientação de dipolo. Quando na ausência de campo elétrico externo o material estiver polarizado de tal maneira que todos os seus domínios ferroelétricos se orientem na mesma direção, dizemos que o material apresenta uma polarização de saturação, mas se aplicado um campo elétrico persistir uma polarização macroscópica mesmo depois de retirado o campo, então dizemos que o material apresenta uma polarização remanescente. Assim, o campo elétrico necessário para reorientar uma fração dos domínios ferroelétricos de tal modo que seja anulada a polarização macroscópica é conhecido como campo elétrico coercivo. Um exemplo típico de ciclo de histerese ferroelétrica é mostrado na Figura 15, a seguir.

Figura 15 - Curva de histerese típica para materiais ferroelétricos com orientação dos domínios ferroelétricos (Guarany, 2004).



Fonte: Guarany (2004).

Ferroelétricos normais apresentam uma transição de fase aguda, mas existem ferroelétricos que apresentam uma transição de fase difusa, nestas circunstâncias os materiais são denominados de ferroelétricos relaxores.

Ainda não há censo sobre a causa real deste comportamento no meio científico, no entanto, sabe-se que o comportamento relaxor é acarretado por dois tipos de distorção. Uma é a distorção de origem eletrostática, gerada por um desbalanço de cargas na rede do cristal (Takesue, Fujii *et al.*, 2002). Outra é a distorção mecânica que é uma consequência das diferenças entre os raios atômicos dos cátions (You e Zhang, 1997). Assim, a transição de fase difusa surge de uma quebra de simetria que produz dipolos permanentes e aleatórios que frustram o crescimento de domínios ferroelétricos.

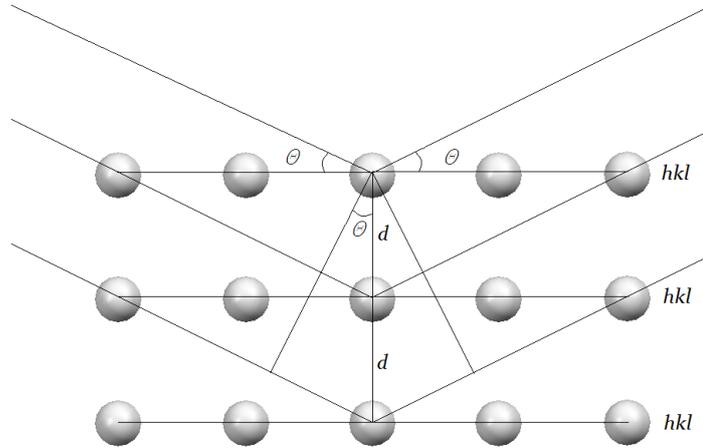
2.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A difração de raios-X em um material é o resultado da interferência de ondas que são difratadas por causa do arranjo regular dos cristalitos no material policristalino, isto implica que a detecção do feixe de difração de raios-X esta sujeita à periodicidade do arranjo cristalino das amostras analisadas. Este padrão é dependente da distância perpendicular entre dois planos reticulares adjacentes de um mesmo arranjo, ou seja, da distância interplanar d (Figura 16), pois são da mesma ordem do comprimento de onda do raio-X. Sir William Henry Bragg e seu filho Sir William Lawrence Bragg demonstraram que: Se a diferença de caminho ótico pelo feixe difratado por dois planos subsequentes for um número inteiro de comprimento de onda, haverá superposição construtiva, caso contrário não será observado um feixe de raio-X no detector, ou seja, se a diferença de fase determinada pela diferença de caminho for sempre um número inteiro de comprimentos de onda, então haverá interferência construtiva e as amplitudes se somarão, podendo assim ser facilmente identificadas no detector, caso contrário, para cada múltiplo de meio comprimento de onda, haverá interferência destrutiva e as amplitudes se subtraíram e isso corresponderá a uma baixíssima, ou nenhuma, detecção do feixe difratado. Havendo superposição construtiva, ela será dada pela relação conhecida como Lei de Bragg:

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (2.4.1)$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação utilizada, e n é um número inteiro.

Figura 16 - Difração de raios-X devido à diferença de caminho óptico de dois planos adjacentes.



Fonte: Próprio autor.

Como d_{hkl} é função do tamanho e forma da célula unitária, usam-se os parâmetros de rede da célula unitária para determiná-lo.

$$d_{hkl}^{*2} = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hka^* b^* \cos \gamma + 2hla^* c^* \cos \beta + 2klb^* c^* \cos \alpha \quad (2.4.2)$$

onde,

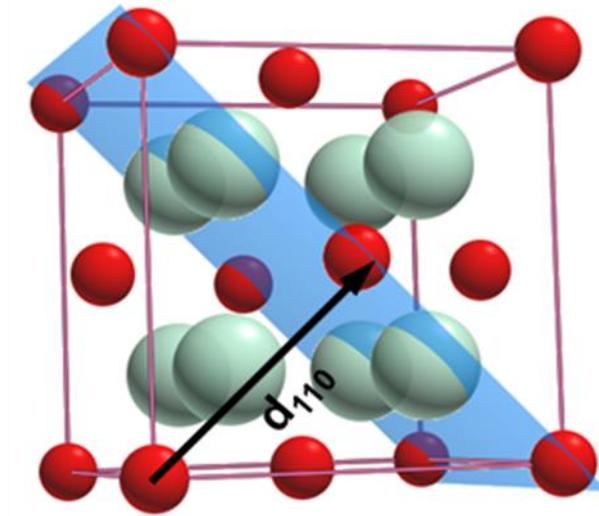
$$d_{hkl}^{*2} = \frac{1}{d^2} \quad (2.4.3)$$

$$a^* = \frac{bc \operatorname{sen} \alpha}{abc} \quad (2.4.4)$$

$$\cos \alpha^* = \frac{\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha}{\operatorname{sen} \beta \operatorname{sen} \gamma} \quad (2.4.5)$$

O vetor d_{hkl} é aquele que parte da origem da célula unitária e intercepta um plano cristalográfico hkl em um ângulo de 90° , conforme a Figura 17.

Figura 17 – Detalhe de uma célula unitária com a distância d_{hkl} e um plano cristalográfico específico (110).



Fonte: Próprio autor.

2.4.1 Método Rietveld

O método Rietveld surgiu como uma alternativa, permitindo realizar simultaneamente refinamento de cela unitária, refinamento de estrutura cristalina, análise de microestrutura, análise quantitativa de fases e determinação de orientação preferencial com dados de difração de policristais.

A maneira encontrada por Rietveld foi comparar os espectros reais de uma amostra com espectros teóricos simulados a partir de misturas hipotéticas das fases. Tal comparação é feita ponto a ponto e as diferenças encontradas em cada ponto são ajustadas pelo método dos mínimos quadrados. Através desse processo de minimização é possível obter a melhor concordância entre o padrão de difração teórico com o experimental.

Alguns parâmetros que variam durante o refinamento são:

- **Parâmetros estruturais:** posições atômicas, parâmetro da célula unitária, fatores de ocupação, fator de escala, parâmetros de vibração térmica (isotrópicos e anisotrópicos) e parâmetro térmico isotrópico geral. A intensidade (amplitude) da radiação espalhada por um cristal é determinada pelo arranjo dos átomos nos planos de difração. Esta intensidade é quantificada pelo fator de estrutura, dado pela equação a seguir.

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^m N_j f_j \exp\left[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)\right] \quad (2.4.6)$$

O fator de estrutura soma o resultado da radiação espalhada por todos os átomos na célula unitária para formar um pico de difração de um plano hkl de átomos, de tal maneira que a amplitude da radiação espalhada é determinada por f_j , fator de espalhamento que quantifica a eficiência relativa de dispersão em qualquer ângulo pelo grupo de elétrons em cada átomo e por N_j , fração de cada posição equivalente, que está ocupada por um j -ésimo átomo. O fator de espalhamento é originário de uma média de termos que descrevem a interação do raio-X com os elétrons entorno do átomo, ou seja:

$$|f|^2 = \left(f_0 \exp \left[\frac{-B \sin^2 \theta}{\lambda^2} \right] + \Delta f' \right)^2 + (\Delta f'')^2 \quad (2.4.7)$$

Portanto o número de elétrons entorno do átomo define quão fortemente ele irá espalhar o feixe de raio-X incidente.

- **Parâmetros instrumentais:** parâmetros da largura à meia altura (U, V, W), assimetria, orientação preferencial e coeficientes da radiação de fundo. Orientação preferencial advindo do processo de preparação das amostras criam erros sistemáticos nas intensidades dos picos de difração observados.

O perfil do pico de difração observado tem contribuição de vários fatores:

- Perfil do pico instrumental;
- Tamanho de cristalito;
- Microdeformação:
 - ✓ Distorções de redes não uniformes;
 - ✓ Falhas;
 - ✓ Deslocamentos;
 - ✓ Antifases de domínios de contorno;
 - ✓ Relaxação da superfície do grão
- Soluções sólidas não homogêneas;
- Fatores de temperatura.

Agora, com respeito ao método de Rietveld, os requisitos básicos para o refinamento são:

- Medidas precisas de intensidades dadas em intervalos 2θ ;
- Um modelo inicial próximo à estrutura real do cristal;

A análise do tamanho de cristalito L_c das amostras pode ser realizada, usando a equação de Scherrer (Scherrer, 1918):

$$L_c = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (2.4.8)$$

onde k , escolhido igual a 1, é o coeficiente de perfil para os pontos recíprocos da rede cristalina (*reciprocal lattice point – r.l.p.*), β é a largura total à meia altura (*full width at half maximum*, FWHM), e θ é o ângulo de Bragg. O parâmetro β foi corrigido usando-se a seguinte equação:

$$\beta = \sqrt{\beta_{\text{exp}}^2 - \beta_{\text{inst}}^2} \quad (2.4.9)$$

onde β_{exp} é a largura medida e β_{inst} é a largura devida ao instrumento (largura instrumental). Aqui os picos de difração são considerados como uma distribuição gaussiana. O parâmetro β_{inst} foi obtido usando a equação de (Caglioti, Paoletti *et al.*, 1958):

$$\beta_{\text{inst}} = \sqrt{U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W} \quad (2.4.10)$$

onde U , V e W podem ser obtidos a partir do Refinamento de Rietveld de uma amostra LaB_6 (SRM 660 – *National Institute of Standard Technology*).

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

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (Y_i^{\text{Obs}} - Y_i^{\text{Calc}})^2}{\sum_i w_i (Y_i^{\text{Obs}})^2}}, \quad (2.4.11)$$

onde Y_i^{Obs} e Y_i^{Calc} são as intensidades observada e calculada para cada ponto, respectivamente, e $w_i = 1/Y_i^{\text{Obs}}$ é a ponderação para cada ponto.

R_{wp} é na verdade o peso do residual, de modo que, pontos de dados de maior intensidade são mais importantes que pontos de dados de baixa intensidade.

Existe também um fator que de certa forma quantifica se um modelo é de fato o ideal para um dado padrão de difração observado, ou seja, um fator R que melhor se aproxima do fator R_{wp} . Este fator é conhecido por fator R esperado ou R_{exp} (Toby, 2006).

$$R_{exp} = \left[\frac{N - P}{\sum w_i (Y_i^{Obs})^2} \right]^{1/2} \quad (2.4.12)$$

Outro conceito estatístico relacionado ao refinamento de Rietveld é do “Chi – quadrado” (Toby, 2006). Ele é dado pela relação a seguir.

$$\chi^2 = \frac{\sum w_i (Y_i^{Calc} - Y_i^{Obs})^2}{N - P} = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2 \quad (2.4.13)$$

O parâmetro $\chi^2 (= G^2)$ é mais conhecido pela denominação de “*Goodness-of-fit*”, ou seja, parâmetro G (ou S_{GOF}) na literatura de monocristal, termo menos usado na difração de pó (Toby, 2006).

De acordo com Toby (2006), se um grande percentual das intensidades totais de um padrão de difração vem do “*background*”, então o perfil de aproximação do “*background*”, por si só, pode dá valores de χ^2 e R_{wp} menores, mesmo que o perfil não represente um modelo estrutural válido (Mccusker, Von Dreele *et al.*, 1999).

Toby (2006) declara que ao comparar refinamentos realizados com instrumentos ou condições diferentes, o conjunto de dados de alta qualidade pode proporcionar maiores valores de χ^2 e R_{wp} , muito embora o modelo que se aproxima dos dados seja de alta qualidade. Quando um refinamento converge com valores de χ^2 significativamente maior do que a unidade, então existem fatores experimentais que não estão sendo contabilizados pelo modelo, ou seja, significa que erros sistemáticos estão presentes (Toby, 2006).

Um fator também importante para acompanhar com mais detalhes o refinamento é o D_{DW} (J. Durbin e Watson, 1950). Este fator representa a estatística de Durban-Watson (J. Durbin e Watson, 1950), que mede se os erros entre pontos adjacentes estão correlacionados

ou são aleatórios. Quando os erros são correlacionados, os picos não estão sendo bem representados pelo perfil como a estatística poderia prever (Toby, 2006).

Portanto, pode-se dizer que, um bom refinamento pelo método de Rietveld, de um padrão de difração medido, depende de várias condições não diretamente relacionadas ao método. Uma boa preparação da amostra a ser medida, a eliminação de possíveis erros instrumentais, a análise com bom senso dos parâmetros de ajuste, com certeza, poderá garantir que o modelo estrutural escolhido realmente represente o procurado.

Com esta discussão, pretende-se sanar possíveis incertezas na análise dos padrões de difração das amostras aqui analisadas e encontrar, sem sombra de dúvidas, as fases que realmente estão presentes nas amostras cerâmicas analisadas.

2.5 MÉTODO DE ARQUIMEDES

O método de Arquimedes baseia-se no conhecido princípio de Arquimedes: “*Um fluido em equilíbrio age sobre um corpo nele imerso com uma força vertical de baixo para cima, denominada empuxo, aplicada no centro de gravidade do volume do fluido deslocado, equivalente à fração do volume do corpo que submergiu, cuja intensidade é igual ao peso do volume de fluido deslocado.*”

A partir do princípio de Arquimedes e considerando que a densidade de cada amostra é maior que o da água destilada, visto que o peso de cada uma delas é maior que o empuxo da água sobre cada uma individualmente, as amostras ficam sujeitas a uma força resultante vertical para baixo comumente denominada de peso aparente ($P_{aparente} = P_{amostra} - E$). Como, por definição, o empuxo é equivalente ao peso da água deslocada pela amostra cerâmica de igual volume, então, partindo da condição dada pela equação 2.5.1 a seguir,

$$\frac{E}{\rho_{H_2O}} = \frac{P_{amostra}}{\rho_{amostra}} = g \cdot V \quad (2.5.1)$$

encontramos:

$$V = \left(\frac{P_{amostra} - P_{aparente}}{g \cdot \rho_{H_2O}} \right) \quad (2.5.2)$$

,onde V é o volume de líquido deslocado que é igual a volume da amostra que submerge por completo.

É importante observar, no entanto, que no cálculo da densidade de uma amostra porosa, parte da água será deslocada para dentro dos poros em contato direto com a água por meio da superfície da amostra. Assim, se esta porosidade for contínua (poros interligados), a água se distribuirá por boa parte da amostra submersa, inviabilizando a determinação da densidade ponderada pelos poros ou a determinação da própria porosidade. Portanto o procedimento adequado para medida de densidade de amostra porosa é provocar, de forma intensional, a entrada de água nos poros. Isso é possível pela imersão da amostra em água destilada em um becker por um período de no mínimo 24 horas. Desta forma pode-se determinar o volume de líquido deslocado apenas pelo limite geométrico convexo da amostra, onde na equação 2.5.2 o peso da amostra é substituído pelo peso da amostra úmida ($P_{amostra_u}$), ou seja, com os poros preenchidos com água, o peso aparente úmido ($P_{aparente_u}$) é o peso aparente da amostra úmida que está sujeito a um empuxo (E) igual ao determinado pelo volume da amostra sem o preenchimento dos poros com água. Portanto, o volume determinado por este procedimento não inclui o volume de poros, pois não há mais um percentual do volume de água deslocado para os poros. Assim, para o caso de amostras porosas, a equação passa a ter a forma:

$$V = \left(\frac{P_{amostra_u} - P_{aparente_u}}{g \cdot \rho_{H_2O}} \right) \quad (2.5.3)$$

Se eliminarmos a aceleração da gravidade da equação 2.5.3, teremos, em função da massa úmida e da massa aparente úmida, a relação:

$$V = \left(\frac{m_u - m_{ap_u}}{\rho_{H_2O}} \right) \quad (2.5.4)$$

Como a densidade de uma amostra é dada pela relação entre a massa da amostra seca (m_s) dividida pelo volume da amostra, que é determinada pela equação 2.5.4 acima, então, encontramos:

$$\rho = \frac{m_s}{m_u - m_{ap_u}} \cdot \rho_{H_2O} \quad (2.5.5)$$

A precisão do método de Arquimedes é alcançada por meio do método da picnometria, onde um picnômetro é usado para determinação da massa úmida aparente. A precisão na determinação da densidade pela equação 2.5.5 também está sujeita a uma medida precisa de massa seca e massa úmida. Detalhes do procedimento da medida de densidade utilizando o método de Arquimedes para amostras porosas são apresentados no capítulo 3.6.

3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

A síntese da cerâmica TiFeNbO_6 (TFNO) foi realizada através do método de reação em estado sólido e seguindo as proporções estequiométricas dos reagentes em pó, Fe_2O_3 (Sigma-Aldrich, 99,0%), Nb_2O_5 (Sigma-Aldrich, 99,99%) e TiO_2 (Vetec, 99,75%). De acordo com a estequiometria, uma quantidade adequada da amostra, em gramas, foi medida em uma balança analítica de precisão (0,5 mg) e posteriormente misturada e homogeneizada por 7 horas em um moinho planetário de alta energia (Fritsch Pulverisette 5) dentro de placas de poliacetal com esferas de zircônia (ZrO_2). Após a moagem o material foi peneirado e dentro de cadinhos cerâmicos foram postos em fornos resistivos programáveis (JUNG – LF0914). Nos fornos foi realizado o processo de calcinação, iniciado à temperatura ambiente, e que a uma taxa (aquecimento/resfriamento) de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ atingiu uma temperatura superior a 1000°C , na qual permaneceu por 4 horas em ar, com um degrau intermediário a 200°C por 1h, a fim de eliminar umidade.

Inicialmente foi obtida, de acordo com a estequiometria, uma quantidade de quarenta gramas do material, equivalente a quatro amostras de dez gramas. Cada uma das quatro amostras passou pelo mesmo processo de síntese já discutido. Uma única diferença na síntese foi diversificar a temperatura de calcinação entre as quatro amostras. A partir da temperatura ambiente as amostras foram calcinadas respectivamente nas temperaturas de 1050°C , 1075°C , 1100°C e 1125°C , na qual permaneceram por 4 horas em ar, como já mencionado. As informações para obtenção de cada 10 gramas de material com diferentes temperaturas de calcinação e com estequiometria TiFeNbO_6 , estão apresentadas a seguir na Tabela 2.

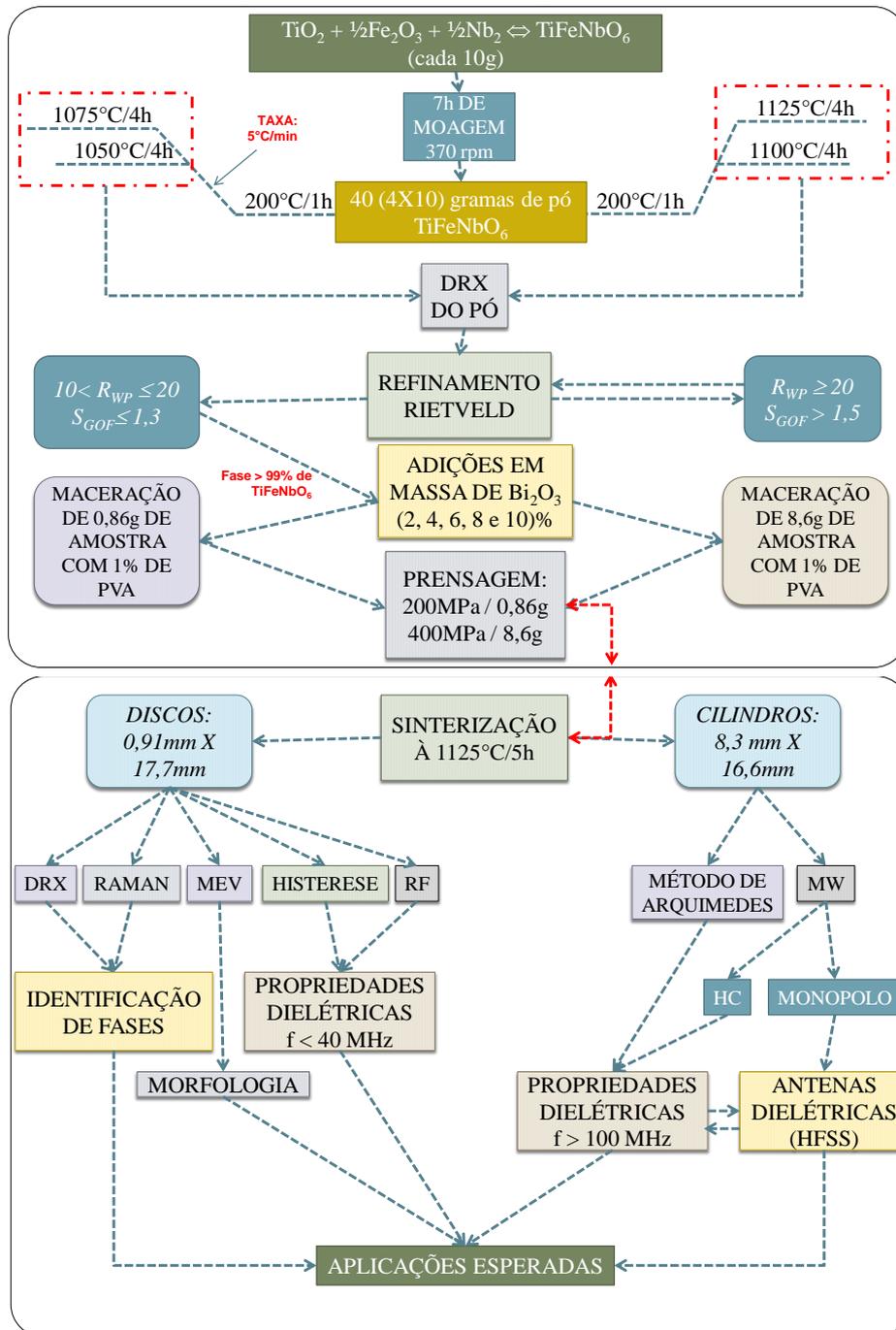
Tabela 2 - Velocidade e tempo de moagem, temperatura e tempo de calcinação e proporção dos reagentes determinados estequiometricamente.

Amostra Matriz	Massa (g)	Velocidade e tempo de moagem	Temperatura e tempo de calcinação	Proporção em massa dos reagentes a partir da estequiometria TiFeNbO_6
TFNO-1050	10	370rpm-7h	$1050^\circ\text{C} - 4\text{h}$	2,729g de TiO_2
TFNO-1075			$1075^\circ\text{C} - 4\text{h}$	2,729g de Fe_2O_3
TFNO-1100			$1100^\circ\text{C} - 4\text{h}$	
TFNO-1125			$1125^\circ\text{C} - 4\text{h}$	4,542g de Nb_2O_5

Fonte: Próprio autor.

Após a obtenção e confirmação da fase TiFeNbO_6 através da análise de difração de raios-X (DRX), que foi identificada nas temperaturas de calcinação igual ou superior a 1075°C , foram produzidas, além da matriz cerâmica (0% de Bi_2O_3), amostras de TiFeNbO_6 , calcinadas a 1075°C , posteriormente adicionadas de 2%, 4%, 6%, 8% e 10% de Bi_2O_3 , resultando em seis amostras de TiFeNbO_6 adicionadas de Bi_2O_3 com massa média de 0,8625 g (TFNO-00, TFNO-02, TFNO-04, TFNO-06, TFNO-08 e TFNO-10). As mesmas amostras foram homogeneizadas em um almofariz com o Aglutinante Álcool Polivinílico (PVA 1:10, cerca de 1% da massa da amostra). Essas amostras foram submetidas à prensagem uniaxial a 200 MPa dentro de um molde cilíndrico com uma média de 17,685 mm de diâmetro. Por fim, foi realizado um tratamento térmico de sinterização na temperatura de 1125°C por 5 horas em ar, com um degrau intermediário a 200°C por 1h, a fim de eliminar umidade, e ao serem retiradas do forno, foram lixadas de modo que ficaram com o formato de um disco com altura média de 0,9095 mm. Assim para avaliar o efeito das adições realizadas, como será discutido posteriormente, foram obtidas, nas mesmas condições de síntese mais duas séries de seis amostras com a adição de Bi_2O_3 variando de 0% a 10%, da maneira proposta acima. Tais amostras (18 no total) foram submetidas às análises estruturais, vibracionais, elétricas, dielétricas e de superfície, ou seja, difração de raios-X, espectroscopia Raman, histerese elétrica, espectroscopia dielétrica em micro-ondas, espectroscopia de impedância na região de radiofrequência e microscopia eletrônica de varredura (MEV). No estudo de espectroscopia de impedância as amostras foram pintadas, nas faces superior e inferior do disco, com tinta prata, deixando-as prontas para as medidas de impedância, assim como metalizadas para medidas de MEV. Já a série que foi utilizada para as medidas de difração de raios-X e espectroscopia Raman não tiveram suas faces polidas nem pintadas com prata, pois agentes externos poderiam influenciar nos resultados dessas técnicas de caracterização. Para análise por espectroscopia dielétrica e medidas de antena tipo monopolo na região de micro-ondas foram produzidas mais seis peças cilíndricas (TFNO-00, TFNO-02, TFNO-04, TFNO-06, TFNO-08 e TFNO-10) na proporção raio-altura próximas de 1:1 no qual os diâmetros variaram de 16,3 mm – 16,8 mm e as alturas variaram de 7,9 mm – 8,4 mm. Estes cilindros foram obtidos por meio das mesmas condições de síntese, diferindo apenas quanto a pressão média de 400 MPa que as amostras adicionadas de bismuto foram submetidas antes do processo de sinterização a 1125°C por 5 horas em ar. Os resultados de todas as técnicas de caracterização serão apresentados no capítulo de análise de resultados e um resumo dos procedimentos é apresentado na Figura 18, a seguir.

Figura 18 - Procedimentos experimentais.

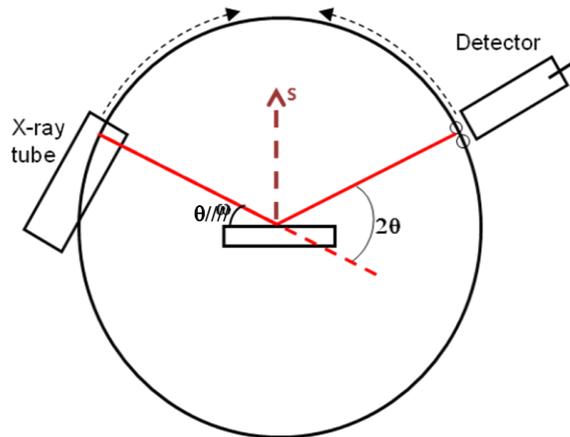


Fonte: Próprio autor.

3.2 DETALHES DA APLICAÇÃO DA DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

O perfil de difração de raios-X (DRX) das amostras em pó foi obtido à temperatura ambiente (cerca 294 K) usando um difratômetro da marca PANalytical B. V. modelo Xpert Pro MPD com geometria espelho monocromador e radiação de cobalto $\text{Co-K}\alpha$ com comprimento de onda ($1,78896 \text{ \AA}$); 2θ : $10^\circ - 90^\circ$; passo de tempo: 68,85 s; fenda: 1/4; composto de um gerador de raios-X, sistema de lentes, goniômetro vertical (ou $\theta:\theta$) e detector de raios-X. As amostras foram assentadas em placas de silício na forma de disco. Os padrões foram coletados com o equipamento operando em 40 kV e 40 mA (máx.) na geometria de Bragg-Brentano (Figura 19) com uma precisão de $0,5^\circ/\text{min}$ sobre uma faixa angular de $20^\circ - 80^\circ$ (2θ).

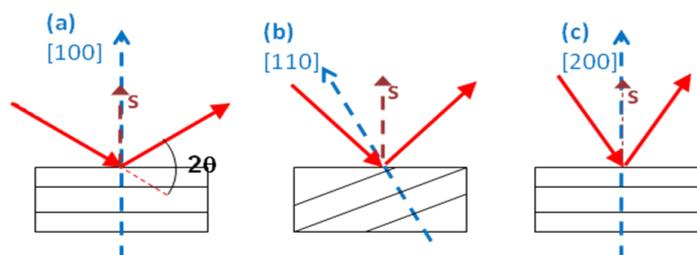
Figura 19 – Detalhe da geometria de Bragg-Brentano.



Fonte: Internet.

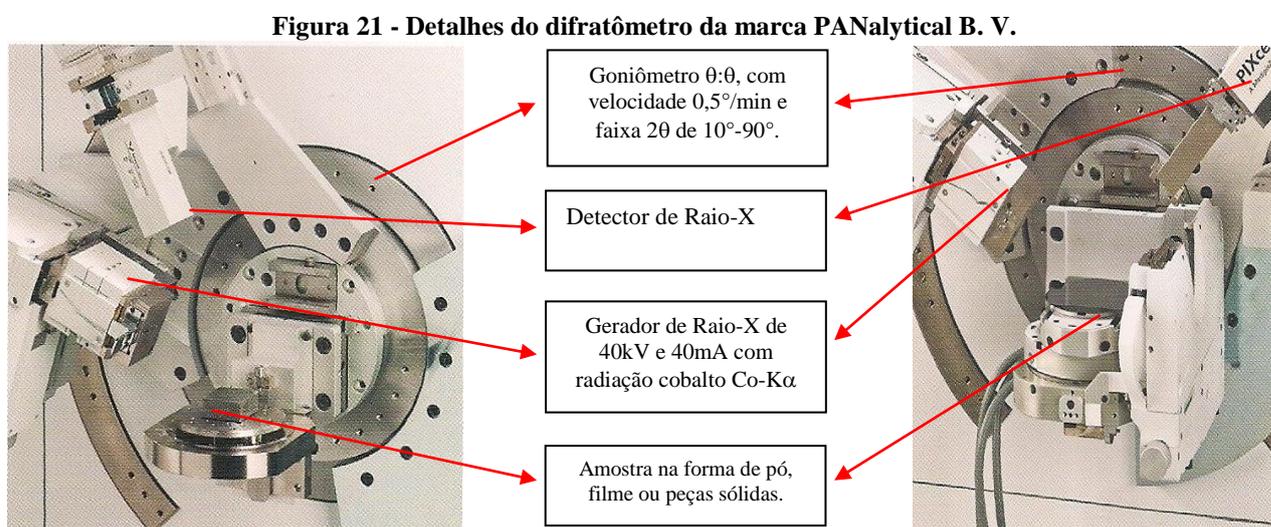
Uma amostra cristalina em um difratômetro com geometria Bragg-Brentano poderá produzir apenas uma família de picos de difração, no qual cada família corresponderá a um único ângulo de difração 2θ (Figura 20).

Figura 20 – Detalhe do comportamento do feixe difratado em relação à direção dos planos cristalográficos e do vetor difração s (perpendicular à amostra).



Fonte: Internet.

Detalhes de um equipamento da marca PANalytical é mostrado na Figura 21 a seguir.



Fonte: Próprio autor.

As fases foram identificadas com o uso do programa *X'Pert Highscore*, da PANalytical B.V., na faixa 2θ de 20° a 80°, com um passo de 0,013, na qual foram usadas as fichas cristalográficas disponíveis no banco de dados ICDD (*International Center for Diffraction Data*). A seguir, obteve-se por meio do portal da CAPES (acessado através do endereço www.portaldapesquisa.com.br), os arquivos de referência com informações estruturais, a princípio compatíveis com os das amostras. Foi então utilizado o programa DBWS Tools 2.3 para Windows customizado pelo laboratório de Raios-X da UFC (Young, Sakthivel *et al.*, 1995; Bleicher, Sasaki *et al.*, 2000) a fim de se realizar a análise quantitativa das amostras. Neste programa, é aplicado o método de Rietveld (Rietveld, 1967; Rietveld, 1969; Young, 1995), muito difundido pelas áreas de biomateriais, engenharia de materiais, nanociência, etc., para a determinação quantitativa das fases de materiais submetidos à difração de raios-X ou difração de nêutrons.

Os padrões difratométricos obtidos por estes difratômetros permite a identificação de cada composto cristalino por meio das posições angulares e intensidades relativas dos picos de difração. As intensidades obtidas em ângulos 2θ , representadas através dos picos nos difratogramas, correspondem à difração do feixe incidente por um determinado conjunto de planos do cristal, que possuem mesma distância interplanar, cada qual com índices de Miller

hkl (reflexões hkl). A Tabela 3, a seguir, resume as opções paramétricas escolhidas utilizadas no refinamento.

Tabela 3 - Parâmetros escolhidos na execução do Refinamento Rietveld.

VARIÁVEIS DO DBWSTOOLS 2.3	PARÂMETROS DO REFINAMENTO DOS PADRÕES DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DA MATRIZ TiFeNbO_6 CALCINADA A 1075°C E DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS A 1125°C , TFNO-00, TFNO-02, TFNO-04, TFNO-06, TFNO-08 E TFNO-10.			
(1) TIPO DE DIFRAÇÃO	JOB TYPE: DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	(4) MODELO DE BACKGROUND	NBCKGD = 0 REFINADO C/ POLINÔMIO DE 5ª. ORDEM	(15) COMENTÁRIOS
(2) TIPO DE PERFIL	NPROF = 5 PSEUDO-VOIGT	(5) Nº DE REGIÕES EXCLUÍDAS	NEXCRG = 0	AO FIM DE CADA CINCO CICLOS O DBWSTOOLS 2.3, POR MEIO DESTAS VARIÁVEIS, FAZ UMA APROXIMAÇÃO PELO MÉTODO DOS MÍNIMOS QUADRADOS COM O OBJETIVO DE APROXIMAR OS VALORES CALCULADOS DOS VALORES ESPERADOS OBTIDOS DO BANCO DE DADOS DO ICSD. PARA FASE 1 CORRESPONDE AO CÓDIGO 040725. PARA FASE 2 CORRESPONDE AO CÓDIGO 245024. PARA O RESÍDUO CORRESPONDE A 201097. OS FATORES DE RELAXAÇÃO DAS COORDENADAS, DA TEMPERATURA ANISOTRÓPICA, DO FWHM, DOS PARÂMETROS DE REDE, CONTROLAM ESSA APROXIMAÇÃO.
(3) NUMERO DE FASES	1 - (99,13%): TiFeNbO_6 2 - (% massa): $\text{Bi}_{1.721}\text{Fe}_{1.056}\text{Nb}_{1.134}\text{O}_7$ 3 - (0,87%): Fe_2O_3 (Resíduo)	(6) NUMERO DE CONJUNTOS ESPALHADOS	NSCAT = 0	
(7) FUNÇÃO ORIENTAÇÃO PREFERENCIAL	IPREF = 1 FUNÇÃO MARCH - DOLLASE	(10) TIPO DE RADIAÇÃO	RADIAÇÃO DE COBALTO Co-K α COM $\lambda = 1,78896 \text{ \AA}$ E $K\alpha_1/K\alpha_2 = 0$	
(8) TIPO DE ASSIMETRIA	IASIM = 0	(11) COEFICIENTE DE CORREÇÃO DO MONOCROMADOR	CTHM = 0,12889	
(9) CORREÇÃO DE RUGOSIDADE DE SUPERFÍCIE	IABSR = 3 MODELO DE SUORTTI	(12) FORMATO DE ENTRADA DE DADOS	LIVRE	
(13) CORREÇÃO DE COEFICIENTE DE ABSORÇÃO	1,000 cm^{-1}	(14) VALORES DOS FATORES DE RELAXAÇÃO	0,95	

Fonte: Próprio autor.

3.3 DETALHES DA TÉCNICA ESPECTROSCOPIA RAMAN

Os espectros Raman foram obtidos por meio do sistema *WiTec Alpha500 Raman*. A fonte de excitação foi uma linha de laser de 633 nm operando com uma potência aproximada de 0,5 mW sobre as amostras. Uma objetiva com um fator de ampliação de 100X e uma abertura numérica (NA) de 0,95 foi utilizada para obtenção de espectro Raman apropriado. Para obter a imagem Raman as amostras foram colocadas sobre uma base x – y sobre o qual foi focalizado o feixe do laser. Assim foram registrados os espectros Raman de cada local pontual destas amostras. O movimento da base e a aquisição de dados foram realizadas utilizando o *software ScanCtrl Spectroscopy Plus* da *WiTeC*, de origem alemã. A

análise dos dados foi feita por meio do *software WiTec Project*. Em termos gerais, não houve dificuldades com luminescência.

3.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Para análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi usado o microscópio da marca *SHIMADZU* modelo *SUPERSCAN SSX-550* acoplado com Emissor de Raios – X. Este equipamento permitiu, além da microscopia eletrônica, medidas de EDX. A unidade de microscopia eletrônica tem uma resolução de 3,5 nm com um fator de ampliação que varia de x20 a x300.000. O campo aplicado pode ser habilitado por potenciais que vão de 0,5 a 30 kV com passos de 10V. O sistema possui uma função de processamento de imagem no qual a resolução pode ser escolhida convenientemente de acordo com a aplicação. Isso permite optar por imagens de menor resolução (640 x 480 pixels) ou maior resolução (1280 x 960 pixels). Essas características possibilitam observação de todas as regiões possíveis até ao diâmetro máximo de 125 milímetros. Já a unidade de EDX conta com um detector UTW com resolução de 144eV ou menos para uma área de 10 mm² e 4.000 canais MCA operando em diversas funções específicas, tais como, análise qualitativa ou quantitativa, análise de linha (máximo de 15 elementos) ou mapeamento (máximo 15 elementos, onde uma das imagens é uma imagem de MEV) e processamento de dados.

As medidas das amostras cerâmicas de TFNO foram feitas com o equipamento operando na temperatura ambiente (cerca 294 K) nos potenciais de 15kV, 25kV e 30kV, nos respectivos grupos de fatores de ampliação, (x3600), (x1400, x7000, x10000, x48000, x60000) e (x1400, x3600, x60000), condições que possibilitaram obter-se imagens com fator de escala de 500 nanômetros a 20 micrômetros.

3.5 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA E DIELETRICA

3.5.1 Espectroscopia dielétrica em micro-ondas

Com respeito à caracterização na região de micro-ondas, as amostras foram prensadas, uniaxialmente a 400 MPa, em moldes cilindros compactos de modo que após a sinterização os diâmetros medidos estavam entre 16,3-16,8 mm e as alturas entre 7,9-8,4 mm. A temperatura de sinterização ao qual foram submetidas as seis amostras (TFNO-00, TFNO-02, TFNO-04, TFNO-06, TFNO-08, TFNO-10) foi a mesma para as peças menores utilizadas na espectroscopia de impedância, ou seja, 1125°C por 5 horas com uma taxa de

aquecimento/resfriamento de 5°C/min. Depois da sinterização foram todas resfriadas até a temperatura ambiente. As medidas das propriedades dielétricas em frequências de micro-ondas foram feitas usando o analisador de rede *HP 8719ET* (Fechine, Rocha *et al.*, 2009) através do método de Hakki-Coleman (Hakki e Coleman, 1960), com base na frequência de ressonância do modo TE₀₁₁.

Medidas de coeficiente de temperatura na frequência ressonante (τ_f) foram realizadas na faixa de temperatura entre 25-100°C. Os coeficientes foram calculados a partir da inclinação da curva de regressão linear dos pontos de frequência de ressonância medidos para cada temperatura entre 25-100°C pela seguinte fórmula:

$$\tau_f = \frac{1}{f_{25}} \frac{\Delta f}{\Delta T} = \frac{f_{100} - f_{25}}{f_{25} (100 - 25)} \quad (3.5.1)$$

onde Δf é a diferença entre as frequências final (f_{100}) e inicial (f_{25}), ΔT é a diferença entre as temperaturas final (100°C) e inicial (25°C) e f_{25} é a frequência de ressonância do começo do processo.

3.5.2 Espectroscopia de impedância em radiofrequência

Medidas de espectroscopia de impedância só podem ser feitas após uma adequada preparação da amostra. Portanto para tais medidas procedeu-se a limpeza, polimento e tratamento térmico das amostras a fim de permitir uma eficiente deposição de prata, evitando assim a perda de aderência entre ela e a amostra durante o processo de medição com variação de temperatura.

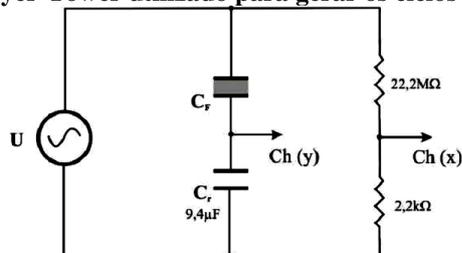
As medidas dielétricas foram realizadas à temperatura ambiente (303 K) através de um analisador de impedância *Agilent 4294A* controlado por computador varrendo-se a faixa de frequência de 40Hz a 110MHz. Este estudo prévio foi importante na posterior escolha das amostras analisadas variando-se a temperatura (303 a 493 K) em uma faixa de 1Hz a 10MHz de frequência. Os critérios de escolha observados para as medidas a serem realizadas com variação de temperatura foram: menores valores de perdas dielétricas e maiores valores de permissividade dielétrica em rádio frequência. Um controlador eletrônico digital microprocessado *COEL HW4200*, interligado a uma estufa, e acoplada a um analisador de impedância *Solartron SI 1260* foram usados nesta segunda parte de experimentos em rádio frequência.

3.5.3 Histerese Elétrica

Os procedimentos para medidas de histerese são equivalentes aos apresentados por Guarany (2009), de onde foram retirados e são aqui detalhados. Para medidas ferroelétricas, cada amostra cerâmica de TFNO passou inicialmente por um processo de polimento até atingir uma espessura $250\mu\text{m}$. Em seguida, cada uma delas, foi tratada termicamente a 600 K por 30 min para eliminar tensões mecânicas induzidas pelo processo de polimento. Por fim, foram depositados eletrodos de ouro nas superfícies da cerâmica utilizando um *sputtering d.c.* da *Boc Edwards* modelo *Scancoat six*, o tempo de *sputtering* foi de 5 minutos em cada lado da cerâmica obtendo assim um capacitor de placas planas e paralelas.

Um circuito *Sawyer-Tower* modificado como ilustra a Figura 22 foi usado de modo que um capacitor de referência (C_r) ligado em série com a amostra (C_F) tem uma capacitância uma ordem de grandeza superior de maneira a favorecer que a maior parte do sinal passe pela amostra sob teste. Os resistores em série formam um divisor de tensão para reduzir a amplitude do sinal de prova para valores adequados ao limite de leitura do osciloscópio.

Figura 22 - Circuito Sawyer-Tower utilizado para gerar os ciclos de histerese ferroelétrica.



Fonte: (Guarany, 2009).

A medida de tensão no circuito foi realizada utilizando um osciloscópio digital *Agilent* modelo 54622A, conectando os canais x e y do equipamento nos pontos indicados na Figura 21, o sinal medido no osciloscópio foi registrado por um computador. Como fonte de excitação (U) foi utilizada um gerador de funções *Agilent* 33220A. O sinal do gerador foi amplificado por um amplificador de alta tensão *Trek610E*, antes de ser ligado ao circuito. O sinal aplicado a amostra foi um sinal senoidal com frequência de 2 Hz e um campo elétrico com amplitude máxima de $\pm 0,8\text{ kV/cm}$. A amostra foi imersa em óleo de rícino para evitar

faíscas, devido à alta tensão, a temperatura foi monitorada por um termopar acoplado a um multímetro.

Com base no circuito da Figura 22 a polarização e o campo elétrico podem ser escrito como:

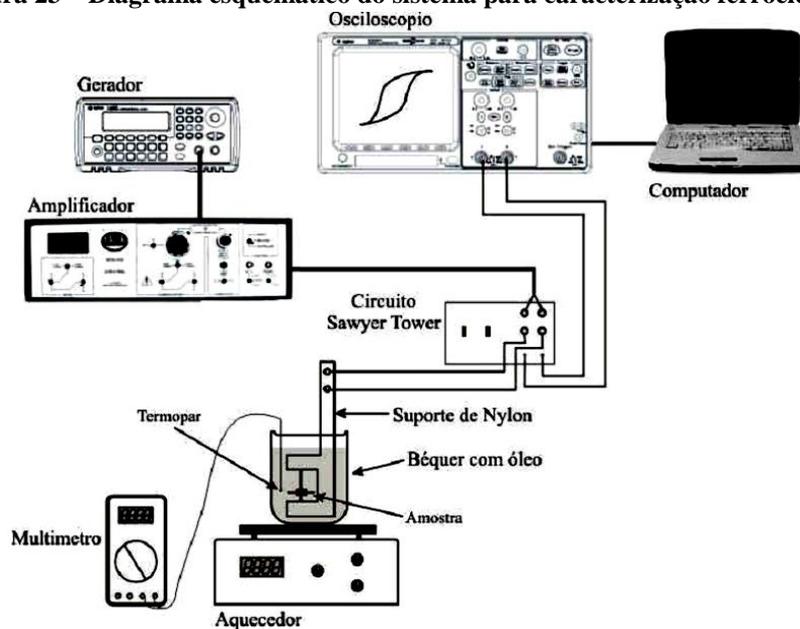
$$P = \frac{C_r \cdot U_y}{A} \quad (3.5.2)$$

$$E = \frac{10^3 \cdot U_x}{d} \quad (3.5.3)$$

onde U_x e U_y são as tensões medidas nos respectivos canais do osciloscópio, d é a espessura da amostra e A é a área da mesma.

A Figura 23 ilustra esquematicamente a montagem utilizada para caracterização ferroelétrica; as curvas de histerese (polarização versus campo elétrico) foram registradas em temperatura ambiente (cerca 294 K).

Figura 23 – Diagrama esquemático do sistema para caracterização ferroelétrica.

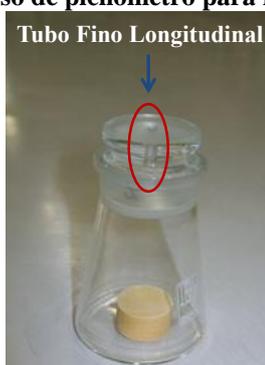


Fonte: Guarany (2009).

3.6 PROCEDIMENTOS PARA APLICAÇÃO DO MÉTODO DE ARQUIMEDES

O método de Arquimedes utilizado foi aquele que é usado para determinação da densidade de amostras porosas. As amostras cerâmicas submetidas ao método de Arquimedes foram previamente tratadas térmicamente a 400°C por 2 horas e levadas para medidas de massa seca (m_s) em uma balança analítica de precisão (0,5 mg). Em seguida, uma a uma, foram submergidas em água destilada o qual permaneceram por 24 horas. A massa do becker com água destilada foi anteriormente medida na mesma balança analítica. No dia seguinte foi determinada a temperatura da água, que estava em torno de 21°C e retirada cada uma das peças para medida de massa úmida. A medida de massa úmida procedeu-se de duas formas. No primeiro procedimento a peça foi retirada do becker e o excesso de água foi eliminado mecânicamente (enxague rápido e balanço) e a mesma foi colocada imediatamente em um copo tarado para medida de massa, assim denominada de massa úmida 1 (m_{u1}). O outro procedimento foi medir a massa do becker com água destilada após a retirada de cada peça, a diferença entre a massa do becker com a peça e água destilada, e o becker sem a peça e com água destilada, foi denominada de massa úmida 2 (m_{u2}). Assim a massa úmida determinada para calcular a densidade de cada uma das seis amostras é a média aritmética entre os dois valores anteriores, ou seja, $m_u = (m_{u1} + m_{u2})/2$. Após o procedimento de medida de massa úmida as amostras foram colocadas uma a uma no picnômetro para a determinação da massa aparente úmida (m_{ap_u}). Detalhe da determinação da massa aparente úmida é observado na Figura 24 a seguir.

Figura 24 – Exemplo do uso de picnômetro para medida de massa aparente.



Fonte: Próprio autor.

Os valores encontrados de massa seca, massa úmida e massa úmida aparente de cada uma das seis amostras sinterizadas a 1125°C (TFNO-00, TFNO-02, TFNO-04, TFNO-06,

TFNO-00, TFNO-08 e TFNO-10) foram usados para determinação da densidade experimental ρ_{exp} a partir da equação 2.5.5, do capítulo 2.5, e foram relacionados com a densidade teórica que é ponderada pelas duas fases presentes TFNO e BFNO. A densidade teoria (ρ_{teo}) foi determinada de duas formas, a partir do resultado do refinamento Rietveld e diretamente dos padrões pelas quais as duas fases foram refinadas, ou seja, foram calculadas por meio da contribuição em massa percentual de cada fase, de acordo com a equação 3.6.1 a seguir.

$$\rho_{\text{teo}} = \frac{n \cdot \rho_{\text{TFNO}} + (1-n) \cdot \rho_{\text{BFNO}}}{1} \quad (3.6.1)$$

A comparação entre os valores de densidade experimentais e teóricos das amostras foi realizada na análise de resultados a seguir (capítulo 4.4), onde na Figura 32a são mostrados os valores de densidade experimental obtidos usando o método de Arquimedes e sua evolução com a adição de Bi_2O_3 , confirmada por maiores percentuais da fase secundária BFNO. Na mesma figura é mostrada também a evolução da densidade teoria obtida do raio-X e dos padrões do ICSD usados nos refinamentos, assim como, a densidade relativa obtida em relação às duas densidades teóricas. Todos os resultados encontrados são discutidos em conjunto com as outras análises realizadas no capítulo 4.4.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Como já mencionado no capítulo anterior, o resultados obtido das técnicas utilizadas serão apresentados neste capítulo. Assim com a intenção de listar os equipamentos, procedimentos e o tipo de informação que cada técnica fornece, foi construída a Tabela 4 que sintetiza e justifica de forma resumida o uso de cada uma das técnicas que forneceram os resultados aqui apresentados.

Tabela 4 – Técnicas de caracterização utilizadas.

TÉCNICAS	EQUIPAMENTOS	MEDIDAS	CARACTERÍSTICAS
DIFRAÇÃO DE RAIOS – X (DRX)	Marca PANanalytical B. V. Modelo Xpert Pro MPD	Estrutura cristalina: Determinação dos planos cristalográficos por meio da posição angular (0,5°/min) das máximas intensidades de difração.	Equipamento operando em 40 kV e 40 mA (máx.) na geometria de Bragg-Brentano com radiação de cobalto.
ESPECTROSCOPIA RAMAN	WiTec Alpha500 Raman	Tipos de ligações e estrutura molecular dos compostos: Diferença de energia entre a radiação incidente e a espalhada.	Linha de laser de 633 nm com 0,5 mW de potência e objetiva com fator de ampliação de 100x.
MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – MEV	Microscópio SHIMADZU Modelo SUPERSCAN SSX-550	Morfologia da superfície das amostras: transcodificação da energia emitida pelos elétrons retroespalhados.	Resolução de 3,5 nm (Fator de ampliação de 20x a 300.000x)
ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA – RF	Analizadores de impedância: Agilent 4294A (40Hz a 110MHz). Solartron SI 1260 (0,1 Hz a 32 MHz). Controlador COEL HW4200. Estufa.	Propriedades dielétricas, características de relaxação dielétrica e análise da microestrutura.	Estudo das propriedades dielétricas por meio da impedância complexa.
ESPECTROSCOPIA DIELÉTRICA – MW	Analisador de rede HP 8719ET (Fechine, Rocha et al., 2009). Forno com controlador digital (Silva, Fernandes et al., 2012).	Obtenção da perda e permissividade dielétricas a partir da ressonância do modo TE ₀₁₁ , medidas de estabilidade térmica e ressonância do modo HE₁₁₈	Método de Hakki – Coleman (Hakki e Coleman, 1960) modificado por Coutney (1970). Propriedades de antenas DRA's.

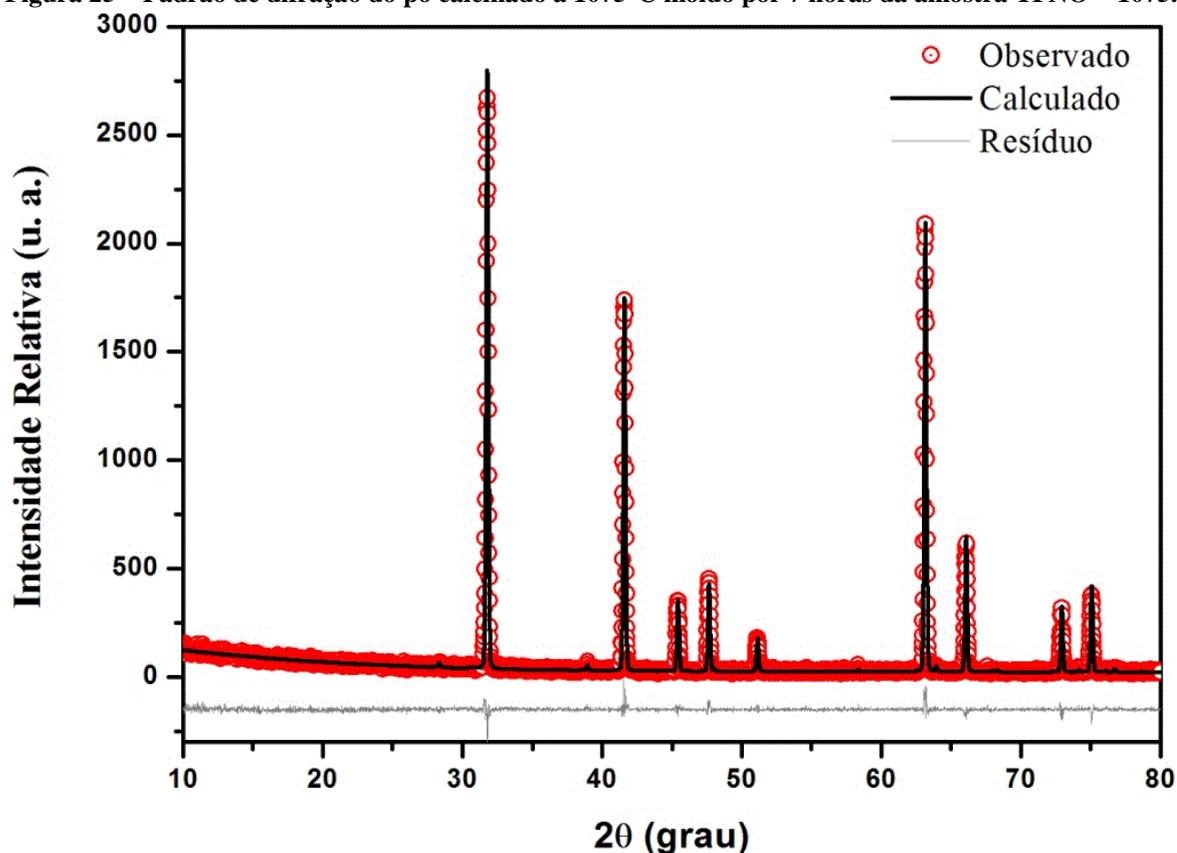
Fonte: Próprio autor.

4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A técnica de difração de raios-X foi utilizada em diversas etapas deste trabalho de tese com o objetivo de confirmar o número de fases formadas e realizar a análise estrutural por meio do método de Rietveld a fim de determinar os parâmetros cristalográficos destas fases. Inicialmente a técnica foi usada para verificar a temperatura mínima na qual a amostra de composição TiFeNbO₆ é formada com quase 100% de fase majoritária. Esta constatação ocorreu para temperaturas de calcinação igual ou superior a 1075°C, o que é próximo do resultado encontrado por Tena, Escribano *et al.*(1992), o qual afirmam que partir de 1100°C só aparecem picos de forte intensidade associados a soluções sólidas do tipo rutilo TiO₂ (tP6). Entre as temperaturas de 1000°C a valores abaixo de 1075°C percebeu-se aqui a presença, mesmo que fraca, dos reagentes utilizados na síntese e fases intermediárias de reação. Todavia

na temperatura de 1075°C o refinamento Rietveld realizado dos padrões de difração observados constataram a presença majoritária (99.13% em massa) da fase TiFeNbO_6 com estrutura equivalente ao padrão $\text{Ti}_{0.4}\text{Fe}_{0.3}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_2$ (TFNO) tetragonal rutilo $P4_2/mnm$ (136) da base de dados do ICSD. Na etapa de refinamento pode-se afirmar que a grande maioria dos parâmetros estruturais foram refinados em todas as amostras, salvo algumas poucas exceções. Quanto aos parâmetros instrumentais optou-se por refinar apenas o parâmetro W , mas em algumas amostras fez-se necessário o refinamento dos parâmetros de orientação preferencial e assimetria. O padrão de difração refinado do pó calcinado a 1075°C de composição TiFeNbO_6 (TFNO-1075) é mostrado na Figura 25.

Figura 25 – Padrão de difração do pó calcinado a 1075°C moído por 7 horas da amostra TFNO – 1075.



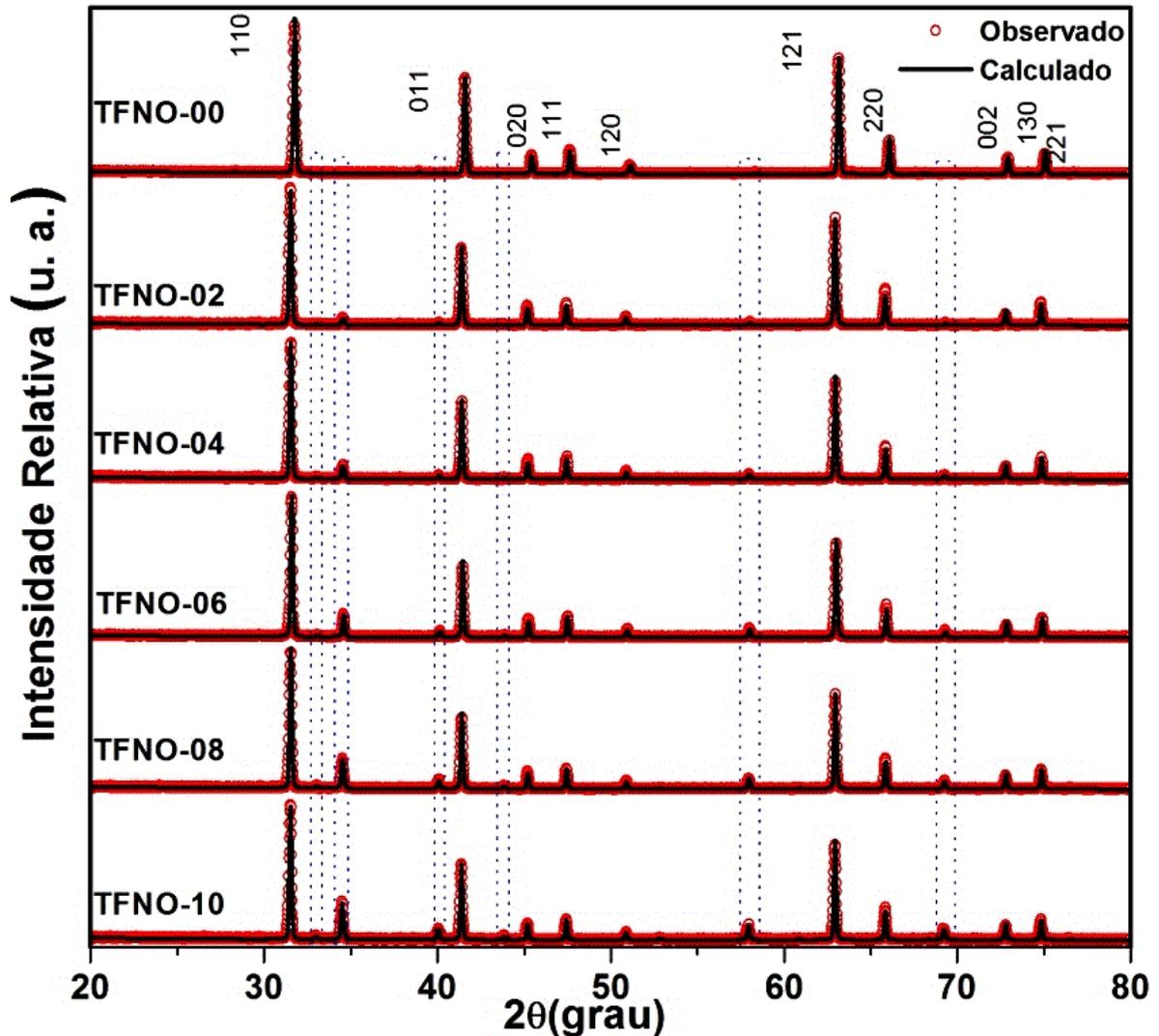
Fonte: Próprio autor.

A partir dos resultados obtidos podemos perceber que acima da temperatura de 1075°C a amostra apresentou uma estrutura do tipo rutilo como esperado e já relatada por outros autores (Tena, Escribano *et al.*, 1992; Tena, Monrós *et al.*, 1994; Mani, Achary *et al.*, 2008; Mani, Achary *et al.*, 2010; Yao e Liu, 2010).

Na Figura 26 são mostrados os padrões de difração de raios-X, pós-análise Rietveld, do pó obtido das peças sinterizadas a 1125°C sem adição de Bi_2O_3 (matriz cerâmica)

e com adições de 2%, 4%, 6%, 8% e 10% de Bi_2O_3 , todos com tempo de moagem de 7h, respectivamente denominados, TFNO-00, TFNO-02, TFNO-04, TFNO-06, TFNO-08 e TFNO-10. Os parâmetros de rede e os respectivos critérios de ajuste estão listados nas Tabelas 4 e 5.

Figura 26 – Padrões de difração do pó obtido das peças sinterizadas à 1125°C das amostras prensadas à 200 MPa uniaxialmente após adições variadas de Bi_2O_3 (TFNO-00, TFNO-02, TFNO-04, TFNO-06, TFNO-08 e TFNO-10).

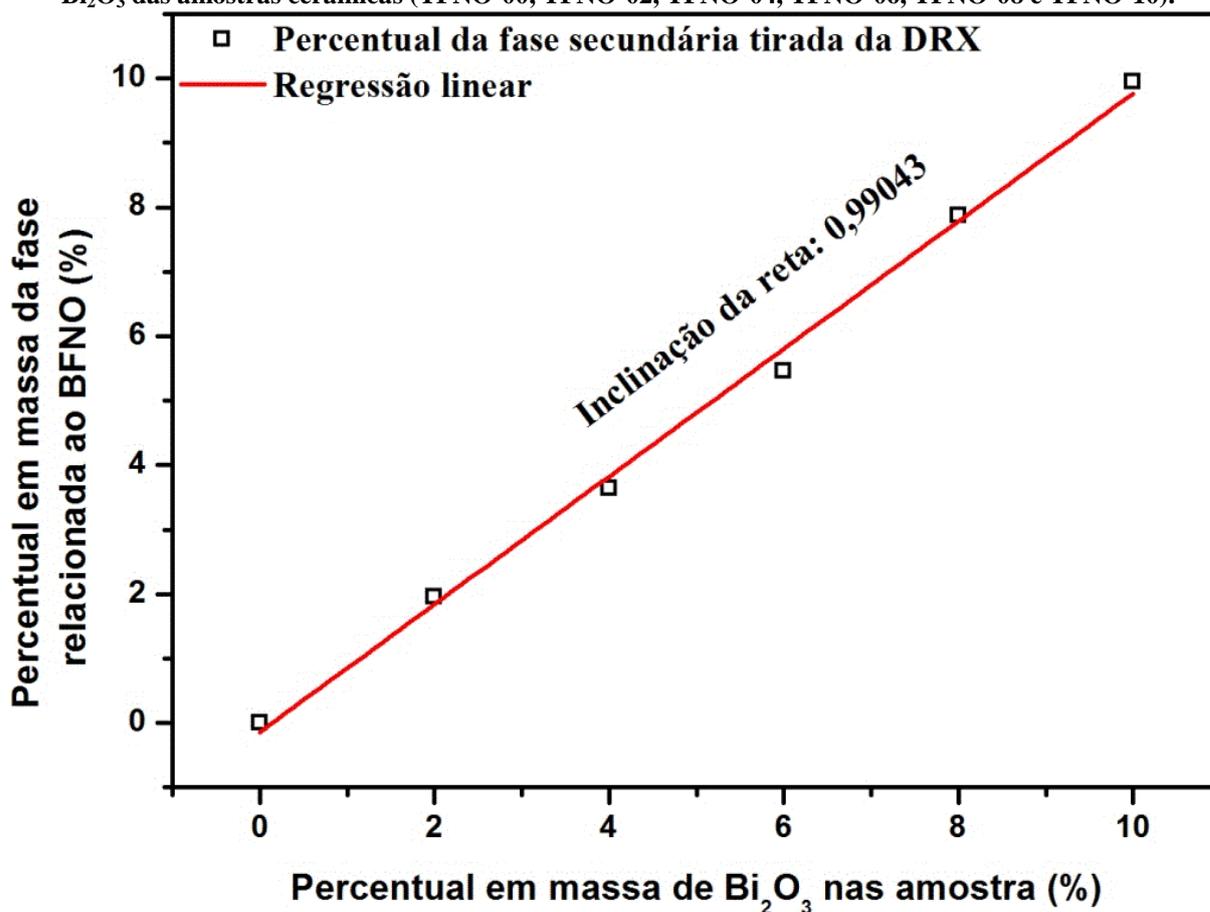


Fonte: Próprio autor.

O método de Rietveld (Rietveld, 1967; Rietveld, 1969; Young, 1995) foi aplicado através do programa DBWS Tools 2.3 para Windows (Young, Sakthivel *et al.*, 1995; Bleicher, Sasaki *et al.*, 2000). Este método permitiu identificar, na faixa 2θ de 20° a 80° dos padrões de difração, que as amostras apresentaram, exceto a matriz (TFNO-00), duas fases com estrutura equivalente a dos padrões $\text{Ti}_{0.4}\text{Fe}_{0.3}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_2$ (TFNO) (Tena, Escribano *et al.*,

1992) e $\text{Bi}_{1.721}\text{Fe}_{1.056}\text{Nb}_{1.134}\text{O}_7$ (BFNO) (Lufaso, Vanderah *et al.*, 2006), localizados no catálogo do ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) e identificados pelos códigos 040725 (Tena, Escribano *et al.*, 1992) e 245024 (Lufaso, Vanderah *et al.*, 2006), respectivamente. Assim foi possível determinar que a primeira fase (TiFeNbO_6) está presente de forma majoritária em todas as amostras e a segunda fase, relacionada ao padrão $\text{Bi}_{1.721}\text{Fe}_{1.056}\text{Nb}_{1.134}\text{O}_7$ (BFNO) (Lufaso, Vanderah *et al.*, 2006), mantém uma relação de proporcionalidade com os percentuais de adição de Bi_2O_3 das peças sinterizadas a 1125°C (Figura 27). Esta proporcionalidade é visível também nos seis novos picos de difração que surgiram relativos à segunda fase, mostrados nos retângulos pontilhados em destaque na Figura 26. É clara a percepção de que as intensidades de um padrão de difração para outro aumentaram devido o aumento da adição de Bi_2O_3 . A matriz cerâmica sinterizada a 1125°C (TFNO-00) também apresentou estrutura equivalente ao padrão $\text{Ti}_{0.4}\text{Fe}_{0.3}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_2$ (TFNO).

Figura 27 – Relação entre o percentual de fase secundária BFNO formada e o percentual de adição de Bi_2O_3 das amostras cerâmicas (TFNO-00, TFNO-02, TFNO-04, TFNO-06, TFNO-08 e TFNO-10).



Fonte: Próprio autor.

As fases presentes nas amostras sinterizadas com as adições de Bi_2O_3 apresentaram estruturas equivalentes a TFNO tetragonal rutilo $P4_2/mnm$ (136) e BFNO pirocloro cúbico $Fd-3m$ Z (227). A matriz cerâmica sinterizada também apresentou uma estrutura equivalente a TFNO tetragonal rutilo $P4_2/mnm$ (136). O refinamento do padrão de difração de raios-X do pó calcinado (TFNO-1075) identificou um pequeno resíduo de óxido de ferro (0,87%) que não foi identificado nas amostras sinterizadas.

Os resultados do refinamento mostraram que tanto o pó calcinado a 1075°C (TFNO-1075, Figura 25) como as peças sinterizadas a 1125°C (Figura 26) apresentam uma fase principal com parâmetros de célula unitária em torno dos valores $a=b= 4,652(1)$ Å e $c= 3,0165(7)$ Å com duas fórmula por unidade de célula (Sousa, Saraiva *et al.*, 2014). Nesta particular estrutura, tanto o titânio, como o ferro e o nióbio estão localizados na posição 2a de *Wyckoff*. Já o íon de oxigênio ocupa a posição 4f (Sousa, Saraiva *et al.*, 2014). A fase secundária, no entanto, apresenta uma estrutura pirocloro cúbico com parâmetros de célula unitária em torno de $10,440(5)$ Å ($a=b=c$) e oito fórmulas por unidade de célula (Sousa, Saraiva *et al.*, 2014). As posições de *Wyckoff* para os átomos nas cerâmicas com as duas fases (TFNO e BFNO) é descrita como Bi^1 e Bi^{3+} 96 g, Fe^1 Fe^{3+} 96 g, Nb^1 Nb^{5+} 16 c, Fe^2 Fe^{3+} 16 c, O^1 O^{2-} 48 f, O^2 O^{2-} 32 e. Os parâmetros cristalográficos das amostras obtidos do refinamento Rietveld e dos padrões retirados da base de dados do ICSD, são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Parâmetros cristalográficos das fases presentes nas amostras TFNO e dos seus padrões de acordo com a base de dados do ICSD.

<i>Fase</i>	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
TFNO-1075	4,6525	4,6525	3,0168	90	90	90
TFNO-00	4,6536	4,6536	3,0161	90	90	90
TFNO-02	4,6551	4,6551	3,0145	90	90	90
TFNO-04	4,6547	4,6547	3,0151	90	90	90
TFNO-06	4,6550	4,6550	3,0149	90	90	90
TFNO-08	4,6545	4,6545	3,0146	90	90	90
TFNO-10	4,6546	4,6546	3,0148	90	90	90
(BFNO)_{0,02}	10,4314	10,4314	10,4314	90	90	90
(BFNO)_{0,04}	10,4400	10,4400	10,4400	90	90	90
(BFNO)_{0,06}	10,4415	10,4415	10,4415	90	90	90
(BFNO)_{0,08}	10,4424	10,4424	10,4424	90	90	90
(BFNO)_{0,10}	10,4428	10,4428	10,4428	90	90	90
(Fe₂O₃)_{0,01}	5,0386	5,0386	13,7336	90	90	120
Padrões do ICSD utilizados no refinamento						
TFNO 040725	4,650(1)	4,650(1)	3,013(1)	90	90	90
BFNO 245024	10,50364(5)	10,50364(5)	10,50364(5)	90	90	90
Fe₂O₃ 088417	5,0206(24)	5,0206(24)	13,7196(13)	90	90	120

Fonte: Próprio autor.

Como já devidamente observado em outros estudos (Axelsson e Alford, 2006; S. Wu, X. Wei *et al.*, 2010), a formação da fase secundária está associada ao baixo ponto de fusão do óxido de bismuto, em torno de 825°C. Com relação à fase principal foi encontrado um valor de 0,6478(3) para a relação entre os parâmetros de rede c e a (c/a), este valor é muito próximo do padrão (040725 - ICSD) relativa à fase principal a qual todas as amostras foram refinadas, todavia é maior do que o valor (0,6442) do seu parente TiO₂ rutilo (Wang, Hou *et al.*, 2013).

A proximidade dos parâmetros de rede em relação aos padrões do ICSD indica um refinamento de boa qualidade, que é confirmado pelos índices de confiança R_p , R_{wp} (*Weighted Residual Error*), R_{exp} , S_{GOF} (*Goodness-of-fit*) e D_{DW} (estatística de *Durbin-Watson*) (J. Durbin e Watson, 1950; 1951; 1971; Hill e Flack, 1987), apresentados na Tabela 6, mostrando uma boa convergência para os valores calculados (Young, Sakthivel *et al.*, 1995; Bleicher, Sasaki *et al.*, 2000). Do ponto de vista estritamente matemático, R_{wp} é o indicador estatístico de maior significado, no sentido de que seu numerador é o residual que é minimizado (Young, 1995). Por esta mesma razão, é aquele que melhor reflete o progresso de um refinamento, valores típicos encontram-se entre 10% e 20%. Outro critério numérico útil é o valor S ou “adequação do ajuste” (*Goodness of fit*). Um valor de $S = 1,3$ ou menos é usualmente considerado como satisfatório, porém um S superior a 1,5 indica que o refinamento não é de boa qualidade. O valor de D_{DW} mostra a correlação serial do refinamento, onde um valor ideal gira em torno de 2. Visto que os valores da Tabela 6 se enquadram, do ponto de vista global, nas condições expostas, pode-se afirmar que o refinamento para cada uma das amostras foi eficientemente realizado.

Tabela 6 - Dados do refinamento Rietveld dos difratogramas das amostras, obtidos a partir da difração de raios-X.

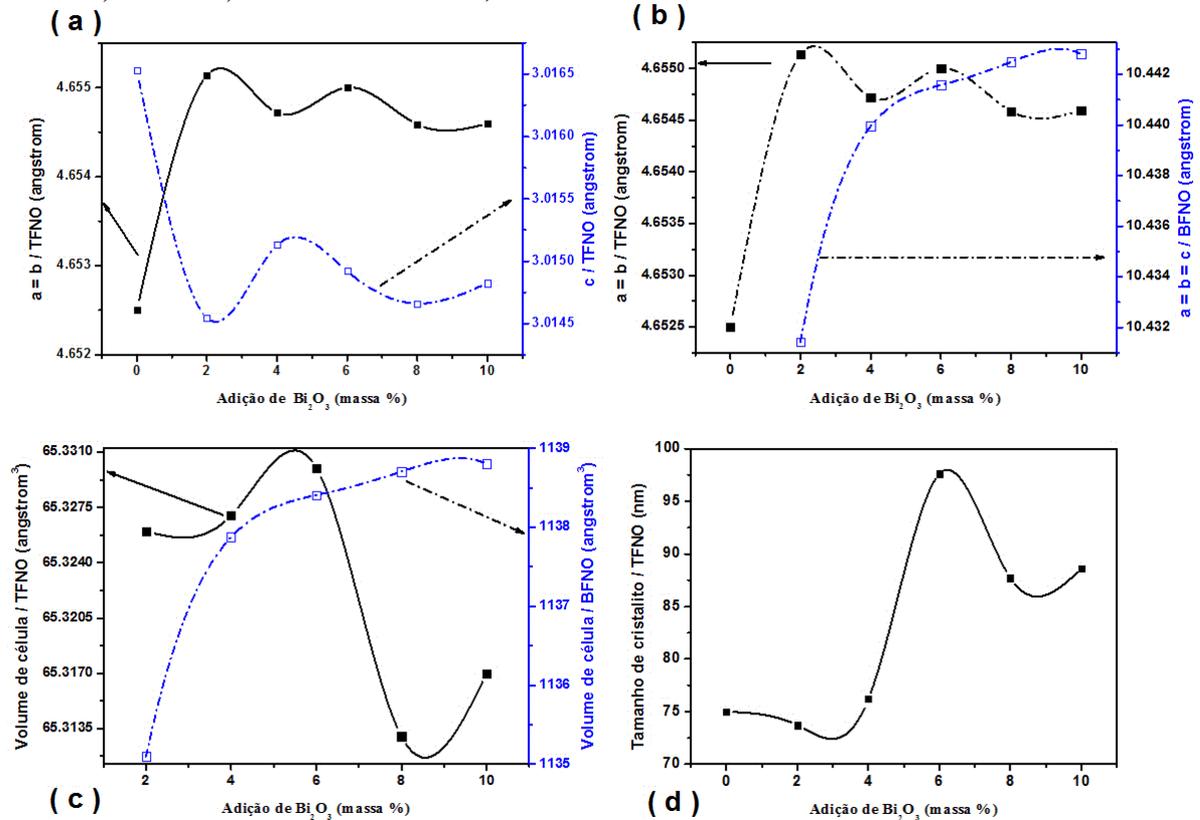
<i>Fase</i>	<i>Massa (%)</i>	R_p (%)	R_{wp} (%)	R_{exp}	S_{GOF}	D_{DW}
TFNO-1075	99,13	8,00	10,89	12,20	0,89	0,64
TFNO-00	99,99	11,20	15,50	16,49	0,94	0,74
TFNO-02	98,05	10,53	14,07	14,08	1,00	0,50
TFNO-04	96,36	11,32	14,69	14,19	1,03	0,38
TFNO-06	94,54	10,78	14,18	13,98	1,01	0,43
TFNO-08	92,13	9,34	12,95	13,97	0,92	0,71
TFNO-10	90,05	9,94	13,34	14,08	0,94	0,78
(BFNO)_{0,02}	1,95	11,20	15,50	16,49	0,94	0,74
(BFNO)_{0,04}	3,64	10,53	14,07	14,08	1,00	0,50
(BFNO)_{0,06}	5,46	11,32	14,69	14,19	1,03	0,38
(BFNO)_{0,08}	7,87	10,78	14,18	13,98	1,01	0,43
(BFNO)_{0,10}	9,95	9,34	12,95	13,97	0,92	0,71
(Fe₂O₃)_{0,01}	0,87	8,00	10,89	12,20	0,89	0,64

Fonte: Próprio autor.

Uma vez que também os valores de parâmetros de rede estão próximos daqueles encontrados na literatura (Shi, Y., Hou, Y.-D. *et al.*, 2010), ou seja, próximos de 4,649 Å para os parâmetros a e b e próximo de 3,018 Å para c , da amostra FeTiTaO_6 com estrutura rutilo $\text{TiO}_2(\text{tP6})$, pode ser afirmado que a estrutura da fase majoritária TiFeNbO_6 é realmente tetragonal do tipo rutilo. As diferenças que são verificadas entre as amostras TiFeNbO_6 e FeTiTaO_6 parte do fato de que o nióbio tem raio iônico menor que o tântalo, portanto distorce menos a rede na direção do eixo- c .

A Figura 28 abaixo descreve alguns parâmetros estruturais obtidos a partir da análise de raio-X e do refinamento das amostras. Os resultados indicados são muito importantes, devido ao fato de que eles fornecem conhecimentos sobre as modificações que ocorreram nas amostras cerâmicas, quando a adição de Bi_2O_3 foi aumentada. A Figura 28a mostra a variação dos parâmetros de rede a , b e c da fase TFNO com aumento do percentual em massa de óxido de bismuto. Quando este percentual aumenta, os parâmetros a , b e c , também aumentam e têm um máximo com valores de $a=b= 4,655$ Å e $c= 3,015$ Å quando o percentual de adição de Bi_2O_3 atinge 6%. No entanto, acima de 6% de Bi_2O_3 , os parâmetros de rede da fase TFNO decrescem. Na Figura 28b é feita uma comparação do comportamento dos parâmetros de rede a e b da fase TFNO com os parâmetros de rede a , b e c da fase secundária BFNO quando aumenta a adição de Bi_2O_3 . É incrível observar que para o composto devidamente declarado BFNO, a variação de todos os parâmetros de rede aumentam quando o percentual em massa de Bi_2O_3 foi aumentado. O aumento da adição de óxido de bismuto além de provocar o aumento dos parâmetros de rede da fase secundária BFNO, também promove, como consequência, o aumento do volume de célula unitária (Figura 28c). Por outro lado, o volume da célula unitária da fase TFNO aumenta até um valor de 6% de adição em massa de Bi_2O_3 e decresce acima deste valor, como pode ser observado na Figura 28c. Portanto, o reflexo no tamanho de cristalito (Figura 28d), que tem um máximo para uma adição de 6% em massa de Bi_2O_3 e uma subsequente queda acima deste valor particular tem alta correlação com as mudanças verificadas nos parâmetros de rede.

Figura 28 – Parâmetros cristalográficos das amostras cerâmicas com adições variadas de óxido de bismuto e sinterizadas a 1125°C por 5 horas após prensagem uniaxial de 200 MPa (TFNO-00, TFNO-02, TFNO-04, TFNO-06, TFNO-08 e TFNO-10).



Fonte: Próprio autor.

Existe uma clara evidência de que o íon Ti^{4+} tenha possibilitado a formação de TiO_2 -rutilo ao ser dissociado da fase TFNO-rutilo, o que favoreceu a sua substituição pelo Bi^{3+} advindo da formação de fase líquida do Bi_2O_3 que ocorre a 825°C, pois a redução mais acentuada dos parâmetros de rede aponta para a possibilidade de que existem percentuais crescentes (relacionados a adições crescentes de Bi_2O_3) de TiO_2 -rutilo dissociado, visto que os parâmetros do TiO_2 -rutilo são menores que o da fase TFNO-rutilo e ambos têm o mesmo padrão de difração. Foi visto na literatura consultada que a possibilidade de encontrar traços de titânio metálico em temperaturas bem acima de 700°C (Kazantsev, 1974) reforça a possível presença dos outros elementos na forma metálica, no qual, juntos com o aparecimento de Fe^{2+} que surgem por causa das vacâncias de oxigênio (Wang, Hou *et al.*, 2013) podem ter favorecido a reação com o óxido de bismuto que se encontrava em fase líquida o que potencializou a formação de fase secundária. Portanto optou-se pela espectroscopia Raman, visto que a presença de traços de TiO_2 que tenha se dissociado da fase TFNO não foi fácil de ser detectada por difração de raio-X. Detalhes da análise por espectroscopia Raman serão apresentados no capítulo a seguir.

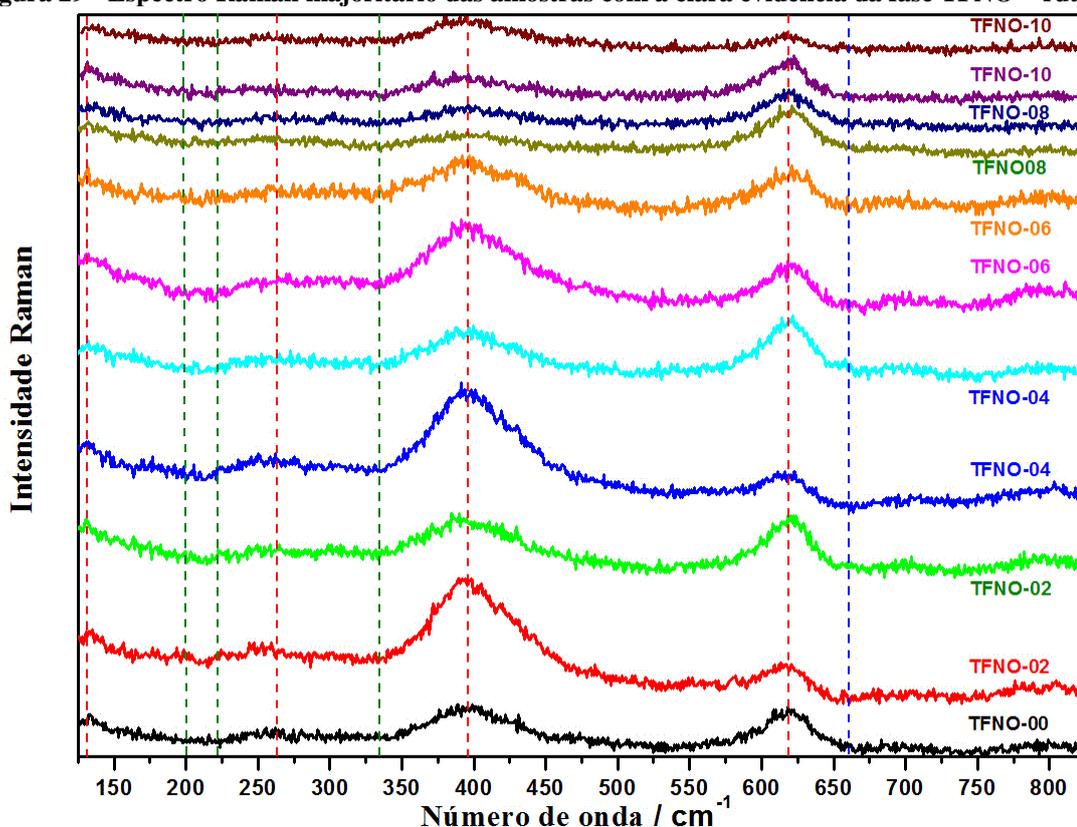
De forma resumida, pode-se dizer que a síntese pelo método de reação de estado sólido possibilitou a obtenção de uma fase com uma estrutura um pouco diferente daquela relatada por Yao e Liu (2010), principalmente no que diz respeito à proximidade da razão c/a em relação ao padrão utilizado no refinamento, pois é visível que o padrão utilizado por eles não é tão representativo quanto o que foi utilizado neste trabalho. Portanto para este trabalho, o refinamento de Rietveld realizado concorda com o que foi apresentado por Tena, Escribano *et al.* (1992) e Tena, Monrós *et al.* (1994), mesmo que estes autores e Yao e Liu (2010) tenham partido de iguais reagentes binários e tenham ambos utilizado síntese de estado sólido. Devido a concordância com as duas referências anteriores (Tena, Escribano *et al.*, 1992; Tena, Monrós *et al.*, 1994), pode-se concluir que a amostra TFNO-1075 e a fase principal das cerâmicas TFNO-00, TFNO-02, TFNO-04, TFNO-06, TFNO-08 e TFNO-10 têm uma fórmula estrutura $\text{TiO}_2(\text{tP6})$, visto que a coincidência dos picos de difração da fase majoritária com o padrão usado no refinamento tem essa estrutura. Assim podemos afirmar que a fase majoritária das amostras estudadas podem ser indexadas por uma estrutura tetraédrica (grupo espacial: $P4_2/mnm$) e que o efeito das adições de Bi_2O_3 nas cerâmicas sinterizadas tenha formado uma segunda fase com estrutura de um pirocloro cúbico (grupo espacial: $Fd-3m$).

4.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Com a intenção de caracterizar melhor as amostras cerâmicas, além de realizada a difração de raios-X, foram realizadas medidas de Espectroscopia Raman com o objetivo de analisar também as propriedades vibracionais das seis amostras cerâmicas já identificadas pela fase principal TiFeNbO_6 (TFNO).

A obtenção do Espectro Raman em diferentes posições de cada uma das seis amostras (0, 2, 4, 6, 8 e 10% de Bi_2O_3) são apresentados nas Figuras 29 e 30. A Espectroscopia Raman revelou que em grande parte das áreas medidas de cada uma das peças, o comportamento padrão é o observado na Figura 29, onde foram identificadas duas frequências predominantemente mais intensas, localizadas aproximadamente em 395 cm^{-1} , 621 cm^{-1} , e três frequências de baixa intensidade, 131 cm^{-1} , 263 cm^{-1} , 800 cm^{-1} , duas das quais alargadas, a de 263 cm^{-1} possivelmente devido a uma combinação de bandas próximas de 250 cm^{-1} e 280 cm^{-1} .

Figura 29 - Espectro Raman majoritário das amostras com a clara evidência da fase TFNO – rutilo.



Fonte: Próprio autor.

Considerando o fato de que as amostras apresentam estrutura majoritária ($\text{Ti}_{0.4}\text{Fe}_{0.3}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_2$) tetragonal rutilo, confirmada pela difração de Raios-X, equivalente ao seu parente TiO_2 rutilo, pode-se esperar que as linhas Raman estejam, se não na mesma frequência, pelo menos próximas as mesmas, isso porque a substituição de Ti^{4+} por Fe^{3+} e Nb^{5+} na rede podem provocar pequenas variações nos modos vibracionais da estrutura. Discute-se também na literatura (Balachandran e Eror, 1982) que a deficiência de oxigênio pode ser uma das causas da anomalia (deslocado) dos espectros Raman de TiO_2 rutilo e anatase por meio da redução do oxigênio livre.

Na literatura podemos encontrar quatro modos Raman ativos com simetrias A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} e E_g associados aos modos vibracionais do TiO_2 rutilo, onde as frequências variam consideravelmente entre elas. Tais resultados estão listados na Tabela 7.

Tabela 7 - Frequências Raman do TiO₂ rutilo.

Frequências Raman do rutilo TiO ₂ tetragonal (cm ⁻¹)						Assinaturas
[1] (Mammone, Sharma <i>et al.</i> , 1980)	[2] (Lee, Ghosez <i>et al.</i> , 1994)	[3] (Porto, Fleury <i>et al.</i> , 1967)	[4] (Matossi, 1951)	[5] (Melendres, Narayanasamy <i>et al.</i> , 1989)	Este Trabalho	Referências [1 – 5] e (Hara e Nicol, 1979)
145	125,2	143	150	144±8	131(ou 135)	B _{1g}
176	-	-	-	-	-	-
243	-	247	236	240±10	250 #	-
278	-	-	-	-	280 #	-
318	-	-	-	-	-	-
361*	-	-	-	-	-	-
437	471,5	447	440	418±10	393/419*	E _g
609	622,5	612	589/650	600±7	621/661	A _{1g}
831	828	826	-	-	800	B _{2g}

possíveis bandas (também 262 e 294 – Raman Pontual) que combinadas formam a banda **263 cm⁻¹**.

* possíveis bandas (também 360 e 432 – Raman pontual) que combinadas formam a banda **395 cm⁻¹**.

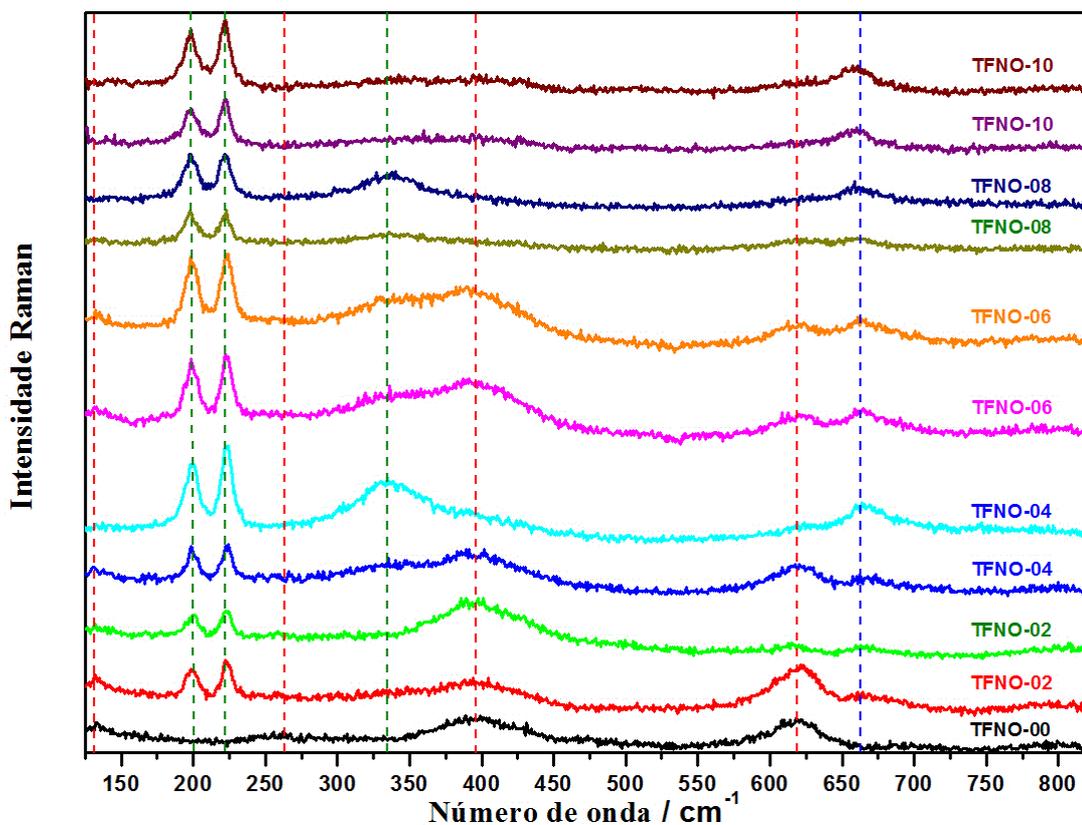
Fonte: Próprio autor.

Vários autores (Mammone, Sharma *et al.*, 1980; Melendres, Narayanasamy *et al.*, 1989; Lee, Ghosez *et al.*, 1994) sugerem que bandas Raman próximas de 235 cm⁻¹ são devidas a uma forte perturbação induzida causada pelo fato da estrutura rutilo ser desordenada, outros sugerem ser devido a um espalhamento de multifônons (Porto, Fleury *et al.*, 1967; Parker e Siegel, 1990) A banda de 263 cm⁻¹ associada à combinação de bandas (250 cm⁻¹ e 280 cm⁻¹) está possivelmente associada a um destes comportamentos.

O Espectro Raman apresentado na Figura 30 foi observado em menor frequência na gama de medidas realizadas. Nele podemos identificar três novas bandas próximas de 198 cm⁻¹, 222 cm⁻¹ e 335 cm⁻¹ em 4 e 6% de Bi₂O₃ (ou 340 cm⁻¹ em 8 e 10% de Bi₂O₃). As bandas próximas de 335 cm⁻¹ e 340 cm⁻¹ são as menos intensas das três novas bandas. Para os pirocloros de bismuto foi observado nas referências que os mais baixos números de onda estão por volta de 226 cm⁻¹, para o Bi_xY_{2-x}Ti₂O₇ (Garbout, Rubbens *et al.*, 2008), e 250 cm⁻¹ para o Bi₂Hf_{2-x}Ti_{2x}O₇ (Henderson, Shebanova *et al.*, 2007). Comparando então nossos resultados experimentais obtidos com os da literatura, assim como, com o Refinamento Rietveld dos padrões de difração de raios-X de todas as cinco amostras (2, 4, 6, 8 e 10% de Bi₂O₃), podem ser tiradas conclusões de que estas são as bandas Raman da fase secundária identificada na análise de raios-X como pirocloro BFNO – cúbico. A frequência da banda atribuída ao modo F_{2g} de mais baixa frequência varia significativamente para pirocloros, de

acordo com a literatura (Arenas, Gasparov *et al.*, 2010). Este modo é assinado para bandas entre 200 e 240 cm^{-1} para vários titanatos (Gupta, Brown *et al.*, 2001; Maczka, Hanuza *et al.*, 2008). Uma vez que Fe^{3+} (raio 0.645 Å, orbital 3d⁵) e Nb^{5+} (raio 0.640 Å, orbital 4p⁶) estão ocupando o sítio do Ti^{4+} (raio 0.605 Å, orbital 3p⁶) é razoável esperar que haja uma alta correlação entre as bandas do pirocloro BFNO – cúbico aqui analisadas com as bandas dos pirocloros a base de titânio.

Figura 30 - Espectro Raman minoritário das amostras com a clara evidência da fase pirocloro BFNO-cúbico.



Fonte: Próprio autor.

Ainda observando o Espectro Raman na Figura 30 é perceptível uma quarta nova banda entorno de 661 cm^{-1} evoluindo quase que linearmente com as bandas próximas de 198 cm^{-1} , 222 cm^{-1} e 335 cm^{-1} . Isto é um indício de que uma mudança estrutural ou que uma nova fase esteja surgindo. Entretanto, de acordo com a referência (Melendres, Narayanasamy *et al.*, 1989) uma das bandas Raman do TiO_2 rutilo está próxima de 650 cm^{-1} (vide Tabela 8). Portanto a evolução do espectro em torno das novas bandas decorrentes da adição de Bi_2O_3 , 198 cm^{-1} , 222 cm^{-1} , 335 cm^{-1} em TFNO04 e TFNO06, 340 cm^{-1} em TFNO08 e TFNO10 e 661 cm^{-1} , pode ser o indício da coexistência da fase pirocloro BFNO – cúbico, da fase TiO_2 –

rutilo juntamente com a permanência da fase majoritária TFNO – rutilo por meio das suas bandas principais isoladas ou presentes nas bandas assimétricas, decorrentes das bandas mais intensas da fase pirocloro BFNO – cúbico. Baseando-se nas bandas de alguns niobatos (BMN: 164 cm^{-1} , 230 cm^{-1} e 346 cm^{-1} , BZN: 180 cm^{-1} , 256 cm^{-1} e 342 cm^{-1}), observados na literatura, os resultados têm bandas próximas das identificadas aqui (Arenas, Gasparov *et al.*, 2010). Vários outros pirocloros foram estudados, onde já foi observado que a banda assinada como E_g varia consideravelmente na literatura (327 cm^{-1} , 330 cm^{-1} , 331 cm^{-1} , 340 cm^{-1}) (Arenas, Gasparov *et al.*, 2010). Uma lista dos resultados e as respectivas referências são apresentadas na Tabela 8 abaixo.

Tabela 8 - Frequências Raman para pirocloros cúbicos.

<i>Frequências Raman dos pirocloros com estrutura cúbica (cm^{-1})</i>							<i>Assinaturas</i>
[6] $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Garbout, Rubbens <i>et al.</i> , 2008)	[6] $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Garbout, Rubbens <i>et al.</i> , 2008)	[7] BMN (Arenas, Gasparov <i>et al.</i> , 2010)	[7] BZN (Arenas, Gasparov <i>et al.</i> , 2010)	[8] $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Gupta, Brown <i>et al.</i> , 2001)	[8] $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Gupta, Brown <i>et al.</i> , 2001)	Este Trabalho	Todas as Referências [6 - 8]
-	-	73	77	78	75	-	F_{1u}
-	-	164	180	140	136	198	F_{1u}
220	211	230	256	225	220	222	F_{2g}
308	312	-	-	285	270	-	E_g
328	-	346	342	317	320	335	$^{[7]}E_g + F_{2g}$ $^{[8]}F_{2g}$
-	-	-	-	400/440	400/450	-	F_{1u}
451	446	419	420	-	-	390*	F_{2g}
523	518	511	526	515	525	-	A_{1g}
-	-	-	-	550	570	-	F_{1u}
588	562	599	610	580	590	623**	F_{2g}
712	695	786	766	-	-	-	-
-	-	860	830	-	-	-	-

**Esta banda pode está presente juntamente com a banda 621 do TFNO – rutilo!

Fonte: Próprio autor.

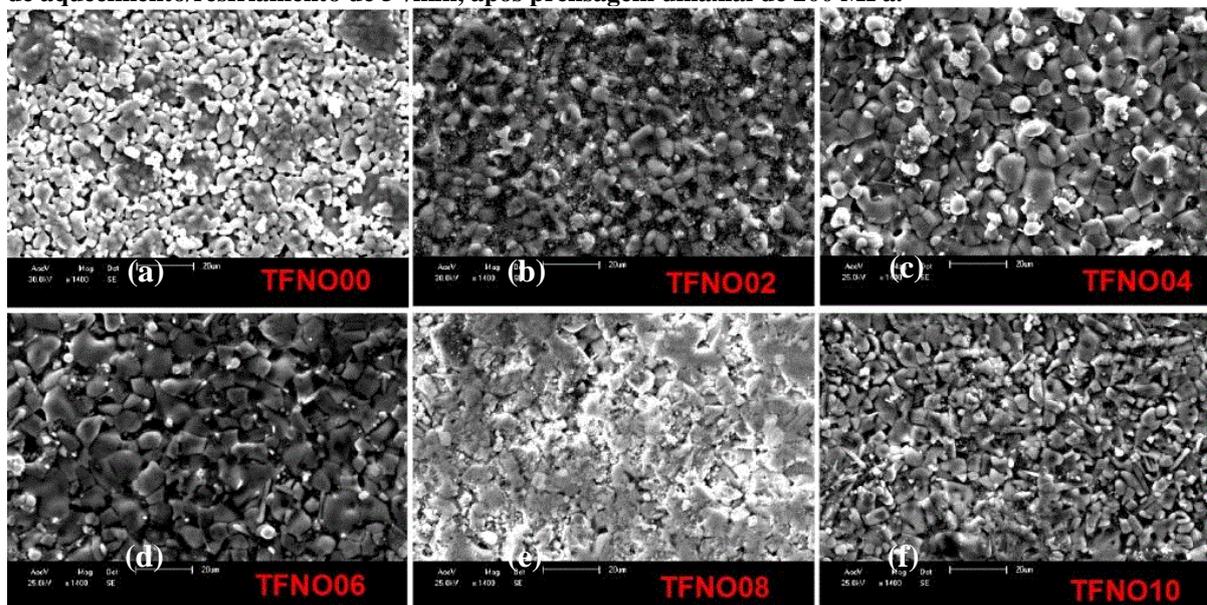
A evolução dos espectros Raman, Figura 30, mostra algumas mudanças importantes que corroboram com os resultados de raios-X. Os modos de Raman localizados em cerca de 665 cm^{-1} aumentam a sua intensidade em todas as amostras quando observas-se o aumento do percentual de adição em massa de Bi_2O_3 . Os resultados sugerem que é possível ocorrer a formação de TiO_2 -rutilo, devido à substituição por Bi_2O_3 como já discutido nos resultados de raios-X acima. Os modos localizados em 620 e 610 cm^{-1} desaparecer para uma adição de 10% em massa Bi_2O_3 .

O espectro de Raman da segunda fase representa um pequeno número de pontos no mapa de Raman obtido neste experimento particular. No entanto, estes resultados implicam que os referidos aglomerados, que formam a segunda fase, evoluem para aglomerados em que a segunda fase e o TiO_2 -rutilo são predominantes.

4.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A Figura 31(a – f) mostra as micrografias, a temperatura ambiente das amostras TFNO–00, TFNO–02, TFNO–04, TFNO–06, TFNO–08 e TFNO–10, respectivamente. Com relação à amostra TFNO–00 (Figura 31a), pode-se observar a presença de aglomerados e muitos poros relacionados à fase majoritária TiFeNbO_6 . Já para a cerâmica TFNO–02 (Figura 31b) foram notados aglomerados com maiores tamanhos de grão e de poros relativo à amostra TFNO–00. Foi também observado em todas as amostras com adições de Bi_2O_3 (TFNO–02, TFNO–04, TFNO–06, TFNO–08 e TFNO–10) o aparecimento de morfologias de grãos (placas e bastões) relacionados à formação da fase secundária $\text{Bi}_{1.721}\text{Fe}_{1.056}\text{Nb}_{1.134}\text{O}_7$ (BFNO) (Gao, Zhou *et al.*, 2005; Wu, Wei *et al.*, 2010). Estes grãos foram contados e correlacionados com os picos de maior intensidade DRX da fase BFNO, onde as retas de regressão linear dos gráficos de log-log da Figura 31b deram ambas as inclinações próximas de 8%. A formação da fase secundária é devido ao efeito da adição de Bi_2O_3 como fase líquida a 825°C (ponto de fusão do óxido de bismuto) (Axelsson e Alford, 2006), temperatura inferior a de sinterização das amostras cerâmicas, que atingiram 1125°C por cinco horas. O tamanho do grão relacionado à fase majoritária continuou aumentando para as amostras TFNO–04 e TFNO–06, com 4% e 6% de adição de Bi_2O_3 , respectivamente. Por conseguinte ele começou a reduzir para adições maiores de óxido de bismuto (8% e 10% de Bi_2O_3), indicando que Bi_2O_3 atua como um inibidor de crescimento de grão em altas concentrações (Wang, 210; Mahajan, Thakur *et al.*, 2009; Wu, Wei *et al.*, 2010), enquanto na fase secundária o aumento do tamanho e quantidade de grão continuou desde TFNO–02 a TFNO–10 (Figura 31(a – f)). Esta ocorrência foi confirmada pela análise de DRX, pois se percebe um aumento assintótico até 6% de adição de Bi_2O_3 nos parâmetros de rede da fase secundária, seguindo por um aumento monotônico de 6% a 10%, entretanto, neste ultimo intervalo de adição de Bi_2O_3 a fase principal tem seus parâmetros de rede reduzidos de forma assentuada, indicando claramente que o crescimento do grão da fase TFNO foi afetado pela formação da nova fase (BFNO) advinda das adições de Bi_2O_3 .

Figura 31 – Micrografias (MEV), a temperature ambiente, da superfície das amostras TFNO-00, TFNO-02, TFNO-04, TFNO-06, TFNO-08 e TFNO-10, respectivamente, sinterizadas a 1125°C por 5 h a uma taxa de aquecimento/resfriamento de 5°/min, após prensagem uniaxial de 200 MPa.



Fonte: Próprio autor.

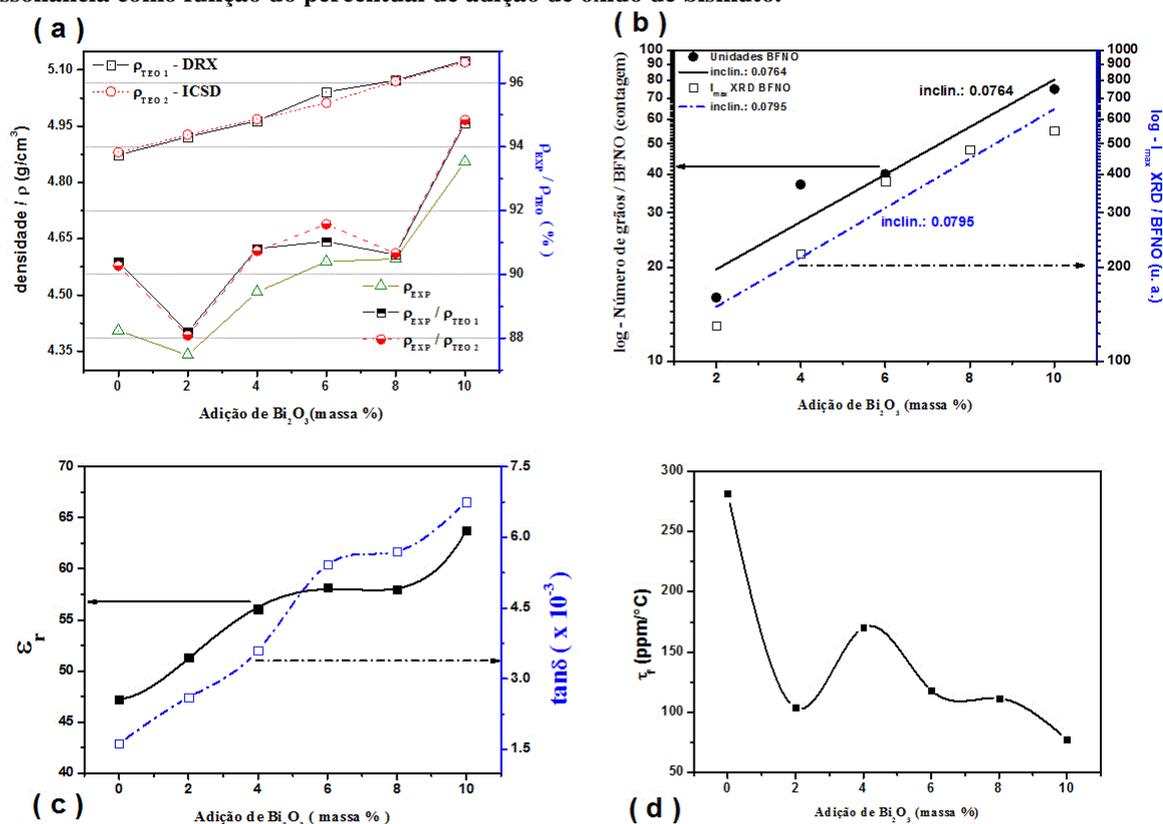
A adição de bismuto possivelmente restringe o crescimento de grão impedindo a mobilidade de contorno de grão por meio da reação entre o aditivo de sinterização (Bi_2O_3) e a cerâmica a base de TiFeNbO_6 (Wu, Wei *et al.*, 2010). As duas contribuições seguintes, maiores tamanhos de grão e pequena porosidade, foram confirmadas na análise de DRX e medidas de densidade indicando que a adição de Bi_2O_3 influencia no aumento de densidade das amostras. As densidades das amostras estão na faixa de 88% a 95% da densidade teórica calculada a partir da difração de raio – X e ICSD, usando o método de Arquimedes como pode ser observado na Figura 32a.

4.4 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA E DIELETRICA

Com a intenção de relacionar as diversas caracterizações em benefício de uma discussão que vincule a preparação do material com suas qualidades dielétricas como produto final, foi contruída a Figura 32. Com essa intenção a Figura 32a mostra as densidades experimental, teórica e densidades relativas em função da adição de Bi_2O_3 , calculadas a partir da difração de raio-X e ICSD, por meio do método de Arquimedes. Enquanto a Figura 32b, mostra os gráficos de log-log da contagem de grãos e dos picos mais intensos dos padrões de

de difração raio-X da fase BFNO, obtidos em relação ao percentual de adição de Bi_2O_3 para todas as adições (TFNO-02, TFNO-04, TFNO-06, TFNO-08 e TFNO-10).

Figura 32 - (a) Densidade experimental e teórica devidamente calculada a partir da DRX e ICSD, utilizando o método de Arquimedes em função do percentual de adição de Bi_2O_3 . (b) Gráficos de log-log da contagem de grãos e do pico mais intenso do padrão de raio-X da fase BFNO, obtidos em relação ao percentual de adição de Bi_2O_3 . (c) Permissividade e perda dielétrica e (d) coeficiente de temperatura de ressonância como função do percentual de adição de óxido de bismuto.



Fonte: Próprio autor.

A Figura 32c mostra como variaram a perda e permissividade dielétrica com o aumento da adição de óxido de bismuto. Enquanto a Figura 32d compara a estabilidade da frequência de ressonância de micro-ondas (τ_f) quando varia a temperatura para as seis amostras.

De maneira geral, pode-se observar que a perda e permissividade dielétrica aumentam com o aumento da adição de óxido de bismuto, o que era esperado, visto que maiores densidades para amostras com maiores percentuais de adição (Figura 32a) terão porosidade reduzida, bem como, a contribuição da permissividade da fase secundária, que é maior para amostra com estrutura pirocloro a base de bismuto e ferro, tem um fator de ponderabilidade para maiores valores de permissividade efetiva (Cann, Randall *et al.*, 1996).

Quanto aos valores de τ_f (Figura 32d), percebe-se uma queda assintótica destes da matriz (TFNO-00) para aqueles da cerâmica com 2% de adição de Bi_2O_3 (TFNO-02). Esta queda brusca é devido a uma competição entre o percentual de porosidade, que pode ser reduzido pela formação da fase líquida do Bi_2O_3 ou aumentada pela reação entre este aditivo de sinterização e elementos (Fe^{3+} e Nb^{5+}) possivelmente dissociados da fase principal. Esta reação pode ter sido catalizada também pela instabilidade provocada pelas vacâncias de oxigênio (O^{2-}), presentes em materiais a base de ferro e titânio (Wang, Hou *et al.*, 2013). Portanto a formação da fase secundária BFNO na amostra TFNO-02, potencialmente maior que a formação de fase líquida de Bi_2O_3 , aumentou o efeito de porosidade, o que levou a uma redução da densidade e um sutil aumento da permissividade, o que justifica também a grande queda do τ_f , pois tanto o óxido de bismuto como os pirocloros a base de bismuto e elementos com oxidação 3+ e 5+ tem valores negativos de τ_f . Evidência esta observada na Figura 32d, onde os valores de τ_f , a partir da amostra com 4% de adição de Bi_2O_3 caem uniformemente até o valor de 77,45 ppm/°C para a amostra TFNO-10 (10% de adição de Bi_2O_3). A Tabela 9 mostra um resumo das medidas de micro-ondas e o coeficiente de temperatura da frequência de ressonância (τ_f) devidamente obtidas a partir da técnica de Hakki – Coleman.

Tabela 9 - Medidas de micro-ondas para o coeficiente de temperatura da frequência de ressonância (τ_f) e obtidas da técnica de Hakki – Coleman: permissividade elétrica (ϵ_r), perda dielétrica ($\tan \delta$), frequência de ressonância dielétrica em GHz (f_r) do modo TE_{018} e razão de aspecto D/e , onde (e) é a espessura e (D) é o diâmetro, em mm.

Amostra	ϵ_r	$\tan \delta$	τ_f	f_r (GHz)	D/e
TFNO-00	47,23	0,0016	281,12	3,6856	2,018
TFNO-02	51,30	0,0026	103,79	3,6061	2,096
TFNO-04	56,08	0,0036	170,34	3,4536	2,033
TFNO-06	58,16	0,0054	118,19	3,3257	2,001
TFNO-08	58,01	0,0057	111,59	3,2811	2,010
TFNO-10	63,77	0,0068	77,45	3,2286	2,071

Fonte: Próprio autor.

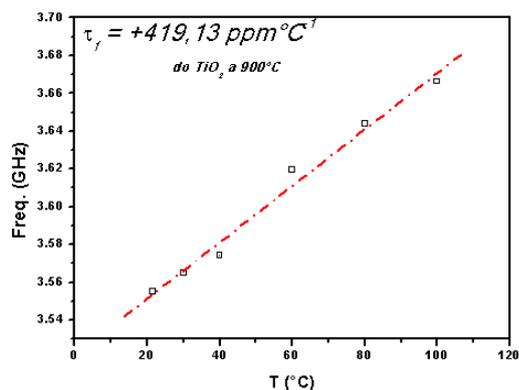
A partir da análise de raio-X (Figuras 26 e 28) e MEV pode-se observar a presença de duas fases confirmadas por duas morfologias de grão encontradas na microscopia eletrônica (Figura 31), portanto as cerâmicas com a matriz TiFeNbO_6 adicionadas de Bi_2O_3 , depois de sinterizada a 1125°C (TFNO-02, TFNO-04, TFNO-06, TFNO-08 e TFNO-10), consistem de dois grãos separados de TiFeNbO_6 e BFNO, tendo estrutura tetragonal e cúbica,

respectivamente, possuindo uma permissividade mediana com um τ_f positivo e uma alta permissividade com um τ_f negativo (Sousa, Saraiva *et al.*, 2014).

O efeito da porosidade nas amostras com maiores adições de óxido de bismuto não foi maior porque o aumento da densidade foi ponderado pela formação mais persistente de uma segunda fase e pela formação da fase líquida de traços de Bi_2O_3 não reagente, lembrando que o mesmo funde a 825°C aproximadamente.

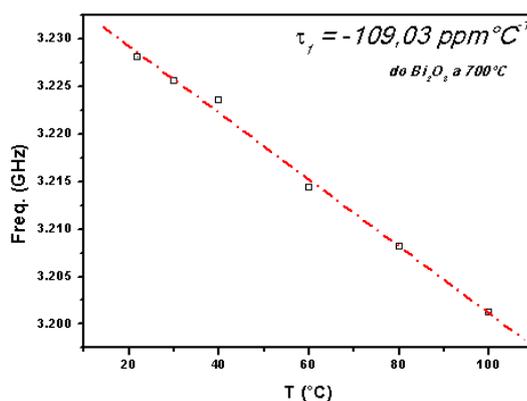
A partir da Figura 32d foi observado um aumento acentuado do τ_f da amostra com 2% de adição de Bi_2O_3 (TFNO-02) para a amostra com 4% de adição de Bi_2O_3 (TFNO-04). Uma das possíveis justificativas já foi dada, ou seja, para a amostra TFNO-02 o efeito da formação de BFNO nas propriedades dielétricas superou o efeito da porosidade. A outra justificativa, que complementa a anterior, é que o produto da reação BFNO tenha possivelmente deixado quantidades traços de TiO_2 menor que nas outras amostras, e maior reação significa maior porosidade, por isso a amostra TFNO-02 tem uma baixa densidade, chegando a um índice de porosidade em torno de 12%. Assim, o aumento acentuado já relatado decorre da possibilidade da maior presença de traços de TiO_2 , pois a porosidade de todas as outras amostras encontram-se, em ordem decrescente, entre 9,60% a 5,25%, ou seja, muito inferior (entre 20% e 55%) ao da amostra TFNO-02, o que explica a reação mais eficiente para formação da fase BFNO e conseqüente redução de quantidades traços de TiO_2 . Portanto o valor do τ_f é decorrente de uma média ponderada pela presença de TiFeNbO_6 ($\tau_f = +281 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$), $\text{Bi}_{1.721}\text{Fe}_{1.056}\text{Nb}_{1.134}\text{O}_7$ – BFNO (τ_f negativo) e traços de TiO_2 -rutilo (τ_f positivo). A presença de TiO_2 -rutilo é decorrente de ajustes estequiométricos advindo da formação da fase secundária BFNO durante o processo de sinterização a 1.125°C . A título de comparação são mostrados, nas Figuras 33 e 34, os gráficos com valores experimentais obtidos para o τ_f do TiO_2 a 900°C e do Bi_2O_3 a 700°C , ou seja, em uma faixa de temperatura afastada de seus respectivos pontos de fusão e em um nível de temperatura no qual a estrutura TiO_2 -rutilo prevalece.

Figura 33 - τ_f do óxido de titânio a 900°C



Fonte: Próprio autor.

Figura 34 – τ_f do óxido de bismuto a 700°C



Fonte: Próprio autor.

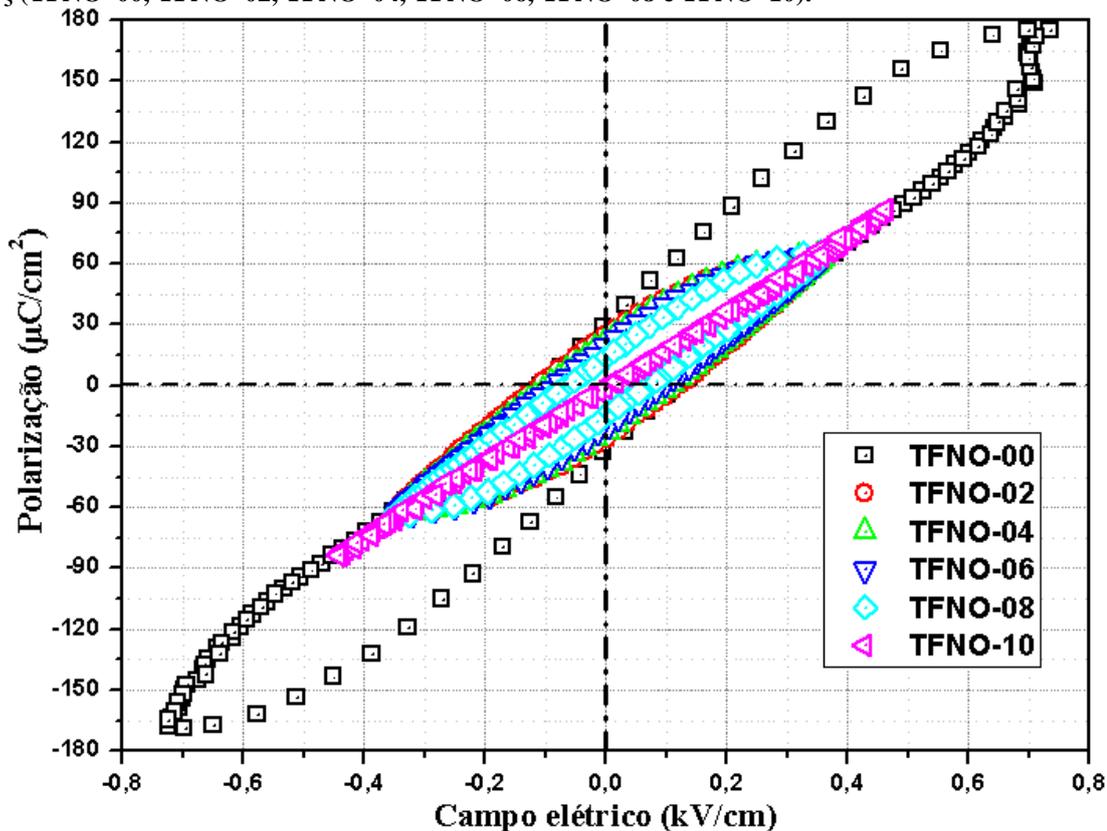
Foi observado na literatura um grupo de pirocloros de bismuto cerâmicos com estrutura cúbica com permissividades que podem variar de 67 a 250 e tangentes de perda menores que 0,011 (Cann, Randall *et al.*, 1996). Isto talvez justifique o fato, tanto do Bi_2O_3 , como da fase formada $\text{Bi}_{1.721}\text{Fe}_{1.056}\text{Nb}_{1.134}\text{O}_7$ (BFNO) degradarem a perda dielétrica das amostras cerâmicas, no entanto, como será apresentado posteriormente, isto não inviabiliza a aplicação das cerâmicas como antenas DRAs na faixa de micro-ondas .

4.5 HISTERESE ELÉTRICA

A técnica de histerese elétrica é uma análise que complementa a caracterização elétrica e dielétrica já relatada no item 4.4 deste capítulo. Os procedimentos realizados para permitir a aplicação desta técnica nas amostras cerâmicas já foram também detalhados no capítulo 3 (item 3.5.2). Aqui serão tratados apenas de aspectos decorrentes dos resultados obtidos desta aplicação para analisar a resposta ferroelétrica das amostras TFNO-00, TFNO-02, TFNO-04, TFNO-06, TFNO-08 e TFNO-10 e discutir o efeito das adições de Bi_2O_3 sobre esta resposta. Portanto, com base na revisão bibliográfica e nos resultados de histerese elétrica observados serão tiradas as conclusões esperadas advindos deste procedimento experimental.

A partir da Figura 35 é possível observar que a matriz TiFeNbO_6 sinterizada a 1.125°C e sem adição de Bi_2O_3 (TFNO-00) apresenta uma polarização de saturação maior que $180 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ para um campo elétrico aplicado de aproximadamente $750 \text{ V}/\text{m}$. No entanto, o efeito da adição de Bi_2O_3 possivelmente inibiu o crescimento de domínios ferroelétricos, isto porque para um valor de $400 \text{ V}/\text{m}$ apenas, de campo elétrico aplicado, todas as amostras adicionadas de óxido de bismuto apresentaram uma saturação em torno de $70 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Já no que diz respeito à polarização remanescente, ela cai de $30 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ para $15 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ aproximadamente, da amostra sem adição de bismuto (TFNO-00) para a amostra com 8% de adição de óxido de bismuto (TFNO-08), isso corresponde, em média, há uma queda de $3,75 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ de uma amostra para outra, ou seja, $30 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $26,25 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $22,5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $18,75 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ e $15 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, correspondente, respectivamente aos valores para as amostras, TFNO-00, TFNO-02, TFNO-04, TFNO-06 e TFNO-08. Com relação à polarização macroscópica ela é anulada para valores de campo coercivo que variam de $-110 \text{ V}/\text{m}$ a $-60 \text{ V}/\text{m}$ conforme aumenta a adição de óxido de bismuto de 0% a 8%, da amostra TFNO-00 para a amostra TFNO-08.

Figura 35 – Histerese elétrica das amostras cerâmicas com adições de 0%, 2%, 4%, 6%, 8% e 10% de Bi_2O_3 (TFNO-00, TFNO-02, TFNO-04, TFNO-06, TFNO-08 e TFNO-10).



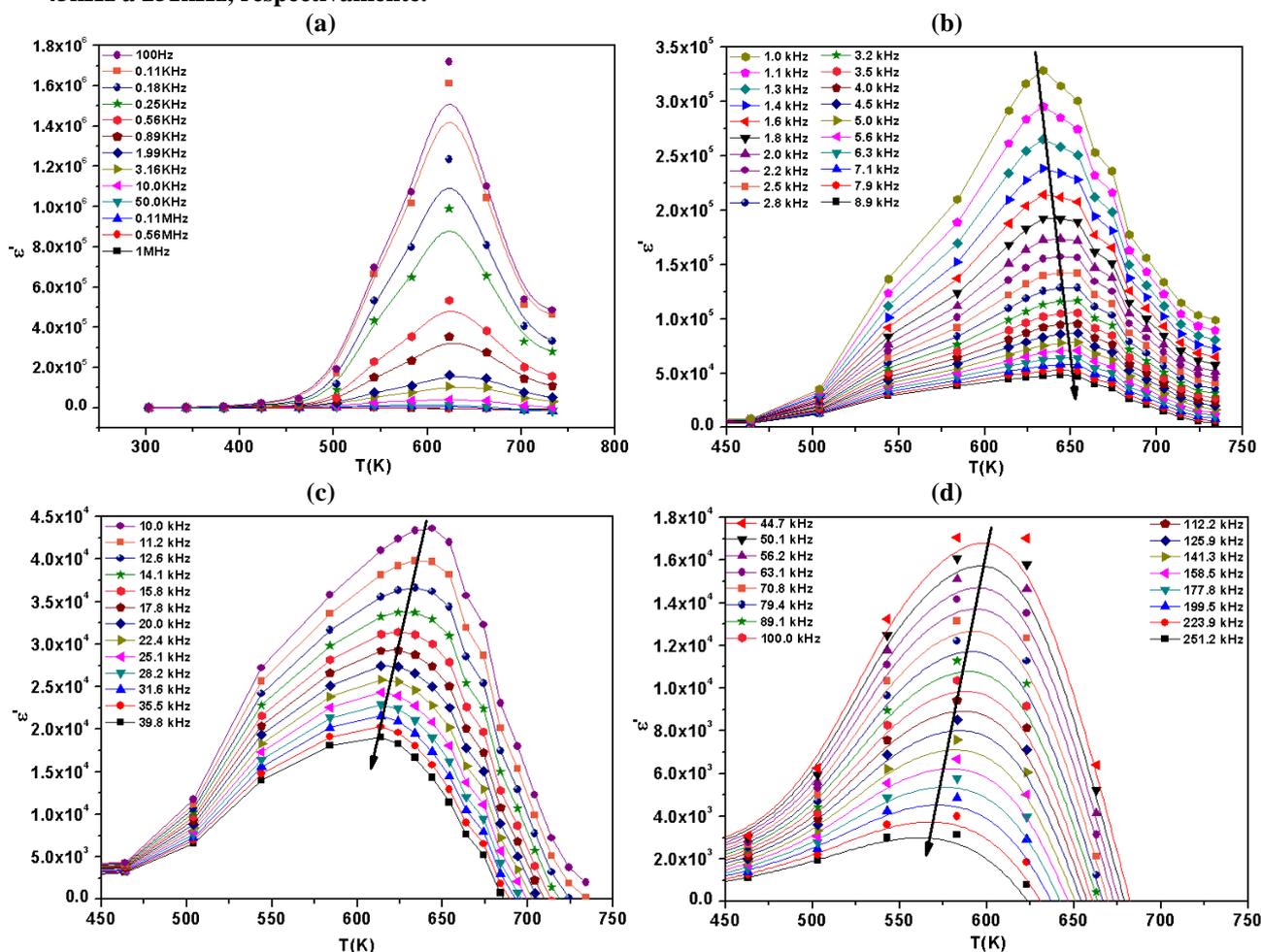
Fonte: Próprio autor.

Assim a curva de histerese no quadrante inferior esquerdo da Figura 35 é desenhada para as mesmas intensidades de campo do quadrante superior direito, mas com sentido invertido, de tal forma que, os valores de polarização de saturação, polarização remanescente e campo elétrico coercivo, são os mesmos, mas também com sinal trocado, ou seja, os quadrantes são simétricos em relação aos eixos x e y. De todas as seis amostras analisadas apenas a amostra com 10% de adição de óxido de bismuto tem valores desprezíveis de polarização de saturação, polarização remanescente e campo elétrico coercivo. De forma geral, podemos concluir que a característica ferroelétrica da fase majoritária TiFeNbO_6 foi afetada pela presença adição de óxido de bismuto. A mais provável justificativa é que a formação da fase secundária $\text{Bi}_{1.721}\text{Fe}_{1.056}\text{Nb}_{1.134}\text{O}_7$ (BFNO) tenha domínios ferroelétricos que encontram-se desalinhados em relação aos domínios ferroelétricos da fase principal. Esta conclusão pode ser confirmada pela morfologia e orientação dos cristalitos observados no MEV e pela presença em maior grau da fase BFNO em amostras com adições cada vez maiores de óxido de bismuto, confirmada pela difração de raio-X. Este comportamento chega ao limite quando a amostra passa a ser completamente paraelétrica (dielétrico normal) quando a adição de Bi_2O_3 chega a 10%, condição observada para a amostra TFNO-10.

Como já foi apresentado na revisão da literatura (Harrison, 2004; Hou, Shi *et al.*, 2012), uma pressão hidrostática negativa, possivelmente ocasionada pela prensagem uniaxial de 200 MPa, pode ter levado ao comportamento ferroelétrico das amostras, pois esta pressão diminui a repulsão de curto alcance e isso leva a uma estrutura expandida.

A matriz cerâmica sinterizada apresentou transição de fase difusa característico de ferroelétrico relaxor, mas com diferenças no comportamento da permissividade máxima quando comparam-se os valores em alta frequência com os de baixa frequência. Em baixas frequências a permissividade máxima se desloca para faixa de maiores temperaturas absolutas com o aumento da frequência, mas em altas frequências a permissividade máxima tem o comportamento inverso, ou seja, o máximo desloca-se para a região de menores temperaturas absolutas conforme aumenta a frequência. Possivelmente seja este o indício do efeito da elevada pressão hidrostática na amostra TFNO-00. Quanto à temperatura no qual ocorre a transição de fase ferroelétrica-paraelétrica, pode-se dizer que ela ocorre para valores em torno de 600K, dentro da região de transição de fase difusa, ou seja, de 550K a 650K, como podemos observar na Figura 36. As temperaturas de transição encontradas concordam com os valores que foram verificados por outros autores (Mani, Achary *et al.*, 2008; Shi, Y., Hou, Y.-D. *et al.*, 2010; Yao e Liu, 2010)

Figura 36 – Curvas de permissividade real em função da temperatura absoluta da amostra cerâmica TFNO-00 para várias faixas de frequência, (a) 100Hz a 1MHz, (b) 1kHz a 9kHz, (c) 10kHz a 40kHz, (d) 45kHz a 251kHz, respectivamente.



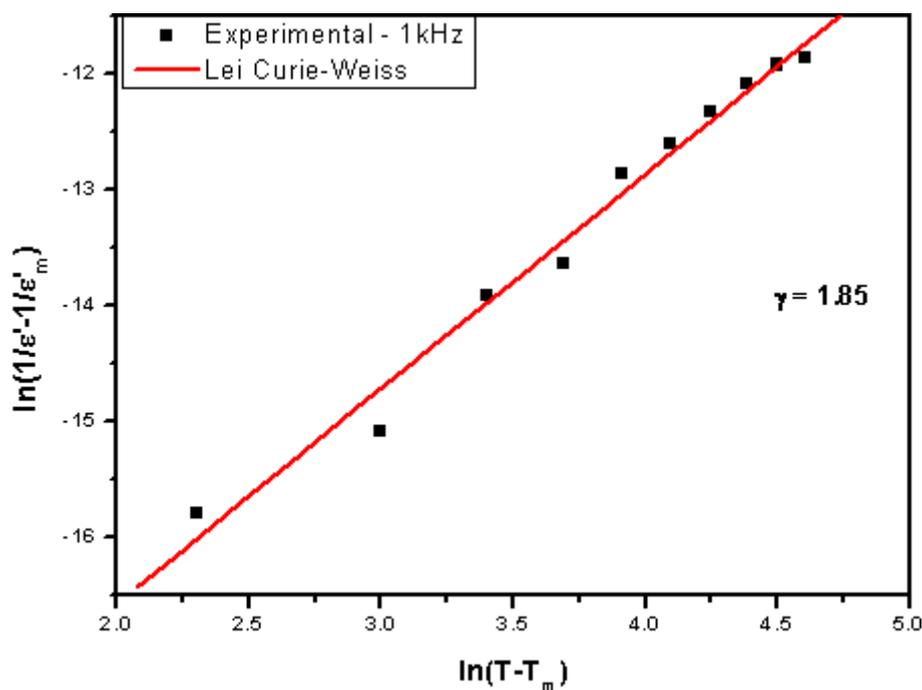
Fonte: Próprio autor.

Na intenção de melhor caracterizar a transição de fase difusa, foi empregada a lei de Curie-Weiss modificada por Uchino e Nomura (K. Uchino e S. Nomura, 1982):

$$\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon_m} = \frac{(T - T_m)^\gamma}{C} \quad (4.5.1)$$

onde C e γ são constantes e γ é chamado de coeficiente de difusão que varia entre 1 (um ferroelétrico normal) e 2 (um ferroelétrico relaxor ideal). Um gráfico de $\ln(1/\varepsilon - 1/\varepsilon_m)$ em função de $\ln(T - T_m)$ em 1kHz para a matriz cerâmica TiFeNbO_6 é mostrado na Figura 37. A inclinação da curva de regressão linear usada para determinar o valor do coeficiente de difusão determinou um γ igual a 1,85, valor que está entre 1 e 2, o que sugere a ocorrência de um comportamento relaxor.

Figura 37 - gráfico de $\ln(1/\epsilon-1/\epsilon_m)$ em função de $\ln(T-T_m)$ em 1KHz para a matriz cerâmica TiFeNbO_6 .

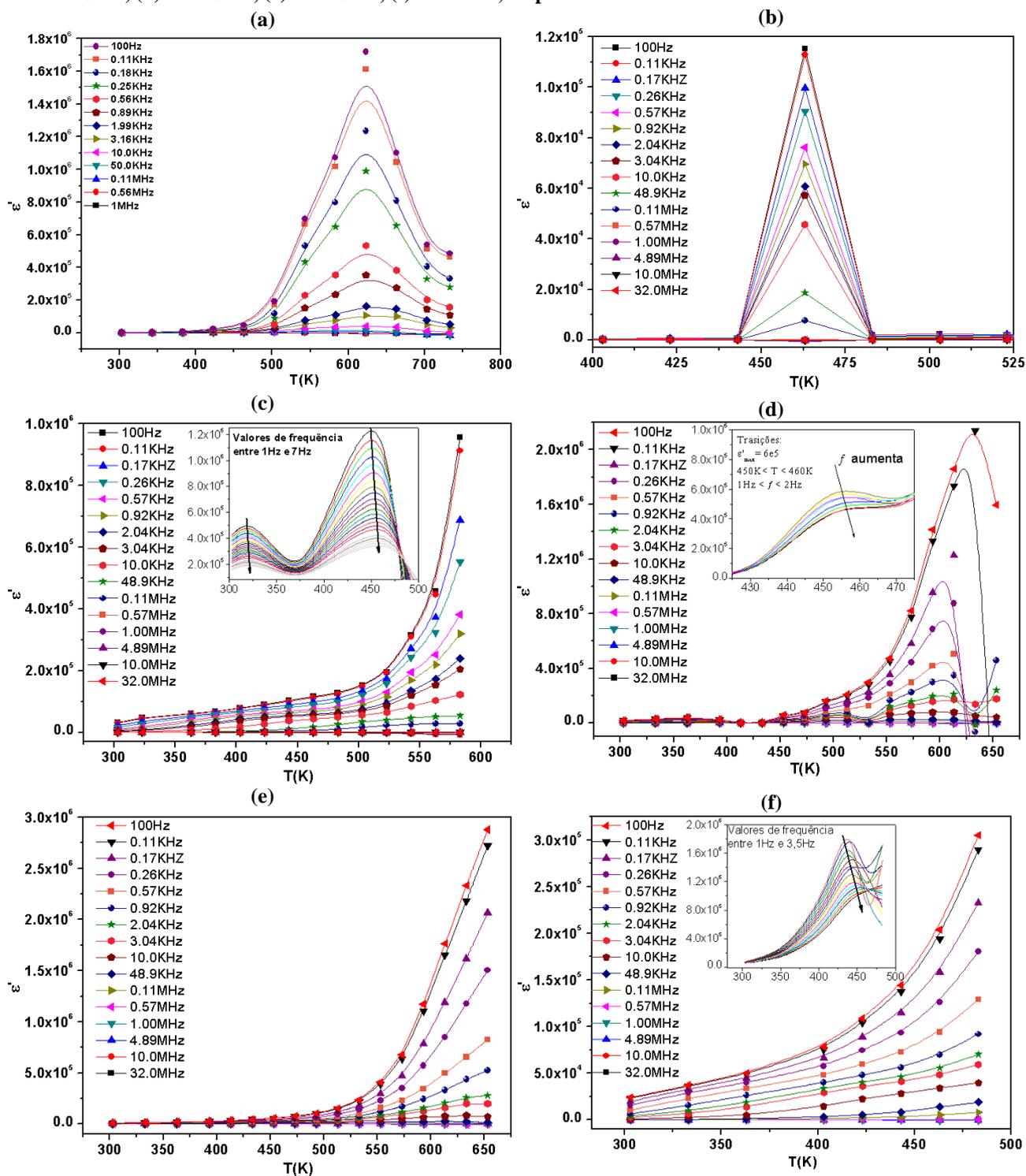


Fonte: Próprio autor.

Na Figura 38 são apresentadas as curvas de permissividade como função da temperatura absoluta das seis amostras estudadas. Observa-se aparentemente que apenas duas amostras apresentaram transição de fase. A amostra TFNO-02 apresentou transição ferroelétrico-paraelétrica aguda na temperatura de 463 K e a amostra TFNO-06 apresentou uma transição de fase difusa entre as temperaturas de 575 K a 625 K. A permissividade máxima para a amostra TFNO-02 é de $1,2 \times 10^5$, já a amostra TFNO-06 tem um máximo de permissividade próximo de $2,2 \times 10^6$ em 625 K na frequência de 110 Hz.

Shi, Y., Hou, Y. –D. et al. (2010) concluíram que um perfil afilado do ciclo de histerese elétrica indica uma baixa ou mesmo a não existência de uma corrente de fuga, assim como, que com o aumento do campo elétrico aplicado a polarização remanescente e coerciva aumentam junto com a expansão do ciclo de histerese para a amostra FeTaTiO_6 . Consideraram que o valor muito pequeno de polarização remanescente encontrado ($0,6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) para esta amostra seja devido a uma microestrutura de grãos finos. Encontraram também uma temperatura de transição em torno de 550 K com uma perda dielétrica uma ordem de grandeza inferior ($\tan\delta = 0,03$) ao valor já verificado em outros trabalhos, como também, a permissividade máxima encontrada foi uma ordem de grandeza inferior a que foi verificada por Mani et. al. (2008) na mesma frequência de 530 Hz ($\epsilon_m = 5,0 \cdot 10^4$).

Figura 38 - Curvas de permissividade real em função da temperatura absoluta para várias frequências (100Hz a 32MHz) das amostras cerâmicas (a) TFNO-00 (frequências de 100Hz a 1MHz), (b) TFNO-02, (c) TFNO-04, (d) TFNO-06, (e) TFNO-08, (f) TFNO-10, respectivamente.



Fonte: Próprio autor.

Ocorreram transições em frequências bem baixas (entre 1Hz e 10Hz aproximadamente), onde, de forma geral a temperatura de transição esteve próxima de 450 K.

Este tipo de comportamento foi observado para as amostras TFNO-04, TFNO-06 e TFNO-10. Esses altos valores de permissividade em baixas frequências podem ser atribuídos a defeitos, tais como vacâncias de oxigênio que podem ter surgido da redução parcial de íons Fe^{3+} para Fe^{2+} durante o processo de sinterização e atuam como espaços de carga que desempenha um importante papel na polarização em baixas frequências (Noguchi e Miyayama, 2001).

De maneira geral, quanto às características de polarização e transição de fase, as amostras aqui analisadas comportaram-se da forma esperada e já relatada na literatura. A temperatura de transição permaneceu próxima 550 K e com uma permissividade dielétrica relativa bastante elevada, como foi verificado em outros trabalhos. No entanto este trabalho não tem a pretensão de discutir por completo as diversas transições que poderiam surgir advindos de várias causas específicas. Assim, dentro do que se propõe analisar neste estudo, as amostras TFNO-00, TFNO-02, TFNO-04, TFNO-06, TFNO-08 e TFNO-10, apresentaram no geral, transições acima de 550K e valores de permissividade máxima superior a $5,0 \times 10^4$. Na verdade, conforme observado na Figura 38, para uma frequência de 570 Hz as permissividades apresentam um máximo em torno de 6×10^5 ($T_m=625\text{K}$), 8×10^4 ($T_m=463\text{K}$) e 5×10^5 ($T_m=613$), para as amostras TFNO-00, TFNO-02 e TFNO-06, respectivamente. Também pode-se afirmar que o efeito de altos valores de polarização sejam decorrentes, com base no que foi observado por Shi, Y., Hou, Y. –D. et al. (2010), de uma microestrutura de grãos grandes, o que concorda com a análise de microscopia eletrônica, onde é visível um crescimento dos cristalitos das duas fases presentes até 6% de adição de óxido de bismuto, que permaneceu para a fase secundária até 10% de adição de Bi_2O_3 , mas para a fase majoritária foi seguida de uma queda também até a amostra com adição de 10% de Bi_2O_3 . Um inspeção visual denuncia valores próximos de algumas unidades de micrômetro para a amostra TFNO-00 que evoluem para valores da ordem de algumas dezenas de micrômetro para a amostra com TFNO-06, mas depois tem uma queda da ordem de 5 dezenas de micrômetro.

Além das aplicações às quais são destinadas as amostra, ou seja, capacitores, filtros em RF ou antenas na faixa de micro-ondas, como veremos posteriormente, as amostras TFNO-00, TFNO-02, TFNO-04, TFNO-06 e TFNO-08, apontam para possibilidade de aplicação em memórias de acesso randômico não volátil (*NvRAMs – nonvolatile random access memories*). Isso se deve ao fato delas apresentarem alta polarização remanescente, entre $15 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ e $30 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (Noguchi e Miyayama, 2001).

4.6 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA EM RADIOFREQUÊNCIA

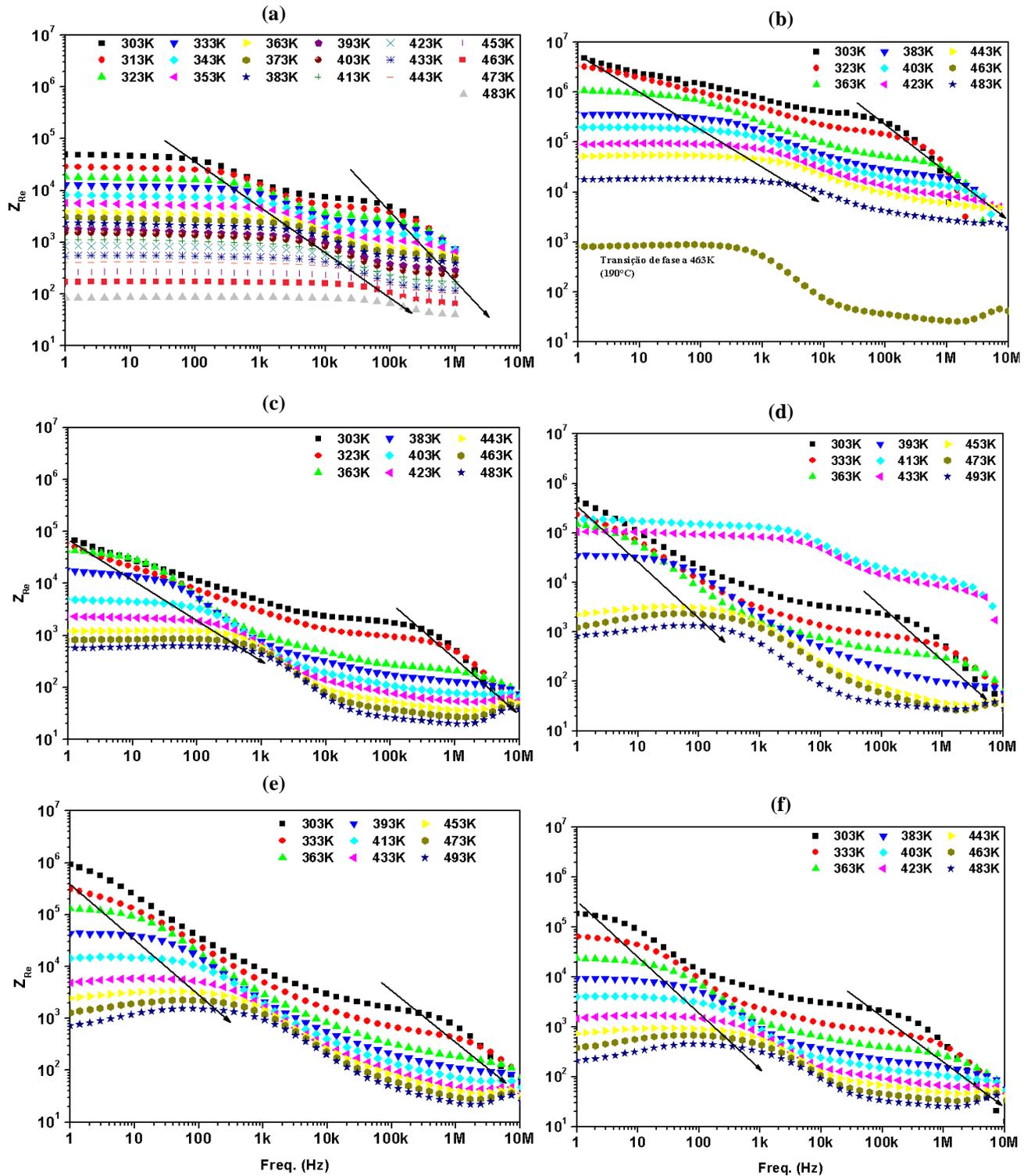
Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos da técnica de espectroscopia de impedância na região de radiofrequência do espectro eletromagnético. Aqui também, como em todas as outras técnicas já apresentadas, objetiva-se caracterizar as amostras cerâmicas com fase principal TiFeNbO_6 com adições diversificadas de Bi_2O_3 , ou seja, as já denominadas TFNO-00, TFNO-02, TFNO-04, TFNO-06 e TFNO-10. Vale ressaltar que optou-se por discutir no capítulo anterior (4.5), os gráficos que apresentaram a variação da permissividade real em função da temperatura para várias frequências, pois desta maneira houve mais coerência em analisar as propriedades ferroelétricas das amostras e sua evolução com a adição de Bi_2O_3 ao compara-la com a polarização correspondente.

Optou-se também pela análise dos espectros de impedância em suas componentes real e imaginária, pois se verificou um aumento na densidade das amostras e um crescimento no tamanho grão das fases presentes para as amostras até 6% de adição de Bi_2O_3 , seguido de uma queda para amostras com 8 e 10% de adição, o que sugere a evidência de uma condutividade de contorno de grão mais pronunciada nas amostras TFNO-08 e TFNO-10, com 8% e 10% de Bi_2O_3 , o que torna difícil a identificação das características ressonantes por meio do módulo elétrico.

A Figura 39 apresenta a parte real da impedância complexa como função da frequência para várias temperaturas para as seis amostras cerâmicas da presente proposta, (a) TFNO-00, (b) TFNO-02, (c) TFNO-04, (d) TFNO-06, (e) TFNO-08 e (f) TFNO-10. Uma primeira inspeção aponta a presença de dois processos de relaxação em todas elas. Pode ser observado que os valores de impedância para o qual o processo de relaxação é iniciado, reduzem à medida que se deslocam para frequências mais altas. Em todas as amostras é também visível que o espectro é mais alargado em baixas frequências. Observando o espectro de impedância entre 1 Hz e os valores de frequência a esquerda da primeira relaxação, entre os valores extremos de temperatura, constatamos que: Para as amostras TFNO-00 e TFNO-02, Figura (a) e (b), o espectros variam na ordem de $10^3 \Omega$; Para a amostra TFNO-04, Figura (c), o espectro varia na ordem de $10^2 \Omega$. Já para todas as outras três amostras essa variação, entre os extremos de temperatura é da ordem de $10^3 \Omega$. As amostras TFNO-02 e TFNO-06 apresentaram, no entanto, comportamentos anômalos. A amostra TFNO-02 tem uma transição em 463 K, ou seja, o pico na permissividade real é justificado por uma queda na impedância real na temperatura que corresponde a uma transição ferroelétrica. Quanto à amostra com 6%

de adição em massa de Bi_2O_3 , o comportamento anômalo pode ser devido à ocorrência de defeitos ocasionada pela não uniformidade na distribuição dos tamanhos de grão e porosidade, assim a resistência à condução é aumentada pela descontinuidade destas duas características.

Figura 39 – Parte real da impedância complexa, medidas em Ohm (Ω), em função da frequência para várias temperaturas (entre 303 K e 493 K). (a) TFNO-00, (b) TFNO-02, (c) TFNO-04, (d) TFNO-06, (e) TFNO-08 e (f) TFNO-10.



Fonte: Próprio autor.

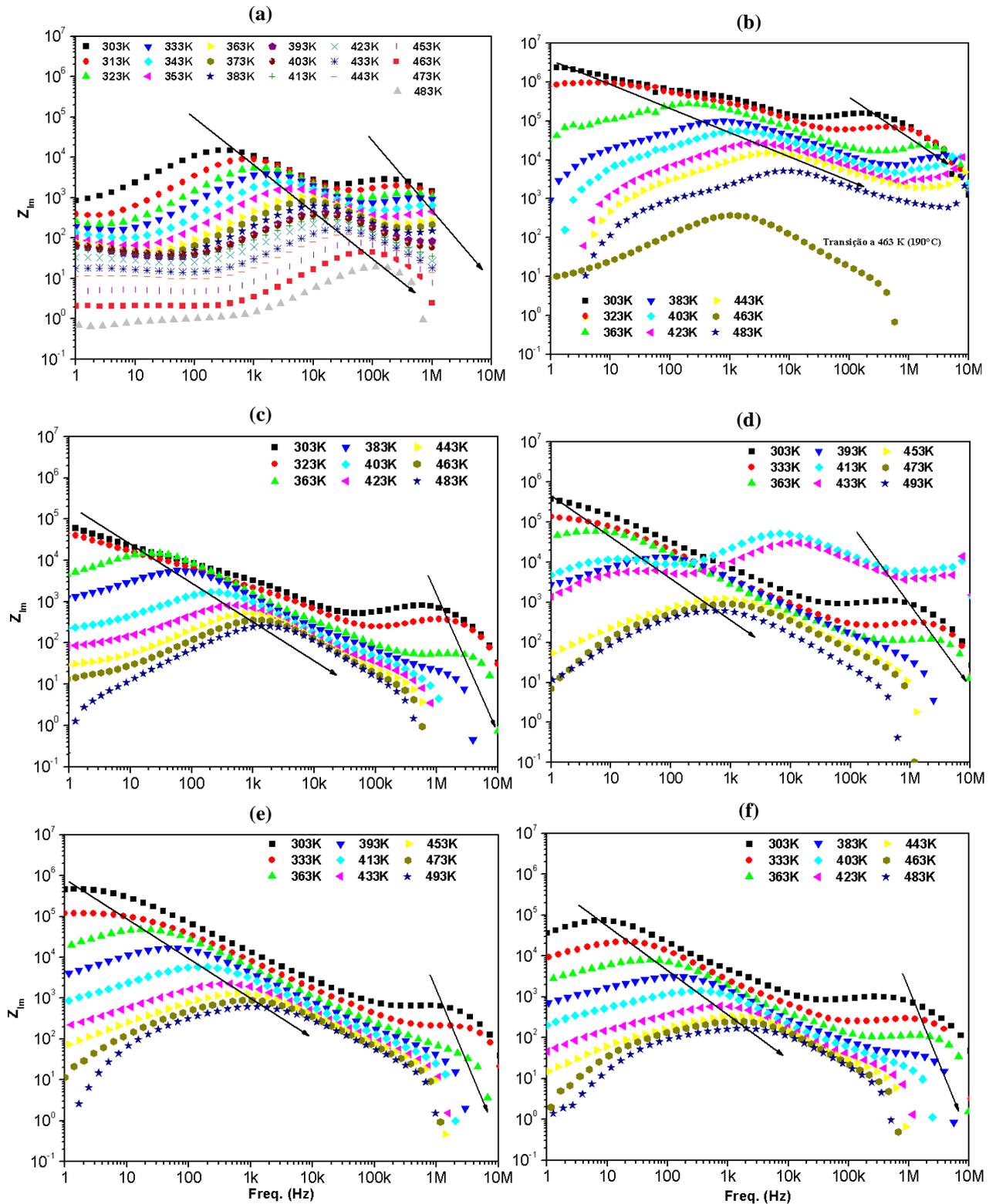
Pode ser atribuído também ao comportamento anômalo da amostra TFNO-06, uma introdução de um segundo tempo de relaxação ocasionado pela presença da fase secundária $\text{Bi}_{1.721}\text{Fe}_{1.056}\text{Nb}_{1.134}\text{O}_7$ (BFNO) (Bauerle, 1969), pois uma presença em termos de tamanho e quantidade de grãos desta fase pode levar a este comportamento, visto que a partir daí os grãos desta fase aumentam mais sutilmente e os da fase principal (TiFeNbO_6) passam a ter o tamanho reduzido (amostras TFNO-08 e TFNO-10).

Como o campo elétrico tem um efeito estático em baixas frequências, é esperado um aumento na condutividade com o aumento da temperatura, ou seja, conforme a temperatura aumenta a impedância diminui. Este comportamento foi observado em todas as amostras. Todavia, em frequências bem altas, o campo oscila muito rapidamente, assim os dipolos contribuem menos para polarização global e contribuem mais para a condução de interior de grão conforme aumenta a frequência. Assim, tanto na Figura 39 como na Figura 40, na faixa de frequência aproximada entre 1 kHz e 10 MHz, pode-se observar que os espectros de impedância, tanto real como imaginário, estão mais estreitos, isso é indício de uma tendência a um tempo de relaxação que não depende da temperatura em altíssimas frequências.

De forma análoga ao que ocorreu para a impedância real, a impedância imaginária tem um comportamento no qual o pico de impedância desloca-se para regiões de altas frequências conforme se aumenta a temperatura (Vide Figura 40 (a – f)). Quanto à amplitude do pico de impedância, é visto que ele diminui conforme a temperatura aumenta. Isso pode ser explicado pelo fato de que uma orientação de dipolo em um estado de temperatura mais elevada $T(f)$, num dada frequência f , aumenta a impedância complexa momentaneamente, no entanto, após a ocorrência da relaxação, que acontece depois de um tempo τ igual ao inverso de f ocorrerá a ativação de uma condução que somada à condução de interior de grão irá reduzir os valores de impedância. De forma geral pode-se afirmar que uma mudança na frequência de máximo indica a condução ativa associada com a característica de reorientação de dipolo desse sistema de alta permissividade e a condução localizada no interior dos grãos (Raymond, Font *et al.*, 2005).

Observando as Figuras 40 e 41 é possível especular-se, de acordo com Raymond, Font *et al.* (2005), que a forma alargada e assimétrica dos picos de impedância imaginária para todas as amostras e nos picos do módulo elétrico imaginário entre as frequências de 1 Hz e 10 kHz e entre as frequências de 100 kHz e 10 MHz, nas amostras com 4%, 6%, 8% e 10% de adição em massa de Bi_2O_3 , sugere uma distribuição de tempos de relaxação.

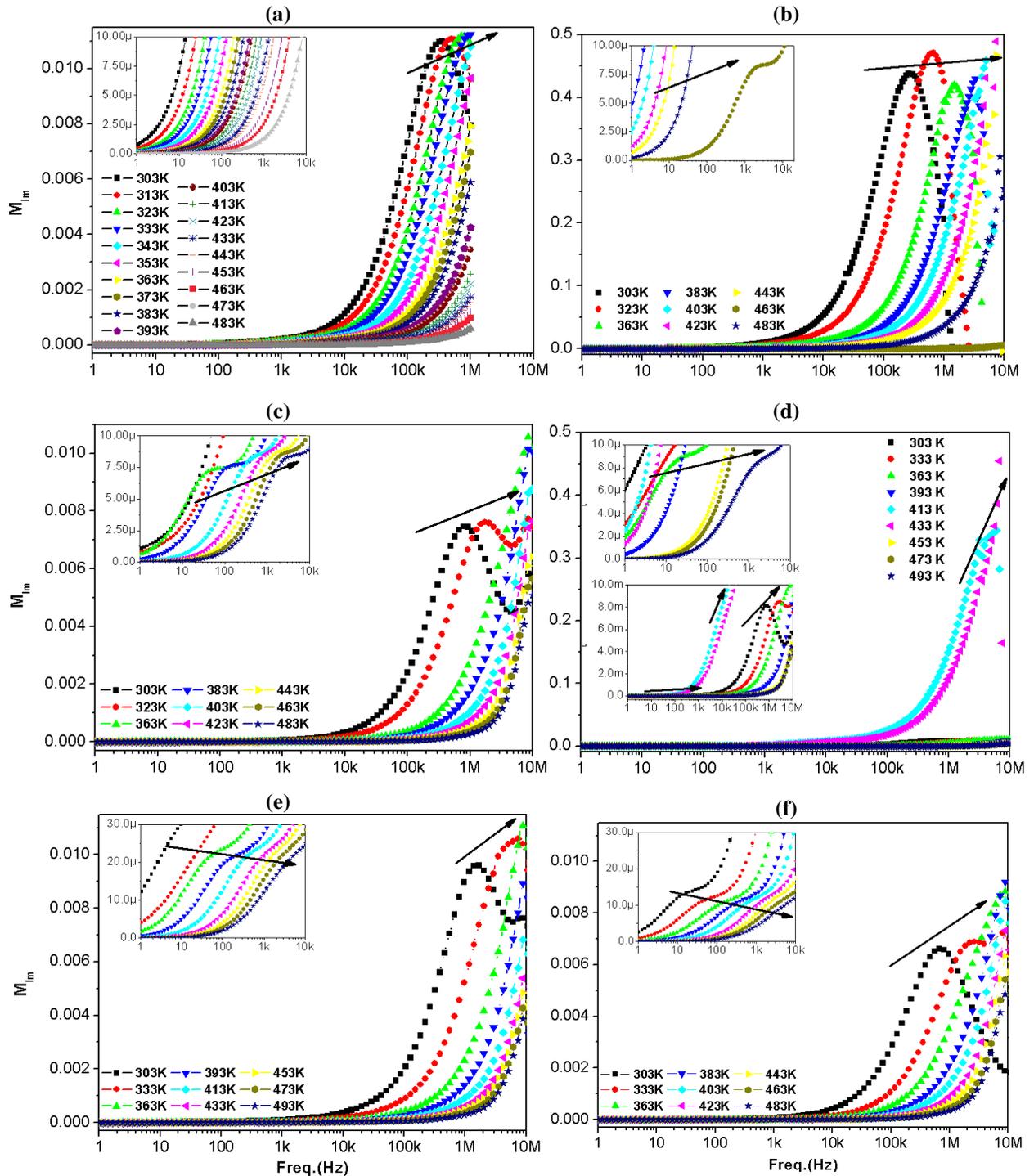
Figura 40 - Parte imaginária da impedância complexa, medidas em Ohm (Ω), em função da frequência para várias temperaturas (entre 303 K e 493 K). (a) TFNO-00, (b) TFNO-02, (c) TFNO-04, (d) TFNO-06, (e) TFNO-08 e (f) TFNO-10.



Fonte: Próprio autor.

Esta distribuição de tempos de relaxação é consistente com o caráter difuso das duas fases (TFNO e BFNO) presentes nas amostras cerâmicas, associado com diferentes ordenamentos dos íons Ti^{4+} (e/ou Ti^{3+}), Fe^{3+} (e/ou Fe^{2+}), Nb^{5+} (e/ou Nb^{4+}) e Bi^{3+} (e/ou Bi^{2+}).

Figura 41 - Parte imaginária do módulo elétrico em função da frequência para várias temperaturas (entre 303 K e 493 K). (a) TFNO-00, (b) TFNO-02, (c) TFNO-04, (d) TFNO-06, (e) TFNO-08 e (f) TFNO-10.



Fonte: Próprio autor.

Segundo Wang, S., Y.-D. Hou, *et. al.* (2013) o modelo de ordenamento de cargas de Fe^{2+} e Fe^{3+} desempenha o papel dominante na explicação do comportamento de relaxação dielétrica em baixa temperatura para a amostra FeTiNbO_6 . Neste caso, o ordenamento Fe^{2+} e Fe^{3+} , podem produzir os agrupamentos polares (domínios) que aumentam de tamanho com a diminuição da temperatura, de modo que o processo de relaxação dielétrica termicamente ativada passa a existir.

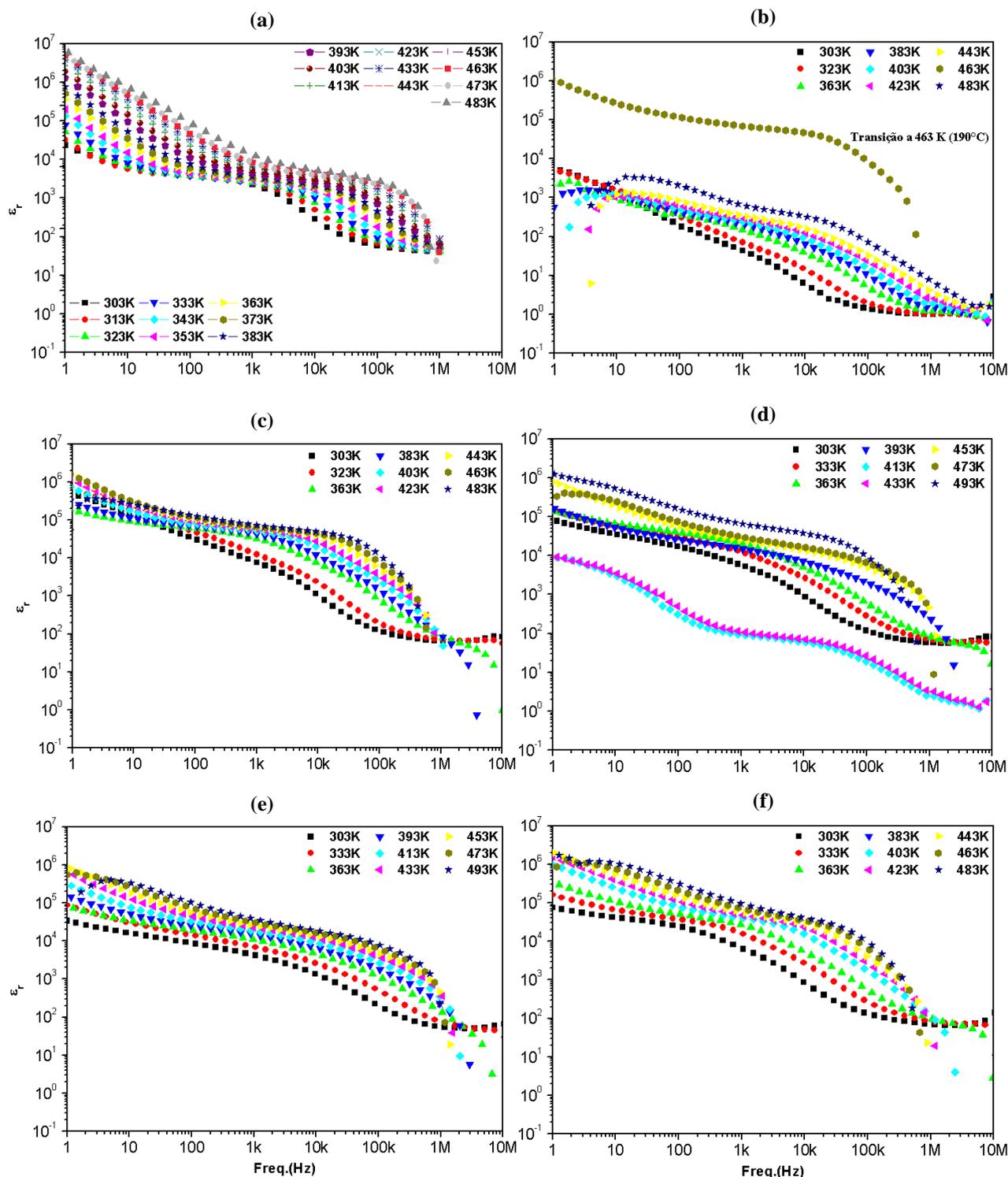
Uma vez que em altas frequências a variação do campo é muito rápida, não dá tempo dos dipolos se alinharem com o campo aplicado, por isso a sua contribuição para a polarização é praticamente desprezível. Portanto, a região de frequência abaixo do pico de máximo do módulo elétrico imaginário determina o intervalo no qual os portadores de carga estão movendo-se a longas distâncias (contorno de grão). Em frequências acima do pico de máximo os portadores estão confinados a poços de potencial, movendo-se a curtas distâncias (interior de grão). Pode ser notado nas Figuras 41 e 41 que o valores de frequências correspondentes aos picos de impedância imaginária e módulo elétrico passam sistematicamente para o lado de frequência mais elevada com o aumento da temperatura. Estas características indicam que um mecanismo de relaxação bem definido ocorre em uma extensa faixa de frequências para todas as faixas de temperatura e os processos de condutividade e polarização elétrica são termicamente ativados.

Apesar de ter sido feita a escolha de 10 MHz como limite superior de frequência, a frequência de relaxação de interior de grão é de forma geral superior a este valor. No entanto, por questões instrumentais, medidas acima de 10 MHz estão limitadas a problemas de fundo de escala do equipamento. Também devido a irregularidades na superfície dos eletrodos de prata, rugosidade e propriedades não uniformemente distribuídas há uma dispersão nos parâmetros medidos. Assim o valor observado da permissividade elevada, tanto a baixa frequência e a alta temperatura, provavelmente é devido, não apenas, mas também a algum tipo de camada de superfície formada pela difusão dos materiais do eletrodo.

Observando a Figura 42 percebe-se de forma geral que a permissividade real aumenta com aumento da temperatura. No entanto, na faixa de frequência entre 0 e 10 Hz, aproximadamente, pode-se observar na amostra TFNO-02 Figura 42 (b), um tipo de dispersão característico de uma absorção devido à condução de cargas livres (Moliton, 2007). Este comportamento ocorre de forma mais sutil nas amostras TFNO-06 (em 473 K), TFNO-08 (em 493 K) e TFNO-10 (em 483 K), Figuras 42 (d), Figuras 42 (e) e Figuras 42 (f), respectivamente.

Para todas as amostras (Figura 42) é fácil concluir também que a permissividade real diminui com o aumento da frequência, revelando a impossibilidade de uma contribuição mais significativa para a polarização em altas frequências como já relatado acima.

Figura 42 - Parte real da permissividade complexa em função da frequência para várias temperaturas (entre 303 K e 493 K). (a) TFNO-00, (b) TFNO-02, (c) TFNO-04, (d) TFNO-06, (e) TFNO-08 e (f) TFNO-10.



Fonte: Próprio autor.

No faixa de baixa frequência, o aumento da permissividade com a temperatura está relacionado possivelmente ao efeito da condutividade de contorno de grão e a presença de todos os tipos de polarização, uma vez que os dipolos permanentes se alinham ao longo do campo contribuindo com a polarização total.

Podemos notar também na Figura 42 (a), amostra TFNO-00, a existência de um platô, onde o final do platô se desloca para maiores valores de frequência conforme aumenta a temperatura. Neste caso observa-se um máximo de permissividade real, antes da região de dispersão, que muda de frequência entre 1 kHz e 100 kHz, de 303 K a 483 K. No entanto, para todas as outras cinco amostras, com maiores adições de óxido de bismuto, ou seja, amostras TFNO-02, TFNO-04, TFNO-06, TFNO-08 e TFNO-10, Figura 42 (b), Figura 42 (c), Figura 42 (d), Figura 42 (e), Figura 42 (f), respectivamente, este platô é muito sutil. Este fato pode ser explicado pela energia de ativação que aumentou, ou seja, o efeito de contorno de grão é menor em amostras com maiores adições de Bi_2O_3 .

Percebe-se que um novo platô quase se forma na região de altas frequências. Isso é devido à influência do efeito de grão, entretanto, ocorre uma alta dispersão possivelmente associado a limitações na determinação dos parâmetros da medida de espectroscopia na faixa de altas frequências.

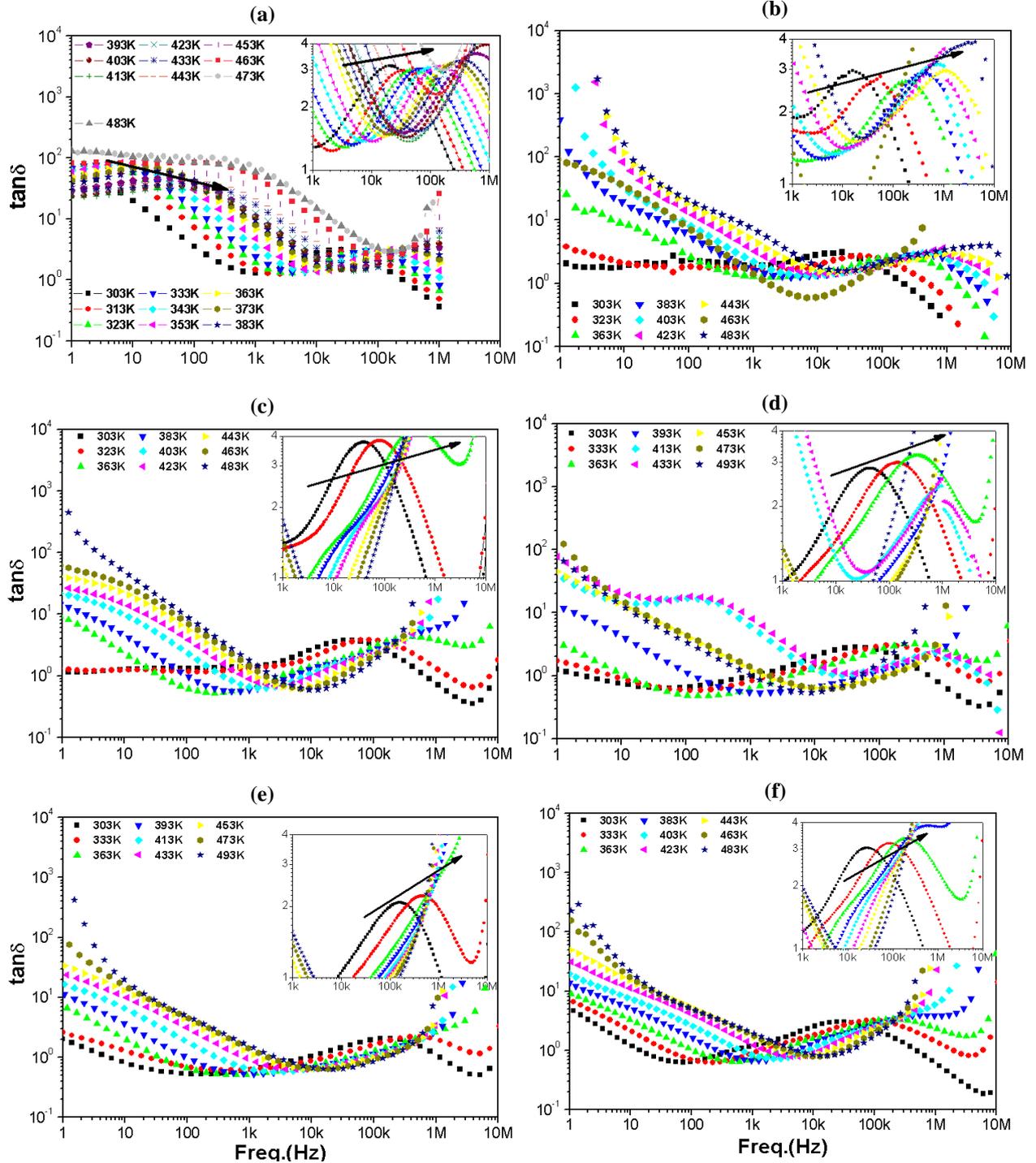
Com relação a tangente de perda dielétrica, Figura 43, é evidente que todas as amostras sofrem forte dispersão. Também é evidente que o pico de tangente de perda máxima desloca-se para a região de altas frequências com o aumento da temperatura.

Este tipo de dispersão na frequência e na temperatura é característico do comportamento ferroelétrico relaxor para a amostra TFNO-00 já discutido no capítulo 4.5 anterior. Enquanto o pico de permissividade máxima se deslocou para faixa de temperatura mais baixa com o aumento da frequência, vemos aqui, na Figura 43 (a), que o pico de máximo de $\tan\delta$ é deslocado para regiões de maiores temperaturas e frequências entre 1 kHz e 1 MHz. Também, enquanto a permissividade máxima da amostra TFNO-00, no regime de baixas frequências, desloca-se para regiões de maiores temperaturas, a tangente de perda máxima se desloca para faixa de menores temperaturas, como é esperado.

Com respeito as a outras amostras, as transições ferroelétrico-paraelétrica, quando ocorreram, foi do tipo normal, no entanto a tangente apresentou um comportamento semelhante para todas elas, ou seja, de forma geral a perda dielétrica aumento com o aumento da temperatura. É importante destacar, no entanto, que a perda dielétrica das amostras TFNO-02, TFNO-04, TFNO-06 e TFNO-08, apresentaram um comportamneto tipo platô entre aproximadamente 1 Hz e 1 kHz, onde há uma pequena variação, mas o valor da perda

mantendo-se praticamente entre 2 e 1 em baixa temperatura. Também se percebe que as amostras com adições maiores que 2% em massa de Bi_2O_3 , entre 100 Hz e 100 kHz apresen-

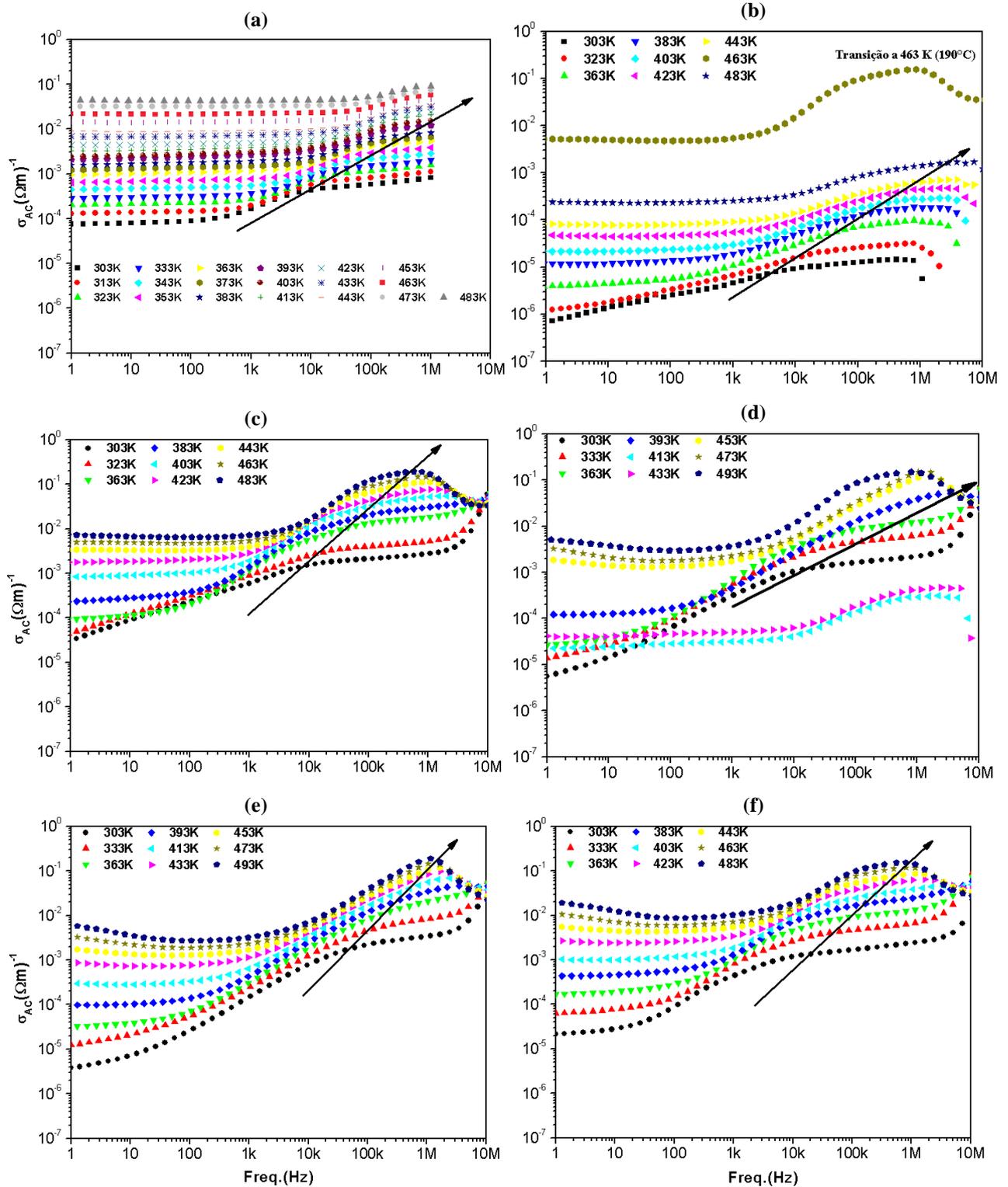
Figura 43 - Perda dielétrica em função da frequência para várias temperaturas (entre 303 K e 493 K). (a) TFNO-00, (b) TFNO-02, (c) TFNO-04, (d) TFNO-06, (e) TFNO-08 e (f) TFNO-10.



Fonte: Próprio autor.

-taram um valor de perda dielétrica inferior a 0,7 (7×10^{-1}). Esse valor já era esperado, visto que a impedância imaginária é reduzida nesta mesma faixa de frequência e indica uma melhoria nas propriedades dielétricas ao adicionar-se óxido de bismuto.

Figura 44 - Condutividade AC em função da frequência para várias temperaturas (entre 303 K e 493 K). (a) TFNO-00, (b) TFNO-02, (c) TFNO-04, (d) TFNO-06, (e) TFNO-08 e (f) TFNO-10.



Fonte: Próprio autor.

A Figura 44 anterior apresenta a evolução da condutividade AC conforme aumentamos a frequência para uma larga faixa de temperatura. O aumento na condutividade observado, de forma geral, entre 1 kHz e 1 MHz já era esperado, pois nesta região há uma redução nos valores de impedância já discutidos na Figura 39 e 4.

Pode ser percebido analisando ainda na Figura 44 que relmente houve um aumento na energia de ativação relativa ao efeito de contorno de grão, pois a condutividade em baixas frequências tem, de maneira geral, valores menores para as amostras com adições em massa de 0%, 2% e 4% de óxido de bismuto, mas depois é possível observar que a condutividade volta a subir de forma sutil nas amostras com 8% e 10% em massa de Bi_2O_3 , Figura 44 (e) e Figura 44 (f), respectivamente. Para o caso específico da amostra TFNO-06, Figura 44 (d), ocorrerá uma anomalia também nos valores de energia de ativação para o efeito de contorno de grão, pois para as temperaturas de 413 K e 433 K houve uma redução inesperada na condutividade. Como já relatado anteriormente, isto pode ser devido à influência de porosidade que leva a uma fase contínua de contorno de grão possivelmente devido a presença marcante e em maior tamanho e quantidade dos grãos da fase secundária na amostra. Portanto, pode-se dizer que a condutividade de interior de grão contribui mais para os valores de condutividade nas amostras com adição de até 4% de óxido de bismuto.

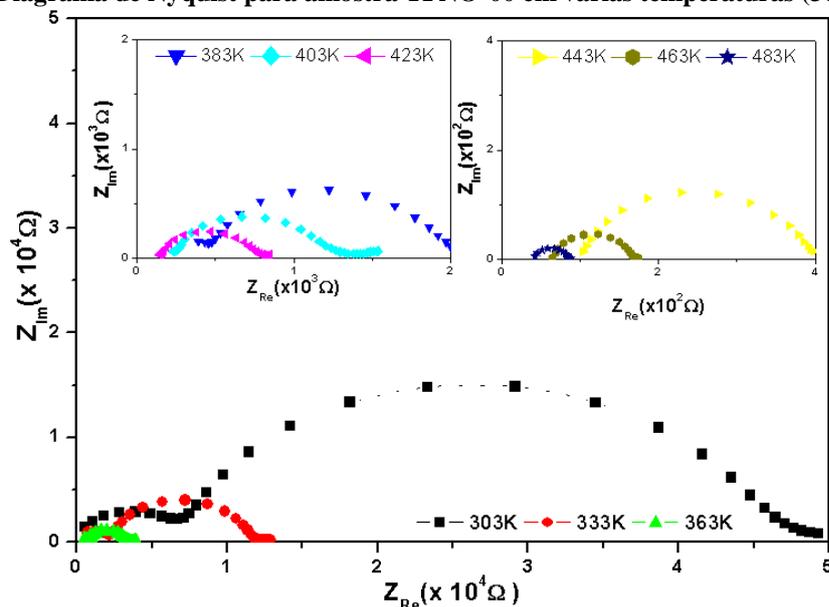
A condutividade em baixas frequências para todas as amostra sofre uma variação da ordem de $10^2 (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$ quando a temperatura aumenta de 363 K para 483 K (ou 493 K), indicando uma pobre dependência da mesma com a variação da frequência, mas acima de 100 Hz há uma clara variação da condutividade com a frequência, característico de um processo de relaxação de dipolos. Nesta região o efeito de condutividade de interior de grão também contribui para condutividade global das amostras.

Os processos de relaxação que ocorrem nas amostras podem ser mais bem avaliados por meio do diagrama de *Argand-Gauss*, conhecido também como diagrama de *Nyquist*. A seguir serão mostradas as figuras com os diagramas de *Nyquist* das seias amostras estudadas. Primeiro os arcos mostrando a influência do contorno de grão prevalecendo sobre o efeito de interior de grão.

Nas Figuras 45, 46, 47, 48, 49 e 50, são mostrados os diagramas de *Argand-Gauss* das impedâncias complexas para uma gama de valores de temperatura. Na Figura 45, amostra TFNO-00, podemos observar, principalmente a temperatura ambiente e em 383 K que existem dois efeitos que atuam juntos nas propriedades de relaxação de dipolos da amostra matriz, com mais de 99% da fase TiFeNbO_6 . Há também este efeito para os outros valores de temperatura abaixo de 443 K, pois será mostrado posteriormente que este efeito de

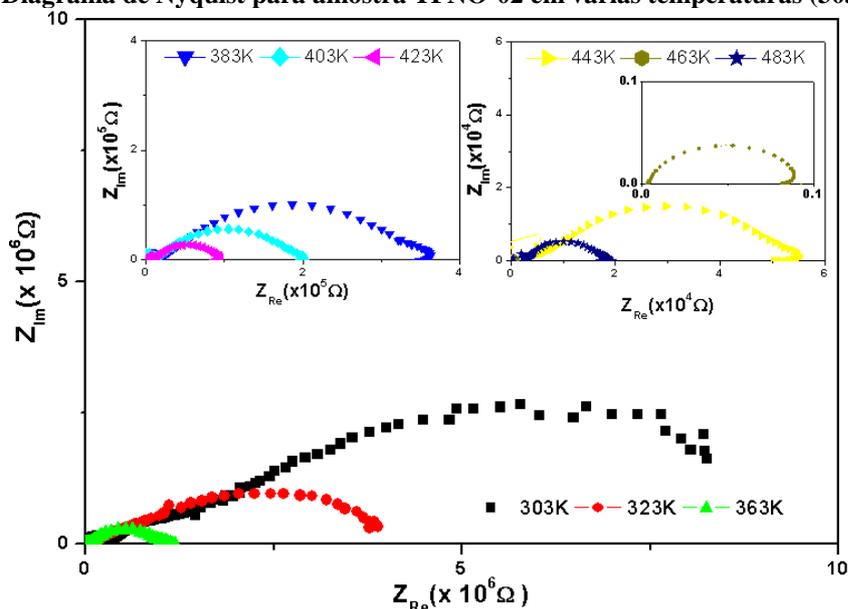
condutividade de interior de grão contribui de forma mais significativa com a condutividade global da amostra e relaxação de dipolos é desprezível.

Figura 45 – Diagrama de Nyquist para amostra TFNO-00 em várias temperaturas (303 K a 483 K).



Fonte: Próprio autor.

Figura 46 – Diagrama de Nyquist para amostra TFNO-02 em várias temperaturas (303 K a 483 K).

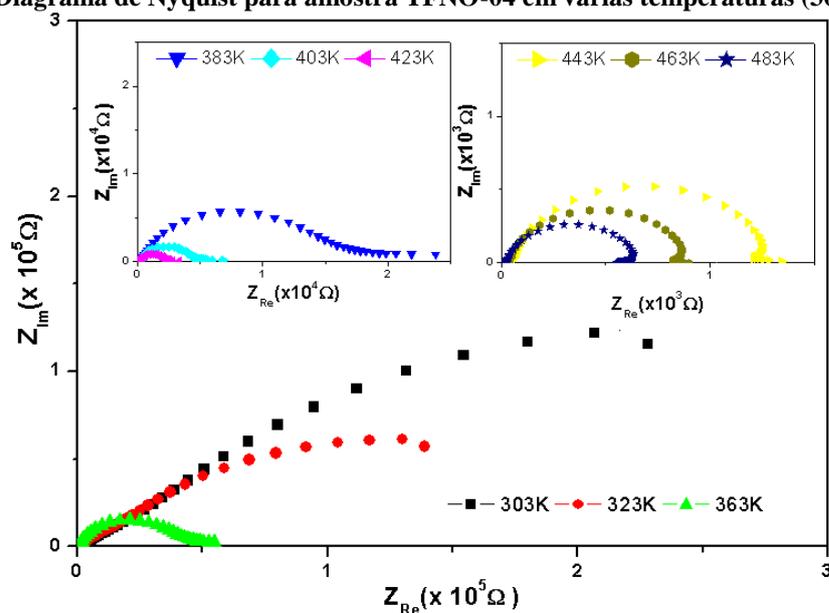


Fonte: Próprio autor.

Comparando os diagramas das Figuras 45, 46 e 47 é possível observar que o efeito da densificação das amostras por meio da sinterização da matriz TiFeNbO_6 com o Bi_2O_3 adicionado aumenta a magnitude da resistência através do contorno de grão, pois é

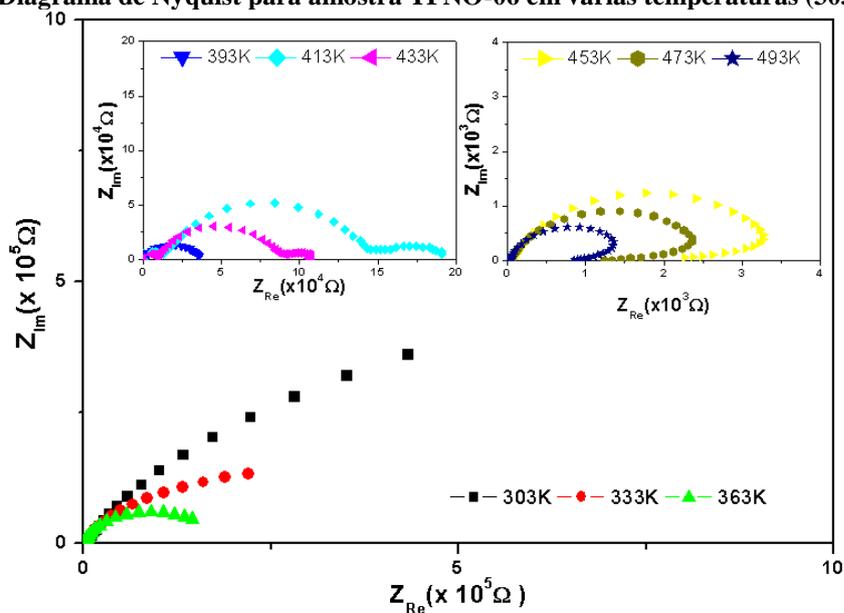
perceptível que a parte real da impedância complexa para as amostras TFNO-02 e TFNO-04 aumentou em relação à amostra TFNO-00. Os valores de resistência a 303 kelvins passaram de $4 \times 10^4 \Omega$ (TFNO-00) para aproximadamente $3 \times 10^6 \Omega$ (TFNO-02) e por fim para $4 \times 10^5 \Omega$ (TFNO-04).

Figura 47 – Diagrama de Nyquist para amostra TFNO-04 em várias temperaturas (303 K a 483 K).



Fonte: Próprio autor.

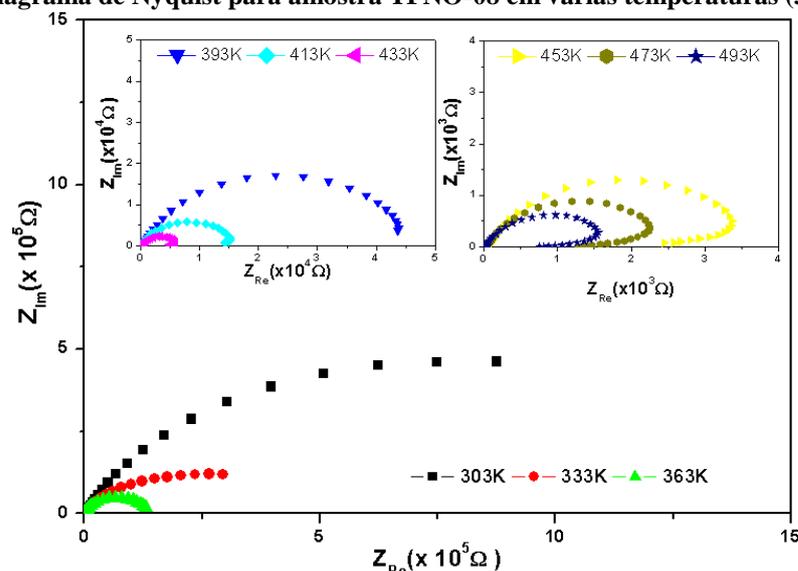
Figura 48 – Diagrama de Nyquist para amostra TFNO-06 em várias temperaturas (303 K a 493 K).



Fonte: Próprio autor.

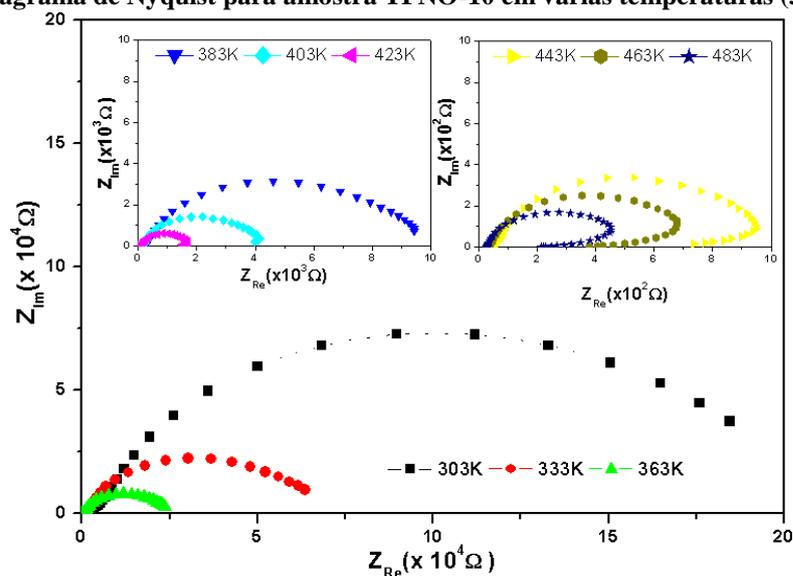
Para todos os diagramas de *Nyquist*, apresentado nas Figuras 45, 46, 47, 48, 49 e 50, é fácil concluir para todas as amostras, TFNO-00, TFNO-02, TFNO-04, TFNO-06, TFNO-08 e TFNO-10, que a parte real e imaginária da impedância diminuem com o aumento da temperatura. Apenas para as amostras TFNO-02 e TFNO-06, existem comportamentos anômalos já relatados nas discussões de impedância real e imaginária das Figuras 39 (b) e (d), Figuras 40 (b) e (d). Para a amostra TFNO-02, Figura 46, devido a uma transição de fase ferroelétrico-paraelétrica aguda em 463 K, a impedância nesta temperatura é inferior em uma ordem de grandeza ao da temperatura de 483 K.

Figura 49 – Diagrama de Nyquist para amostra TFNO-08 em várias temperaturas (303 K a 493 K).



Fonte: Próprio autor.

Figura 50 – Diagrama de Nyquist para amostra TFNO-10 em várias temperaturas (303 K a 493 K).

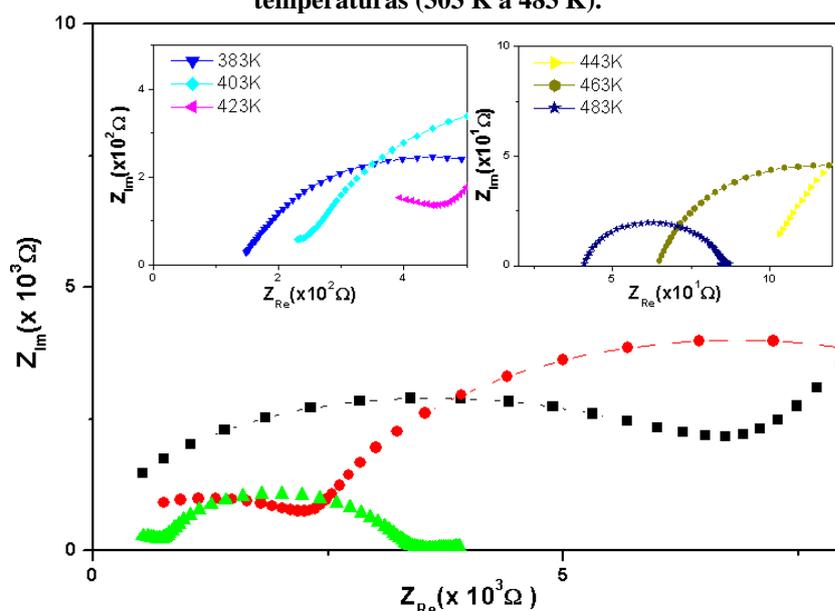


Fonte: Próprio autor.

Para a amostra TFNO-06 o comportamento anômalo deve-se ao maior tamanho de grão da fase principal e a um percentual de fase secundária maior em relação às amostras com menores adições, o que manteve uma porosidade relativamente alta, em torno de 9%, mas também as temperaturas de 413 K e 433 K, que apresentaram valores de impedância superior ao valor para temperatura de 393 K, encontram-se próximas a uma região de transição de fase, que ocorre aproximadamente em 450 K, mas em baixas frequências.

Visando também detalhar o efeito de condutividade de interior de grão nas amostras e os possíveis efeitos da adição de óxido de bismuto nesta propriedade, são apresentados os gráficos com diagramas de *Nyquist* nas regiões de altas frequências dos gráficos das Figuras 45, 46, 47, 48, 49 e 50. Estes gráficos são apresentados nas Figuras 51, 52, 53, 54, 55 e 56 a seguir.

Figura 51 – Diagrama de Nyquist mostrando efeito de interior de grão para amostra TFNO-00 em várias temperaturas (303 K a 483 K).

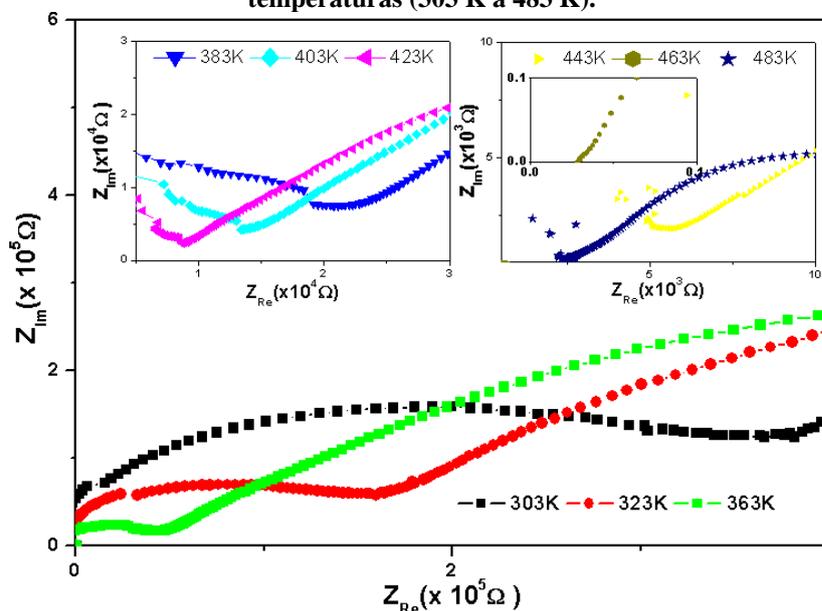


Fonte: Próprio autor.

Analisando todos os gráficos das Figuras 51, 52, 53, 54, 55 e 56 é possível concluir qualitativamente que a contribuição do interior de grão para o processo de relaxação dielétrica para todas as amostras em temperaturas superiores a 423 K é significativa, indicando um processo de condução ativado. Este comportamento pode ser explicado pelo fato do material ter uma fase contínua de contorno de grão e uma fase discreta de grão (Bauerle, 1969). Portanto, para todas as situações a condutividade de interior de grão é maior

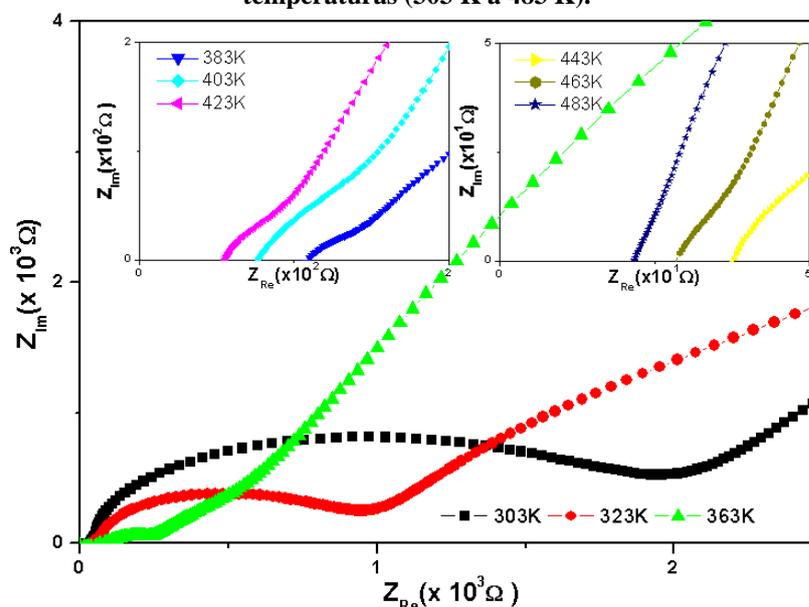
que a de contorno de grão, indicando que as amostras apresentam características mais dielétricas do que condutoras.

Figura 52 – Diagrama de Nyquist mostrando efeito de interior de grão para amostra TFNO-02 em várias temperaturas (303 K a 483 K).



Fonte: próprio autor.

Figura 53 – Diagrama de Nyquist mostrando efeito de interior de grão para amostra TFNO-04 em várias temperaturas (303 K a 483 K).

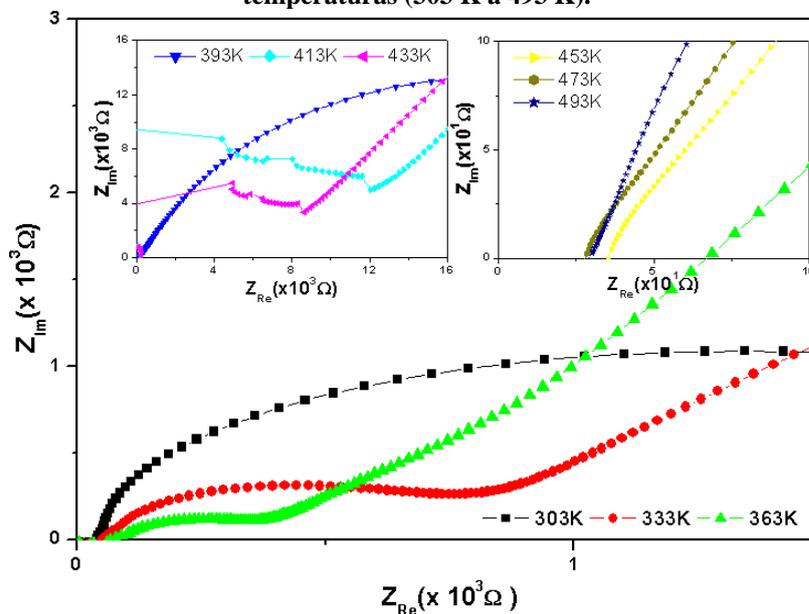


Fonte: Próprio autor.

Observando os valores de resistência de grão percebe-se que em relação à amostra TFNO-00, Figura 51, estes valores tendem a diminuir para amostras com maiores adições de Bi_2O_3 . Exceção à regra para amostra TFNO-02, onde estes valores aumentaram. Este comportamento de redução da resistência de grão já era esperado, pois já foi verificado que na

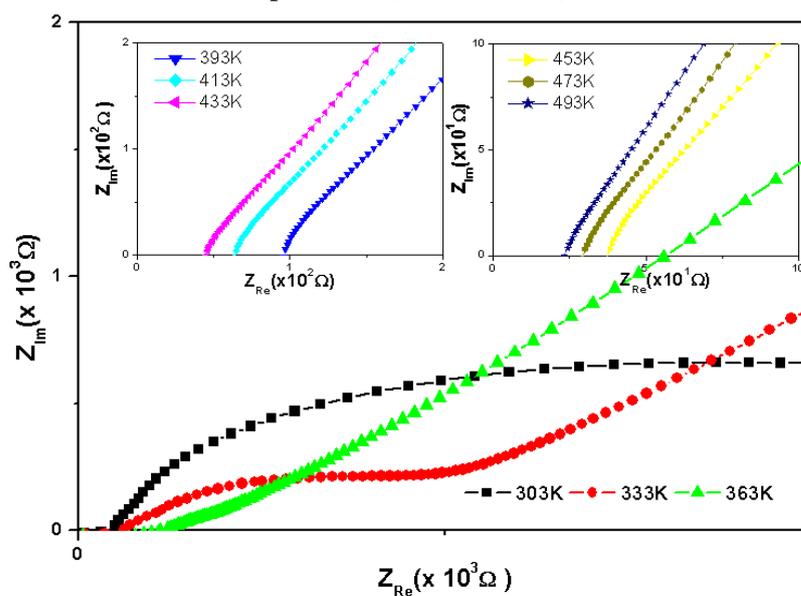
faixa de frequência entre 100 Hz e 100 kHz as amostras apresentaram perda dielétrica inferior a 0,7, enquanto a amostra TFNO-00 teve uma perda dielétrica superior a 1 nesta região.

Figura 54 – Diagrama de Nyquist mostrando efeito de interior de grão para amostra TFNO-06 em várias temperaturas (303 K a 493 K).



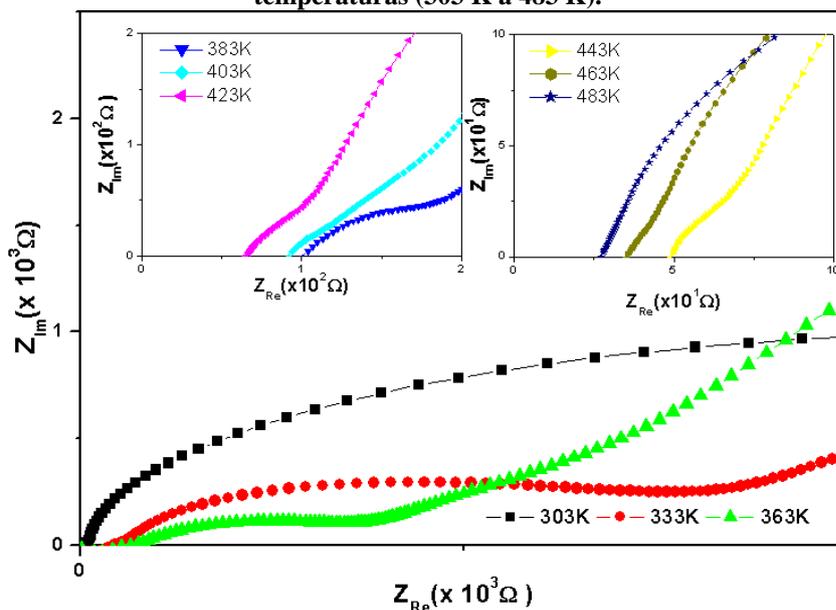
Fonte: Próprio autor.

Figura 55 – Diagrama de Nyquist mostrando efeito de interior de grão para amostra TFNO-08 em várias temperaturas (303 K a 493 K).



Fonte: Próprio autor.

Figura 56 – Diagrama de Nyquist mostrando efeito de interior de grão para amostra TFNO-10 em várias temperaturas (303 K a 483 K).



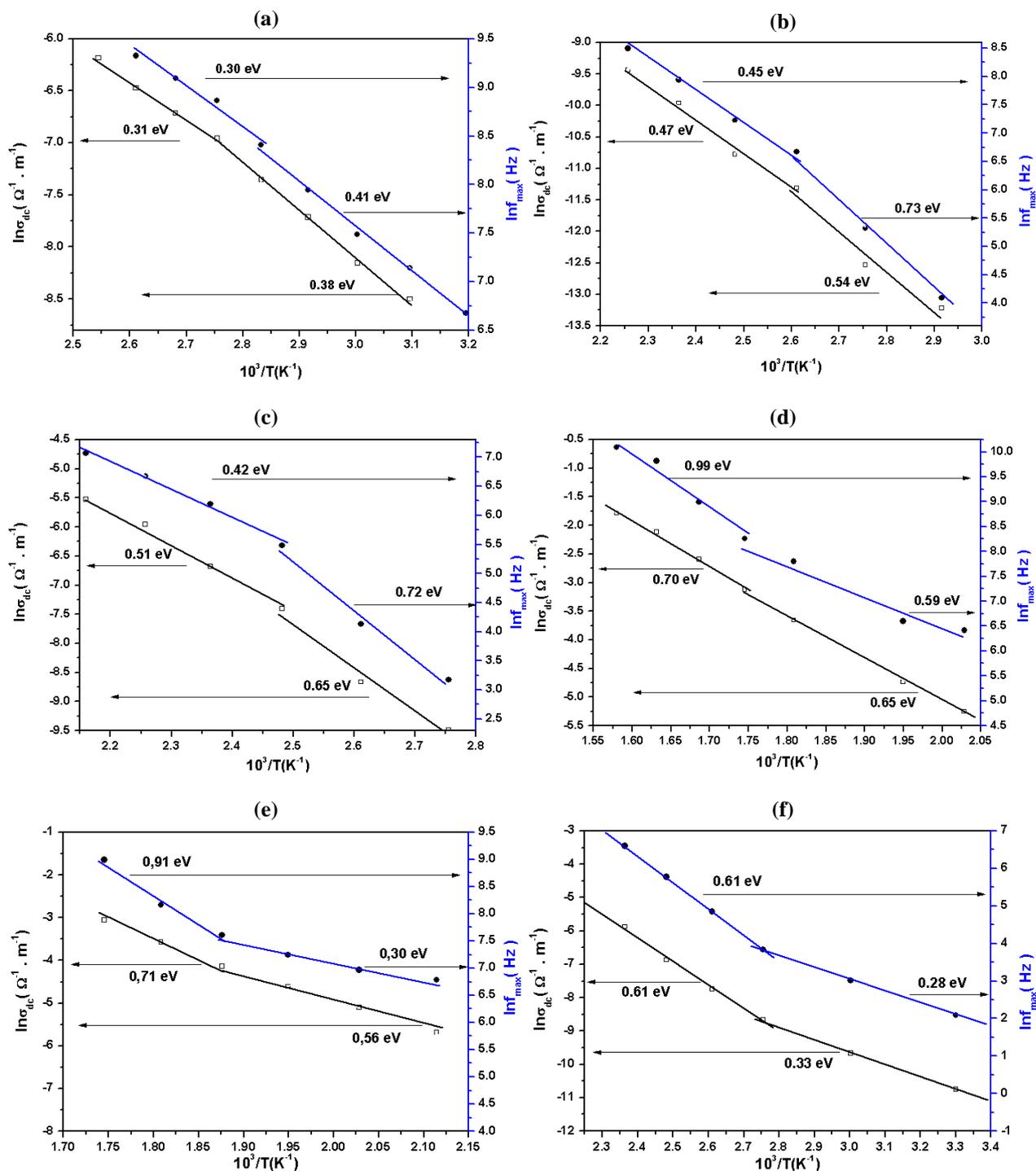
Fonte: Próprio autor.

Na Figura 57 são apresentadas as energias de ativação com contribuição dos caminhos de fácil condução (McDonald, 1987 *apud* (Näfe, 1984)) e contorno de grão separadamente. Pode-se observar nesta figura como evoluem ambas as contribuições. Percebe-se que com o aumento da adição de óxido de bismuto que aumentam as energias de ativação de ambas as contribuições até a amostra com 6% de adição em massa de Bi_2O_3 seguido de uma redução mais acentuada para energia de ativação em temperaturas inferiores. No entanto, já na amostra TFNO-06, Figura 57 (d), se observa que o contorno de grão passa a contribuir menos para a condução do que os chamados caminhos de fácil condução.

De acordo com McDonald (1987, *apud* (Whittingham e Huggins, 1971)), Whittingham e Huggins foram os primeiros a determinar a energia de ativação de cerâmicas β - Alumina sódio – condutoras, onde perceberam que a microestrutura revelava uma cerâmica com uma anisotropia ocasionada por uma morfologia de grãos alongados nos quais os íons Na^{+1} migravam ao longo de planos cristalográficos específicos.

Vale ressaltar que essa morfologia é também encontrada para todas as amostras adicionadas de óxido de bismuto. Como o aumento da adição provocou um aumento na presença deste tipo de morfologia já revelada na análise de raio-X, Raman, MEV e análise dielétrica, pode-se dizer que este comportamento de caminhos de fácil condução é o mesmo que ocorre nas amostras aqui estudadas e em baixas temperaturas.

Figura 57 – Energias de ativação com clara separação entre as regiões de caminho de fácil condução e efeito de contorno de grão para as amostras (a) TFNO-00, (b) TFNO-02, (c) TFNO-04, (d) TFNO-06, (e) TFNO-08 e (f) TFNO-10.



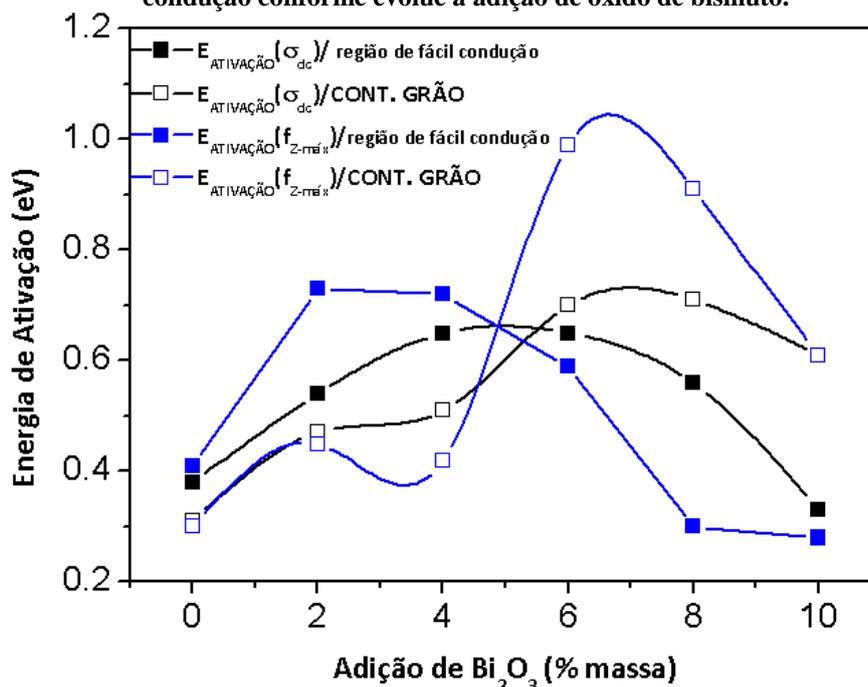
Fonte: Próprio autor.

Deve ser lembrado que as energias de ativação foram determinadas para temperaturas superiores a 400 K, como também, que a energia de ativação para grão é difícil de ser determinada, pois houve muita dispersão nas medidas em altas frequências e a

determinação das frequências de pico de impedância nestas regiões ficou comprometida. Entretanto a análise foi muito bem realizada por meio dos diagramas de *Nyquist*.

A Figura 58 a seguir dá uma noção geral do comportamento das energias de ativação devido aos caminhos de fácil condução e aos efeitos de contorno de grão.

Figura 58 – Evolução das energias de ativação de contorno de grão e devido aos caminhos de fácil condução conforme evolue a adição de óxido de bismuto.



Fonte: Próprio autor.

Estes caminhos de fácil condução podem estar atuando simultaneamente no grão e contorno de grão, no entanto, mais efetivamente nos contornos de grão, em baixas adições.

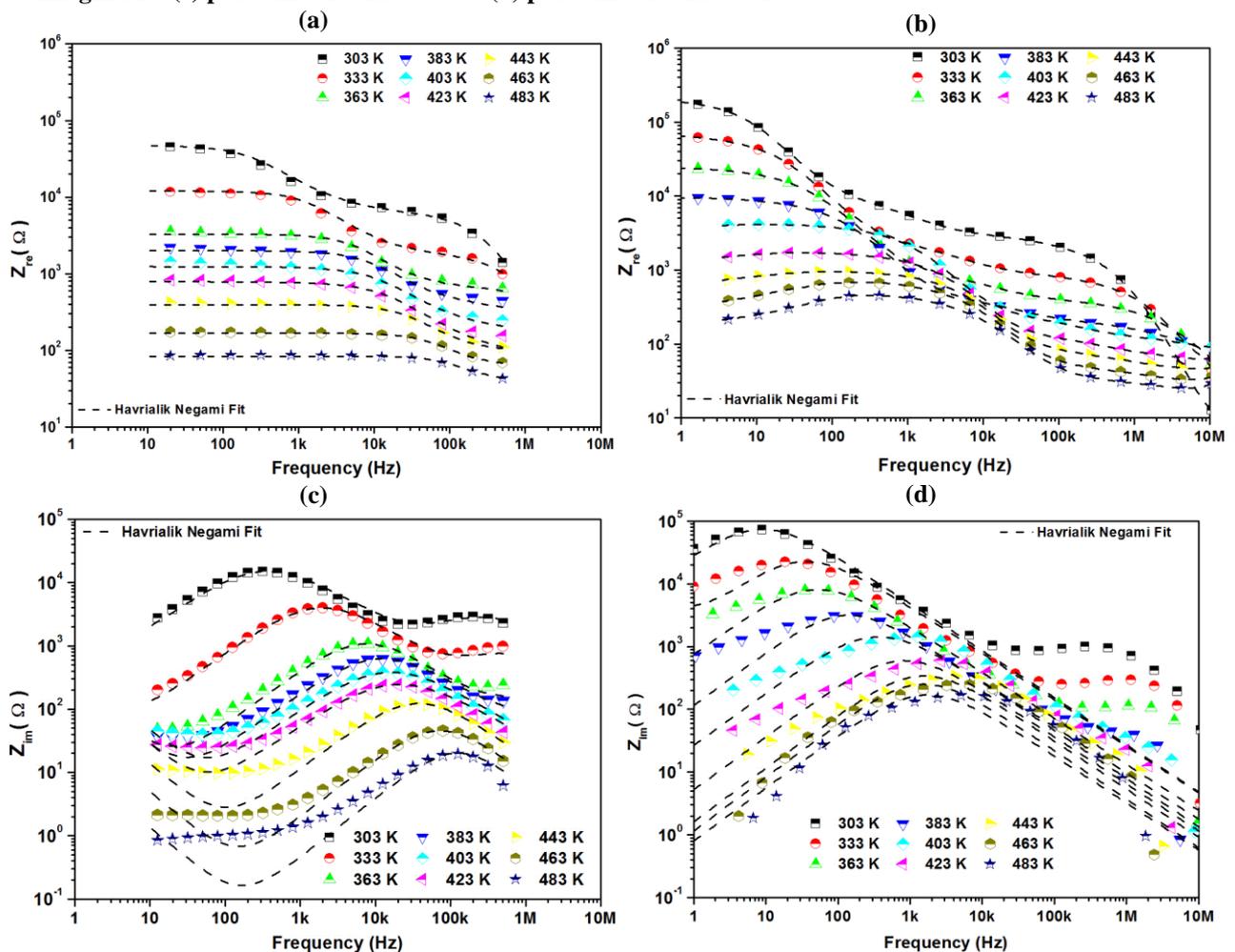
Uma possível causa para este comportamento na condução é a substituição em TiO_2 de Ti^{4+} por Fe^{3+} e Nb^{5+} (metais de transição) que provoca a redução parcial de Ti^{4+} para Ti^{3+} uma vez que este processo é induzido por um aumento da pressão parcial de oxigênio na calcinação da matriz a 1075°C para obtenção da fase TiFeNbO_6 . Também traços de Fe_2O_3 são dissociados e pode ter ocorrido uma redução de Fe^{3+} para Fe^{2+} como já relatado na literatura, sem falar dos ajustes estequiométricos para formação da fase secundária no processo de sinterização com o aditivo Bi_2O_3 a 1125°C . Outro aspecto é a formação de vacâncias de oxigênio que ocorre na maioria dos materiais sintetizados pelo método de estado sólido, especificamente pó. Portanto, há várias razões para que tenha ocorrido um aumento na condução através dos chamados caminhos de fácil condução.

Aplicação dos modelos de relaxação para as amostras TFNO-00 e TFNO-10

A expressão analítica que se aproxima dos valores experimentais dos espectros de impedância das amostras TFNO-00 e TFNO-10 segue um análogo exato, a nível de impedância, do modelo de relaxação de Cole e Cole (1941), mas com a inclusão do fator exponencial β modificado por Havilaki e Negami (1967). Detalhes destes modelos já foram apresentados no capítulo 2 (sub – capítulo 2.3.3 – Modelos de Relaxação). A equação para impedância modificada por um fator exponencial β incluído ao modelo passou a ter a forma:

$$Z_Z = R_\infty + \frac{R_0 - R_\infty}{[1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}]^\beta} \tag{4.6.1}$$

Figura 59 – Espectros de impedância experimental (dispersão) e seu respectivo ajuste teórico (curvas pontilhadas). Impedância real: (a) para amostra TFNO-00 e (b) para amostra TFNO-10, (c) Impedância imaginária: (c) para amostra TFNO-00 e (d) para amostra TFNO-10.



Fonte: Próprio autor.

Na Figura 59 anterior são mostradas as impedâncias ajustadas ao modelo de relaxação de Cole e Cole (1941), mas com a modificação de Havilaki e Negami (1967), aqui simplesmente denominados de modelo de Havilaki e Negami (1967).

A escolha das amostras TFNO-00 e TFNO-10 foram feitas levando-se em consideração as propriedades extremas, em termos de impedância, que elas apresentaram.

Na Figura 60 são apresentados os diagramas de *Nyquist* das impedâncias para as amostras TFNO-00 e TFNO-10.

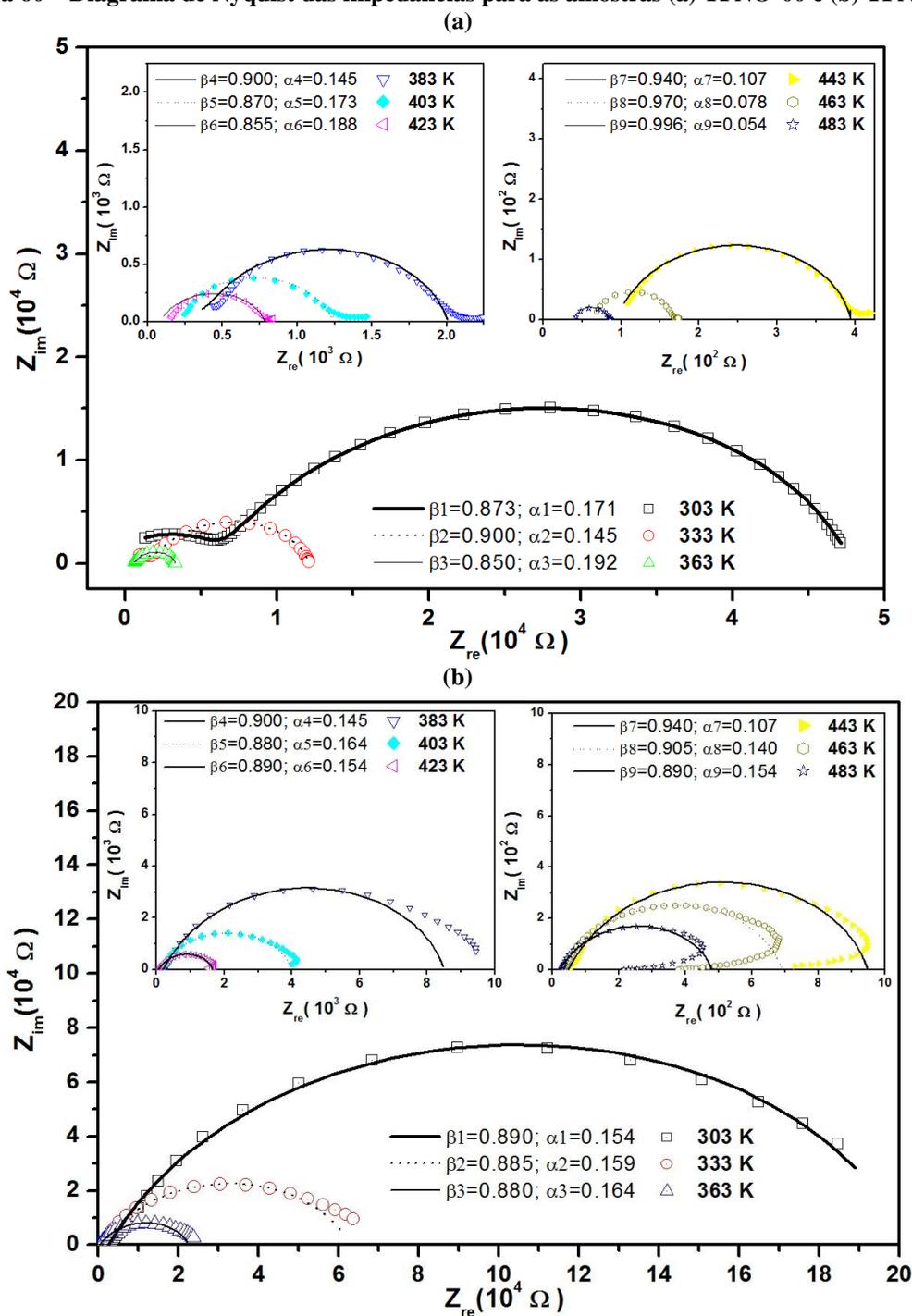
De maneira geral percebe-se que os diagramas de *Nyquist* das impedâncias para as amostras TFNO-00 e TFNO-10 se ajustam bem ao modelo representado pela equação 4.6.1. Todos os valores de α obtidos estão abaixo de 0,2 e os todos os valores de β estão acima de 0,85. Isto é um indício de que os centros de curvatura da curva de ajuste dada pela equação 4.6.1 estão abaixo mais próximos ao eixo da impedância real, quanto aos valores de β , eles indicam que as curvas apresentam certa simetria em relação ao pico de ressonância da impedância imaginária. Portanto pode-se concluir que as amostras apresentam um comportamento equivalente ao modelo de relaxação de Havilaki e Negami (1967), mas que se aproxima bem do modelo de relaxação de Cole e Cole (1961).

As impedâncias imaginárias da amostra TFNO-00 (Figura 59 (c)) não foram bem ajustadas em baixas frequências, pois uma espécie de antirressonância, característico de um possível pico de condutividade foi superestimado pelo modelo de ajuste da equação 4.6.1.

As impedâncias imaginárias da amostra TFNO-10 (Figura 59 (d)) não foram também bem ajustadas, principalmente em altas frequências. Este fato é reflexo da dificuldade de identificar a ressonância de interior de grão, onde os picos estão geralmente localizados acima de 10 MHz. Já com respeito à região de baixas frequências a dispersão foi devido a não uniformidade dos eletrodos de prata em suas propriedades físicas.

Quanto à mudança nas propriedades de relaxação, verificam-se para as duas amostras que os parâmetros α e β variam quando se faz uma comparação entre as curvas delimitadas por três faixas de temperatura específicas, baixas temperaturas, temperaturas médias e altas temperaturas. Em baixas temperaturas, entre 303 K e 363 K, os β diminuem e os α aumentam, indicando que as curvas tendem a se afastar de um perfeito modelo Cole e Cole (1961) enquanto varia a temperatura. Em temperaturas médias (entre 383 K e 423 K), de maneira geral, os β continuam diminuem e os α aumentam, também se percebe a formação de um processo sutil de relaxação, talvez devido ao aumento na resistência de eletrodo.

Figura 60 – Diagrama de Nyquist das impedâncias para as amostras (a) TFNO-00 e (b) TFNO-10.



Fonte: Próprio autor.

Na região denominada de altas temperaturas (entre 443 K e 483 K), vê-se que para amostra TFNO-10, de forma mais evidente, que os betas continuam diminuindo e os alfas continuam aumentando, como também, surge um novo processo de relaxação devido a um possível aumento na condutividade de eletrodo, observado nas curvas como um retorno a regiões de baixa impedância conforme a frequência diminui. Já com relação à amostra TFNO-

00, Figura 60 (a), o comportamento é inverso, ou seja, os betas diminuem e os alfas aumentam conforme aumenta a temperatura. Também se verifica uma sutil relaxação também relacionada às propriedades de eletrodo.

Uma comparação entre os resultados obtidos para as amostras TFNO-00 e TFNO-10 com os diagramas de *Nyquist* experimentais de todas as outras amostras, é fácil concluir que todas elas aproximam-se de um modelo Cole e Cole (1961). Portanto podemos afirmar, sem sombra de dúvidas que o modelo que melhor representa as características de relaxação das amostras são muito aproximadamente um modelo de Cole e Cole (1961).

4.7 ESTUDO DE CASO DO MATERIAL TiFeNbO_6 COM ADIÇÕES DE Bi_2O_3 PARA APLICAÇÃO COMO ANTENA DRA-CILÍNDRICA EM MICRO-ONDAS

Em 1960 a introdução do rutilo, de alta constante dielétrica, renovou o interesse em ressoadores dielétricos, mas devido a sua baixa estabilidade a variações de temperaturas, o que resulta em grandes mudanças na frequência de ressonância, se tornou inviável para componentes de micro-ondas. Nos anos 70 o tetratitânio de bário foi usado no projeto de componentes de micro-ondas de alta performance, tais como, filtros e osciladores. O baixo custo, pequeno tamanho, alto fator-Q, estabilidade nas variações de temperatura, o torna ideal para concepções de dispositivos de circuitos integrados monolíticos de micro-ondas (MMICs) e semicondutores em geral (Balanis, 1989). Todavia, várias outras amostras cerâmicas tem sido sintetizadas e tiveram suas propriedades dielétricas avaliadas na faixa de micro-ondas.

A partir de uma revisão da literatura, foi encontrado que o material FeNbTiO_6 apresenta propriedades estruturais semelhantes a do rutilo, mas com valores de permissividade e tangente de perda intermediários na faixa de radiofrequência (Yao e Liu, 2010). Assim decidiu-se optar pela síntese deste material em conjunto com um estudo das propriedades estruturais e dielétricas ao se adicionar Bi_2O_3 nos percentuais em massa (x) de 0% (matriz), 2%, 4%, 6%, 8% e 10% e estudar suas propriedades também em micro-ondas com a intenção de avaliar possíveis aplicações como antenas DRAs cilíndricas. Detalhes das etapas de síntese podem ser vistas no capítulo 3.

A partir da síntese foram construídas DRAs cilíndricas com as seguintes características geométricas apresentadas na Tabela 10 abaixo.

Tabela 10 - Parâmetros geométricos das DRAs.

Amostra	%Bi ₂ O ₃	H (mm)	2a (mm)	a/H	D/H
TFNO-00	0	8,224	16,597	1,009	2,018
TFNO-02	2	7,942	16,648	1,048	2,096
TFNO-04	4	8,031	16,329	1,017	2,033
TFNO-06	6	8,244	16,498	1,001	2,001
TFNO-08	8	8,352	16,786	1,005	2,010
TFNO-10	10	7,996	16,563	1,036	2,071

Fonte: Próprio autor.

Através da Tabela 10, percebe-se que a maior dimensão das antenas é o diâmetro ($D = 2a$). A partir dos valores do diâmetro e da faixa de frequência de operação das DRAs, entre 2,2 GHz a 2,6 GHz, podemos verificar que a região de campo próximo radiante (Região de Fresnel) encontra-se aproximadamente em $0,5 \leq R \leq 0,75$ (R dado em metros). Portanto, as propriedades das antenas são avaliadas na região de campo distante (Região de Fraunhofer) localizada acima de aproximadamente 0,75 m até o infinito. Nesta região serão apresentados os parâmetros usuais de antenas que visam caracterizá-la em relação às antenas isotrópicas, direcional e/ou omnidirecionais. Enquanto que abaixo de 0,5 metros, região de campo próximo reativa, serão necessárias às análises das impedâncias das DRAs, visto que o acoplamento depende do perfeito casamento entre estes valores de impedância e a impedância característica da sonda de alimentação que excita as DRAs. Nesta região a influência dos espaços de ar (do inglês: *air gap*) entre as DRAs e o plano de terra, assim como, entre as DRAs e a sonda regem a busca por um perfeito acoplamento da antena. Portanto com o intuito de avaliar o acoplamento serão comparados os resultados das impedâncias experimentais das seis antenas sintetizadas a partir das amostras de TiFeNbO₆ adicionadas de Bi₂O₃. Estes valores experimentais serão comparados com os resultados das simulações com *software* HFSS. Todavia, as medidas de micro-ondas obtidas por meio do método de Hakki – Coleman (HC) (Hakki e Coleman, 1960) foram os parâmetros iniciais de entrada que alimentaram o modelo. Este método, como já foi descrito anteriormente (capítulo 2, sub-ítem 2.3.1), é de grande precisão, pois permite medir os valores de permissividade e tangente de perda a partir do modo TE_{01δ}, um modo no qual as influências dos espaços de ar são desprezíveis, porém deve-se apenas ter o cuidado de manter-se a proporção a/H em 1:1 ou 2a/H em 2:1, como já foi mostrada na Tabela 9. É importante salientar, no entanto, que apesar de serem usados os dados experimentais de permissividade e tangente de perda, obtidos pelo método de HC, os valores finais nem sempre são os mesmos, pois na simulação com o HFSS considera-se que as antenas sejam modelos ideais tanto por suas propriedades físicas, como pelas propriedades

geométricas, mas, como sabemos as amostras usadas para construir as DRAs, mesmo compactadas, apresentam certo grau de porosidade e isto interfere de acordo com Sebastian (2008), nas propriedades dielétricas em micro-ondas, ou mais especificamente, afeta consideravelmente as medidas de permissividade dielétrica, onde é feita uma sugestão de uma correção para a constante dielétrica caso sejam conhecidas as densidades relativas das amostras sinterizadas (Penn, Alford *et al.*, 1997):

$$\varepsilon_r = \varepsilon_m \left[1 - \frac{3P(\varepsilon_m - 1)}{2\varepsilon_m + 1} \right], \quad (4.7.1)$$

onde ε_r é a constante dielétrica do compósito que contém a porosidade P , e ε_m é a constante dielétrica medida pelo método de HC. Com a intenção de comparar estes valores de permissividade com aqueles determinados a partir da frequência de ressonância do modo $HE_{11\delta}$ através da relação dada por Mongia e Bhartia (1994) e dos valores que resultaram nos melhores ajustes de impedância através do HFSS, são listados na Tabela 11 as permissividades para cada amostra analisada.

Tabela 11 - Comparativos dos valores de permissividade.

Amostra	%Bi2O3	Método HC com poros	Método HC sem poros	Valores HFSS	Eq. 2.1.17 (Mongia e Bhartia, 1994)
TFNO-00	0	47,230	47,091	47,000	38,975
TFNO-02	2	51,298	51,126	49,000	40,930
TFNO-04	4	56,082	55,948	56,082	45,531
TFNO-06	6	58,159	58,028	58,386	47,697
TFNO-08	8	58,009	57,872	58,078	50,551
TFNO-10	10	63,768	63,690	63,768	55,970

Fonte: Próprio autor.

É importante observar que os valores obtidos por meio da equação da referência (Mongia e Bhartia, 1994) foram calculados a partir da frequência de ressonância experimental das medidas de monopolo na mesma geometria da Figura 1, apresentada no capítulo 2 e por meio da razão de aspecto a/H das antenas. A determinação das permissividades por meio desta equação empírica limita-se a mostrar como ela serve apenas como parâmetro para estimar a permissividade real das antenas DRAs cilíndricas a partir da ressonância do modo $HE_{11\delta}$. Observando a Tabela 11 é fácil constatar que os valores de permissividade com os quais foram alcançados os melhores ajustes de impedância no modelo de DRA simulado pelo

HFSS usando também a geometria da Figura 1 (capítulo 2) são os que mais se aproximam daqueles medidos pelo método de Hakki – Coleman (Hakki e Coleman, 1960), principalmente quando descontada a porosidade. Os valores obtidos pela equação 2.1.17 aproximam-se dos experimentais com erros geralmente maiores que 15% enquanto que os valores usados na simulação com o HFSS são em geral bem inferiores à 1%, exceção à regra para amostra TFNO-02 em que o erro é menor que 5%, esta constatação já era esperada, uma vez que os modelos empíricos subestimam os valores de permissividade procurados, no entanto serve para confirmar a maior precisão dos modelos de simulação que usam métodos dos momentos ou diferenças finitas na determinação dos parâmetros de antenas. Os parâmetros físicos medidos que também tem forte influência nas propriedades de antena estão listados na Tabela 12. Estes parâmetros são apresentados juntos com os valores de permissividade e tangente de perda dielétrica medidas pelo método de Hakki – Coleman e os valores de porosidade (P) usados na equação 4.7.1.

Tabela 12 - Propriedades físicas e dielétricas das amostras.

Amostra	%Bi2O3	ϵ_r Mét. HC	$\tan\delta$ ($\times 10^{-3}$)	Densidade Exp. (g/cm^3)	Porosidade (%)
TFNO-00	0	47,230	1,63	4,405	9,60
TFNO-02	2	51,298	2,61	4,340	11,81
TFNO-04	4	56,082	3,60	4,508	9,19
TFNO-06	6	58,159	5,42	4,589	8,97
TFNO-08	8	58,009	5,70	4,596	9,38
TFNO-10	10	63,768	6,75	4,855	5,27

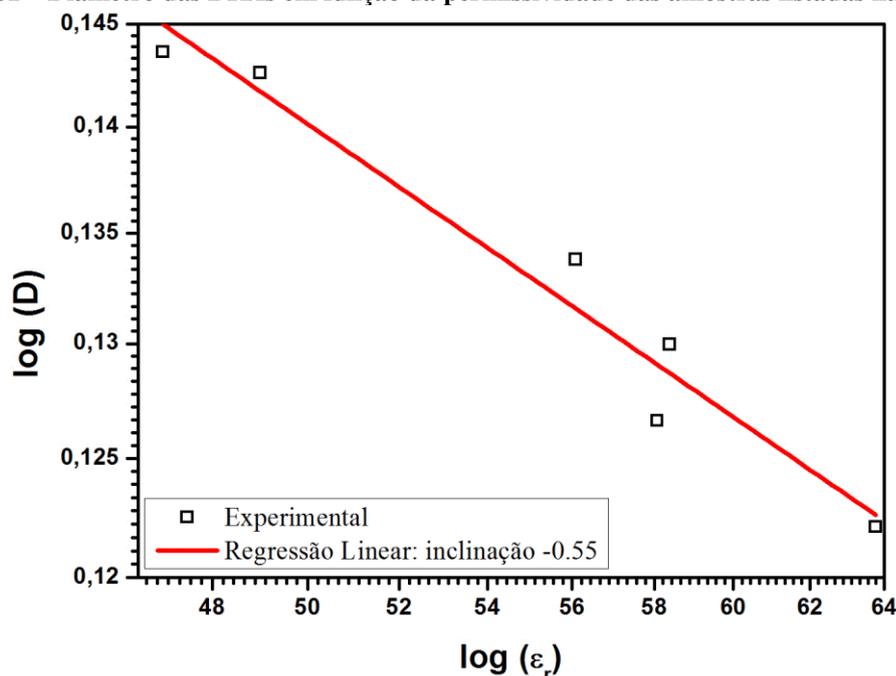
Fonte: Próprio autor.

As medidas de monopolo são essenciais na caracterização das amostras como antenas DRAs cilíndricas, pois a aquisição dos valores experimentais de impedância serve para avaliar o perfeito acoplamento, como também, ajustadas com as impedâncias simuladas pode-se prever de forma mais fidedigna os parâmetros de campo distante obtidos pelo modelo do HFSS. Como já citado em outros momentos deste capítulo, este acoplamento depende fortemente dos espaços de ar (*gap*) existentes entre as DRAs e a sonda, e as DRAs e o plano terra. Da mesma forma, se faz necessário alimentar-se o modelo do HFSS com valores iniciais de *gap*-lateral – e_1 e *gap*-inferior – e_2 de forma a ajustar-se as impedâncias experimentais aos valores simulados. Assim considerando que na simulação a DRA – modelada encontra-se em uma condição ideal, pode-se dizer que o melhor ajuste, dado pelos valores finais de permissividade, tangente de perda e *gap*'s – simulados, norteiam os valores numéricos

obtidos, como frequência de ressonância do pico de resistência e da reatância média, perda de retorno (relacionado ao coeficiente de reflexão) abaixo de -10 dB e largura de banda de impedância que relacionam-se aos parâmetros de campo distante por meio da eficiência total de radiação. A análise destes dados é de grande importância na etapa de simulação com o HFSS.

Como discutido acima uma característica das antenas ressoadoras dielétricas é que sua dimensão máxima, no caso o diâmetro ($D = 2a$), está relacionada ao comprimento de onda do espaço livre (λ_0) por uma relação aproximada $D \propto \lambda_0 \epsilon_r^{-0.5}$, onde ϵ_r é a constante dielétrica da antena ressoadora dielétrica (Petosa e Ittipiboon, 2010). Esse comportamento pode ser observado no gráfico para os valores de permissividade da Tabela 12 e os valores de diâmetro ($2a$) da Tabela 10. Assim, um gráfico log-log dos valores experimentais nos dá uma inclinação aproximada de -0,55, bem próximo do valor esperado de -0,5. Este resultado pode ser visto na Figura 61 a seguir.

Figura 61 – Diâmetro das DRAs em função da permissividade das amostras listadas na tabela 2.



Fonte: Próprio autor.

Este resultado mostra que as dimensões da DRA em conjuntos com os *gap*'s de ar influenciam fortemente os parâmetros de antena. Por isso, em conjunto com as propriedades dielétricas (permissividade e tangente de perda), as características geométricas da antena (raio e altura) e os *gap*'s de ar são parâmetros de entrada que alimenta o modelo que é executado

no HFSS. Valores finais de *gap*-lateral – e_1 e *gap*-inferior – e_2 que forneceram os melhores ajustes das impedâncias experimentais as impedâncias simuladas foram agrupados aos parâmetros geométricos e dielétricos na Tabela 13 a seguir.

Tabela 13 – Parâmetros de entrada das simulações executadas no HFSS.

Amostra	%Bi ₂ O ₃	ϵ_r		$\tan\delta(\times 10^{-3})$		e_1 (mm)	e_2 (mm)	H (mm)	a (mm)
		Mét. HC	HFSS	Met. HC	HFSS				
TFNO-00	0	47,230	47,000	1,63	1,48	131,40	56	8,224	8,299
TFNO-02	2	51,298	49,000	2,61	2,00	111,00	52	7,942	8,324
TFNO-04	4	56,082	56,082	3,60	3,60	111,09	51	8,031	8,165
TFNO-06	6	58,159	58,386	5,42	5,42	95,99	47	8,244	8,249
TFNO-08	8	58,009	58,078	5,70	5,70	72,00	32	8,352	8,393
TFNO-10	10	63,768	63,768	6,75	6,75	72,19	39	7,996	8,282

Fonte: Próprio autor.

Outros valores como a altura da sonda de alimentação (*probe*) (h) e comprimento do conector SMA acoplado ao plano de terra (e_3) são parâmetros geométricos fixos que também são informados para executar a simulação. Os valores informados para as simulações realizadas foram $h = 9,4$ mm e $e_3 = 10,1$ mm. Estes são os valores geométricos medidos da linha de transmissão utilizada na etapa experimental de medidas de espectroscopia de impedância na região de micro-ondas.

Observando a Tabela 13 percebe-se que não há grandes desvios nos valores de tangente de perda dielétrica usados na simulação com relação aos valores medidos utilizando o método de Hakki – Coleman. Maiores desvios foram observados nas amostras TFNO-00, desvio em torno de 9% e, novamente, um desvio considerável de mais de 20% para a amostra TFNO-02. Com relação aos *gap's* de ar (e_1 e e_2) verificamos que de forma geral eles evoluem em proporção inversa aos valores de permissividade das amostras, que aumentam com a adição de óxido de bismuto. Este resultado mostra que quanto maior a permissividade da DRA menor serão as influências dos espaços de ar nos parâmetros de antena. De acordo com os resultados obtidos por Junker, Kishk *et al.* (1995), pode-se dizer que ao variarmos o valor de e_2 (*gap* inferior) e fixarmos as outras características geométricas e dielétricas da antena, a frequência de ressonância do pico da impedância real de entrada será deslocada. Quando e_2 aumenta a frequência do pico de impedância diminui, do contrário, essa frequência aumentará quando e_2 diminuir. Estas observações levaram os autores (Junker, Kishk *et al.*, 1995) a concluir que a frequência obtida pelo valor mínimo da perda de retorno não é uma indicação da frequência ressonante da antena. Em seu trabalho anterior (Junker, Kishk *et al.*, 1994) constatou-se que contrario a situação da antena sem o *gap* de ar, na antena com o *gap* de ar a

frequência de ressonância é próxima à frequência na qual a perda de retorno é mínima. Eles (Junker, Kishk *et al.*, 1994) também constataram que apesar da largura de banda de impedância em ambas as situações, com ou sem *gap* de ar, ser a mesma, a antenna com o *gap* de ar foi mais bem casada à alimentação de 50Ω . Esta é a situação também observada nas simulações realizadas e concorda com os dados apresentados na Tabela 13.

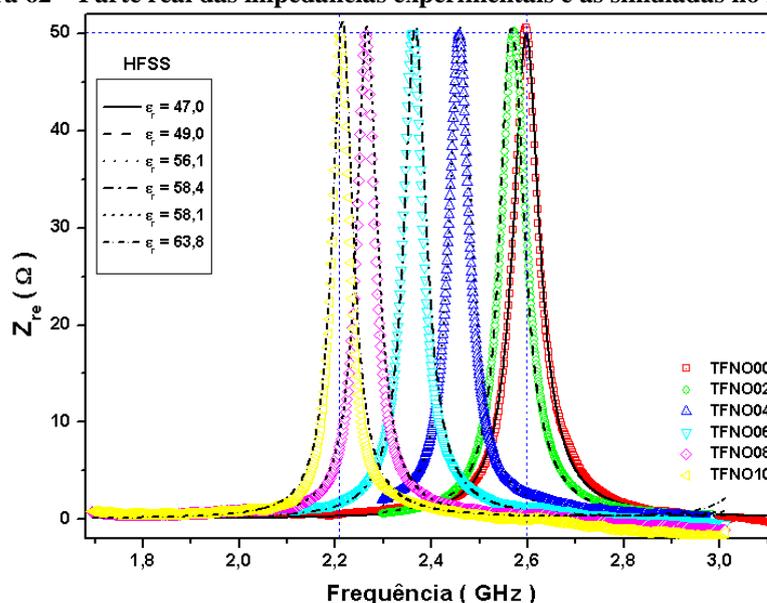
Resultados da Simulação Numérica dos Parâmetros de Antena Utilizando o HFSS

Com a intenção de comparar os resultados experimentais com as simulações realizadas vamos primeiramente analisar os parâmetros de antena na região de campo próximo reativa das amostras estudadas apresentadas na Tabela 10. Vale lembrar que os parâmetros essenciais nessa análise são a frequência de ressonância do pico de resistência e da reatância média, perda de retorno (relacionado ao coeficiente de reflexão) abaixo de -10 dB e largura de banda de impedância.

Como as medidas de antenas monopolos foram realizadas com as DRAs repousando sobre um plano de terra e acopladas a uma sonda de alimentação adjacente em $\phi = 0^\circ$, com impedância característica de 50Ω , então, o perfeito acoplamento depende do casamento ideal entre a linha de transmissão e a antena. A antena funciona como uma carga com resistência R_L no final da linha de transmissão (Figura 1, capítulo 2).

A Figura 62 apresenta a parte real das impedâncias experimentais e as simuladas no HFSS.

Figura 62 – Parte real das impedâncias experimentais e as simuladas no HFSS.



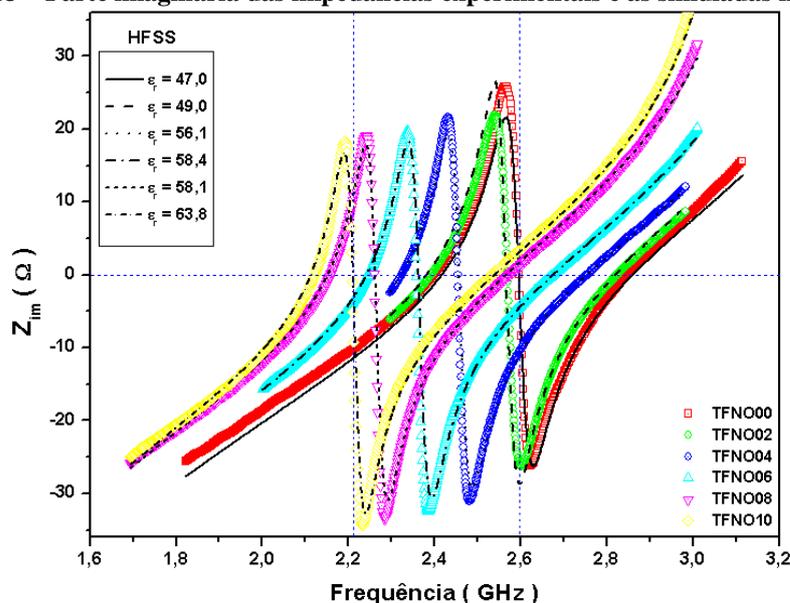
Fonte: Próprio autor.

A intenção é avaliar o acoplamento entre a linha de transmissão e as antenas comparando as impedâncias experimentais e simuladas e verificando o coeficiente de reflexão.

É visível na Figura 62 que conforme se acompanha as curvas de impedância real da amostra TFNO-00 ($\epsilon_r = 47,230$) para a amostra TFNO-10 ($\epsilon_r = 63,768$) percebe-se um deslocamento para regiões de baixas frequências como já esperado, conforme discutido na revisão da literatura (Mongia e Bhartia, 1994; Petosa, Ittipiboon *et al.*, 1998). Outro aspecto relevante é que em todas as amostras os picos da parte real da impedância experimental e simulada são todos bem próximos de 50Ω . De uma amostra para a seguinte pode-se observar também que o pico de ressonância da resistência experimental diminui da amostra TFNO-00 até a amostra TFNO-10. Já o pico de ressonância da resistência simulada aumenta de TFNO-00 até a amostra TFNO-10.

Dentro da mesma discussão que foi feita para as resistências busca-se também avaliar o comportamento das reatâncias com a evolução da permissividade das amostras. Assim a Figura 63 apresenta a parte imaginária das impedâncias experimentais e as simuladas no HFSS.

Figura 63 – Parte imaginária das impedâncias experimentais e as simuladas no HFSS.



Fonte: Próprio autor.

É perceptível que conforme varia a permissividade das amostras, que tem proporção direta com o percentual de adição de bismuto, diminuem a impedância de ressonância e antiressonância. No entanto, em módulo, a antiressonância é maior que a ressonância, isso significa que para amostra com adições cada vez maiores de óxido de bismuto a resposta em micro-ondas é mais capacitiva que resistiva ou indutiva. Desta forma, o valor médio de reatância entre a ressonância e antiressonância também diminui. Este comportamento indica que maiores adições de óxido de bismuto provocaram uma mudança nas propriedades dielétricas de tal maneira que as amostra mais capacitivas tem maiores adições de Bi_2O_3 .

Uma importante observação que deve ser feita é que as impedâncias experimentais estão bem ajustadas às impedâncias simuladas no HFSS. A Tabela 14 apresenta os valores reatância e resitência, ambas na frequência de ressonância para as seis amostras simuladas como antenas DRAs – cilíndricas no HFSS.

Pode-se observar que a parte real da impedância é mais bem ajustada a simulação do que a parte imaginária. Quanto às amostras nos quais as impedâncias experimentais mais se aproximam das impedâncias simuladas, é fácil observar que a amostra TFNO-02 apresenta uma menor diferença (Dif.), de -0,55% na parte real, mas de forma contraditória ela apresentou uma diferença de 101,77% entre a reatância experimental e simulada. Já a amostra TFNO-10 apresenta a menor diferença entre a reatância experimental e simulada, cujo valor é 0,74%. A amostra TFNO-00 foi aquela no qual não houve desvio entre a frequência de ressonância experimental e simulada, no entanto, ela também apresentou uma diferença alta entre a reatância experimental e simulada, com valor de -92,05%.

Tabela 14 – Comparação entre as impedâncias experimentais e as simuladas no HFSS.

<i>Antenas</i>	<i>R(Ω)</i>			<i>X(Ω)</i>			<i>Frequência Ressonante (GHz)</i>		
	<i>Exper.</i>	<i>Simul.</i>	<i>Dif. (%)</i>	<i>Exper.</i>	<i>Simul.</i>	<i>Dif. (%)</i>	<i>Exper.</i>	<i>Simul.</i>	<i>Dif. (%)</i>
TFNO-00	50,65	50,01	1,28	-0,1878	-2,3613	-92,05	2,597	2,597	0,00
TFNO-02	50,22	50,50	-0,55	-2,2187	-1,0996	101,77	2,571	2,567	0,16
TFNO-04	49,90	50,60	-1,38	-4,7354	-5,0466	-6,17	2,457	2,461	-0,16
TFNO-06	50,02	50,78	-1,50	-6,3715	-6,2246	2,36	2,361	2,366	-0,21
TFNO-08	49,85	50,70	-1,68	-7,1402	-6,5650	8,76	2,236	2,266	-1,32
TFNO-10	49,85	51,41	-3,03	-8,0373	-7,9784	0,74	2,212	2,215	-0,14

Fonte: Próprio autor.

As diferenças nas reatâncias encontradas para as amostras TFNO-00 e TFNO-02, são devidos aos valores de perda dielétrica usada para alimentar a simulação de antenas DRAs no HFSS. Os valores usados foram inferiores àqueles determinados pelo método de Hakki – Coleman, ou seja, os valores experimentais de perda dielétrica são 9,96% e 30,4% maior, respectivamente para TFNO-00 e TFNO-02, que os usados na simulação.

Estes resultados indicam que as perdas dielétricas em micro-ondas para ambas as amostras podem ser na verdade menores que os determinados experimentalmente. Muito provavelmente estas diferenças estejam associadas ao alto nível de porosidade de ambas as amostras, pois a porosidade compromete a perda dielétrica em micro-ondas (ver Tabela 12). A partir da amostra TFNO-02 (porosidade de 12%) a porosidade cai devido a uma maior densificação das amostras. Assim a amostra com menor porosidade é a amostra TFNO-10, cujo valor corresponde a 5,27% de porosidade.

As perdas em uma antena são também causadas pelo descasamento devido há reflexões entre os terminais da antena para a linha de transmissão. Desta forma um valor que melhor dimensiona as características relativas às perdas por reflexão da antena para linha de transmissão é a eficiência de reflexão $e_r = 1 - |\Gamma|^2$. A Tabela 15 a seguir mostra os valores obtidos experimentalmente e por meio da simulação no HFSS para as seis antenas aqui analisadas.

Tabela 15 – Parâmetros de antena obtidos das impedâncias experimentais e simuladas.

<i>Antenas</i>	<i>VSWR</i>		$ \Gamma $		<i>Ângulo (°)</i>		e_r (%)	
	<i>Exper.</i>	<i>Simul.</i>	<i>Exper.</i>	<i>Simul.</i>	<i>Exper.</i>	<i>Simul.</i>	<i>Exper.</i>	<i>Simul.</i>
<i>TFNO-00</i>	1,0135	1,0484	0,0067	0,0236	-0,2793	-1,5430	99,99	99,94
<i>TFNO-02</i>	1,0455	1,0243	0,0222	0,0120	-1,4498	-1,1331	99,95	99,98
<i>TFNO-04</i>	1,0994	1,1063	0,0474	0,0505	-1,5445	-1,4023	99,78	99,75
<i>TFNO-06</i>	1,1358	1,1325	0,0636	0,0621	-1,5040	-1,3845	99,60	99,61
<i>TFNO-08</i>	1,1536	1,1400	0,0713	0,0654	-1,5204	-1,3995	99,49	99,57
<i>TFNO-10</i>	1,1745	1,1731	0,0802	0,0796	-1,5091	-1,3174	99,36	99,37

Fonte: Próprio autor.

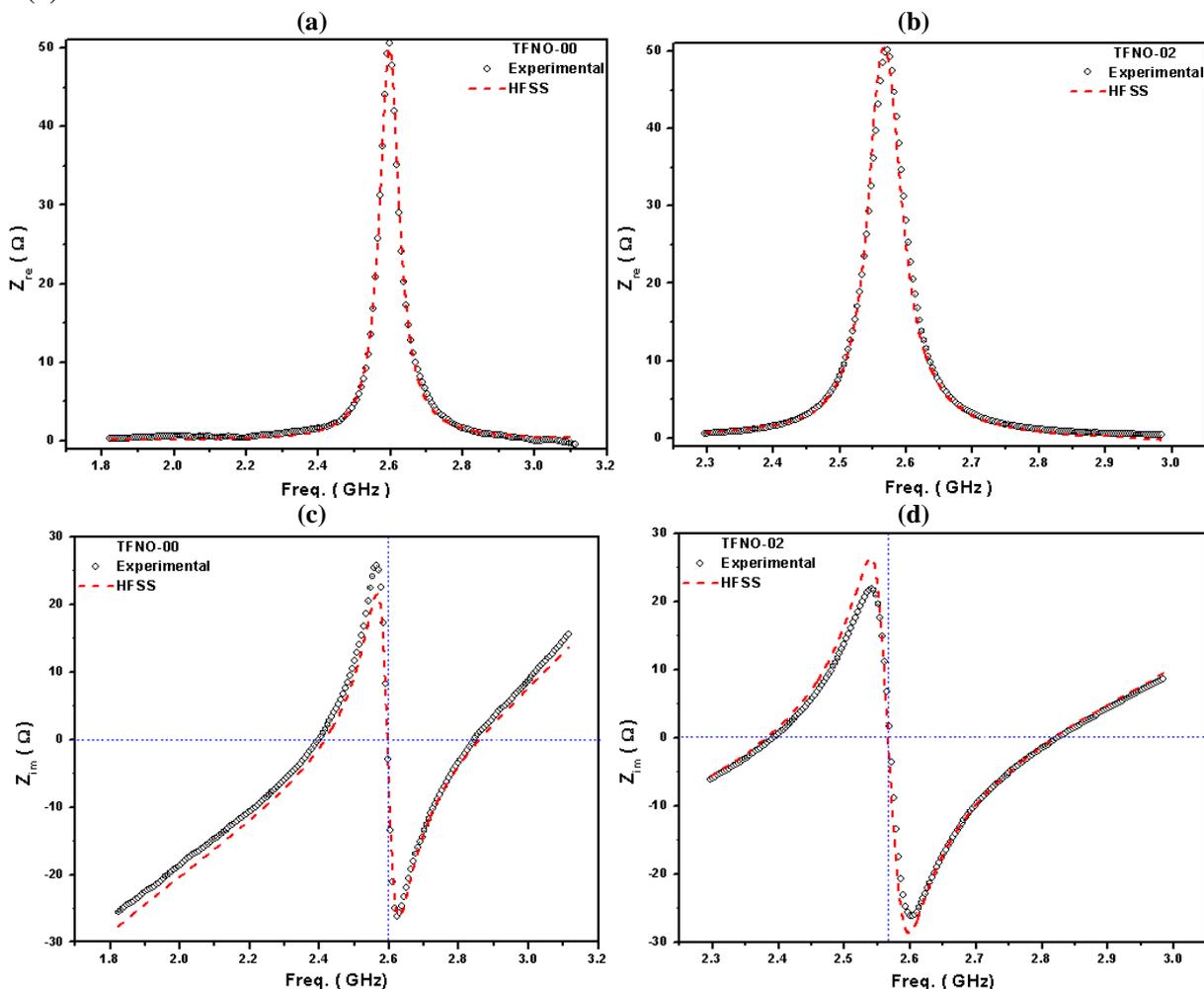
Os valores experimentais apontam para eficiências de reflexão que decrescem para amostras com adições cada vez maiores de óxido de bismuto, indicando claramente que a perda dielétrica reduz a eficiência de reflexão, pois dificulta o casamento de impedância. O mesmo comportamento foi observado para os valores obtidos por meio da simulação no

HFSS, a menos a amostra TFNO-00 que apresentou uma eficiência inferior ao da amostra TFNO-02, a partir do qual começou a cair para as amostras seguintes.

Uma vez que a eficiência de reflexão das antenas diminui, é esperada que a diferença de impedância entre a impedância da linha de transmissão e a da antena aumente percentualmente em relação à impedância total do sistema linha de transmissão-antena. E realmente é o que está ocorrendo, pois o coeficiente de reflexão Γ que é a razão entre a diferença de impedância e a impedância total, entre a impedância da DRA (carga) no final da linha de 50Ω e a impedância do espaço livre, está aumentando para amostras com maiores percentuais de adição de óxido de bismuto. O *VSWR*, que também depende do coeficiente de reflexão, ou seja, é a razão entre um desvio da unidade para mais e um desvio da unidade para menos, do coeficiente de reflexão, é óbvio que esteja aumentando também. Todavia valores de *VSWR* até 2 são toleráveis (Balanis, 1997). O *VSWR* (*Voltage Standing Wave Ratio*) mede a razão entre as amplitudes de tensão das ondas estacionárias incidentes e refletidas na linha de transmissão. Como o máximo de tensão ocorre para situações nos quais a tensão incidente está em fase com a tensão refletida e os mínimos ocorrem quando estas tensões estão em oposição de fase, então pelos pequenos valores dos ângulos de diferença de fase entre as ondas refletida e incidente pode-se concluir que a linha de transmissão está bem casada a todas as amostras que operaram como antenas monopolo DRAs – cilíndricas.

A Figura 64, na página seguinte, apresenta em maiores detalhes as impedâncias real e imaginária das amostras TFNO-00 e TFNO-02.

Figura 64 – Parte real e imaginária da impedância para as amostras TFNO-00 - (a) e (c) e TFNO-02 – (b) e (d).



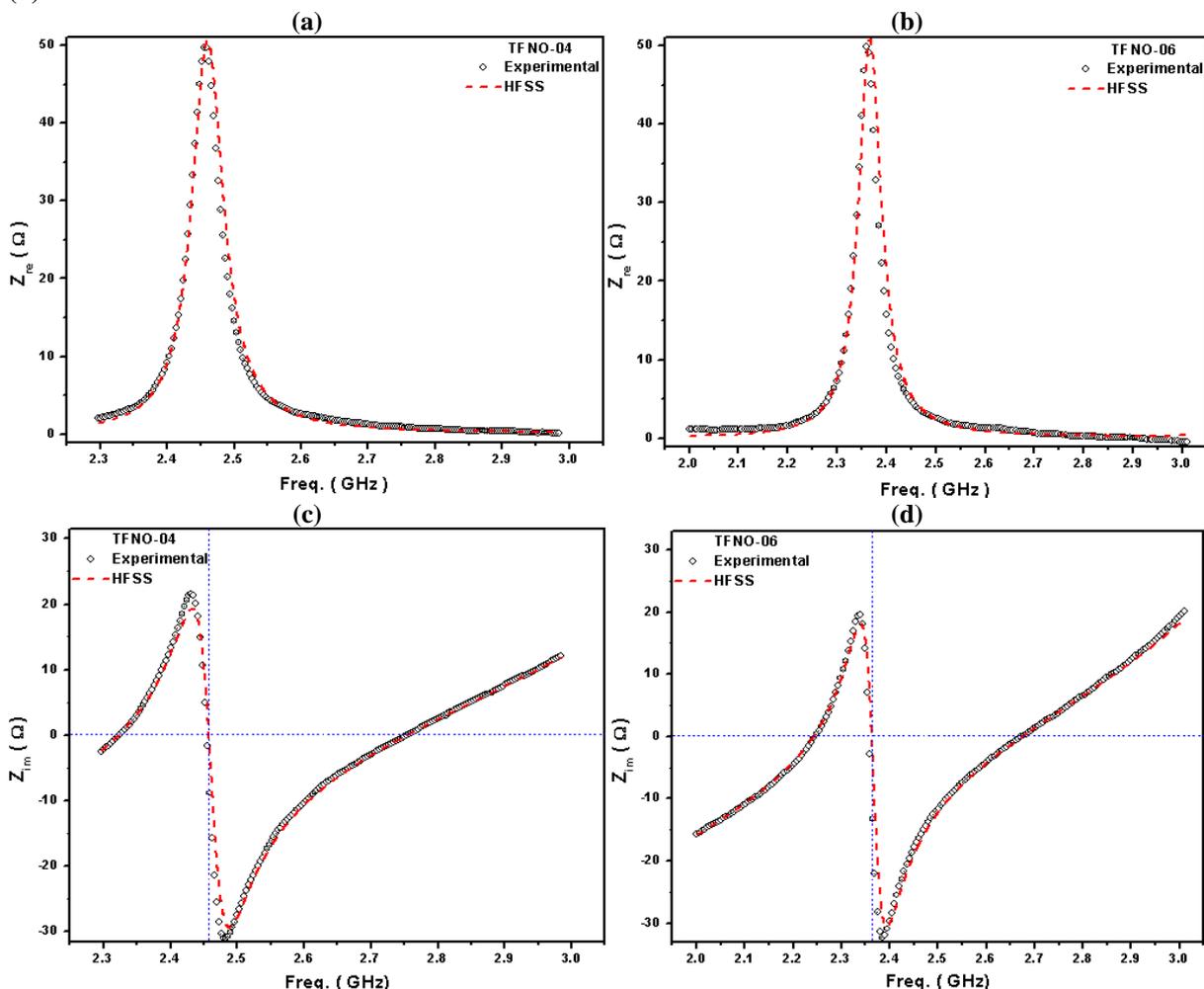
Fonte: Próprio autor.

Observa-se que em ambas as amostras, TFNO-00 e TFNO-02, a parte real da impedância é bem ajustada, como já verificado na Tabela 14, mas a parte imaginária tem um desvio considerável. Porém pode-se dizer que o casamento entre a linha de transmissão e as antenas foi bem sucedido.

Também, a Figura 65 apresenta maiores detalhes das impedâncias real e imaginária das amostras TFNO-04 e TFNO-06.

Agora se observa que tanto a parte real como a parte imaginária apresentam-se bem ajustadas as impedâncias simuladas pelo HFSS. No entanto há um pequeno desvio para menos em relação ao pico de impedância simulada. Portanto, pode-se afirmar que para as amostra TFNO-04 e TFNO-06, que o casamento de impedância, quando comparado às amostras TFNO-00 e TFNO-02, foi mais bem sucedido.

Figura 65 - Parte real e amiginária da impedância para as amostras TFNO-04 - (a) e (c) e TFNO-06 – (b) e (d).



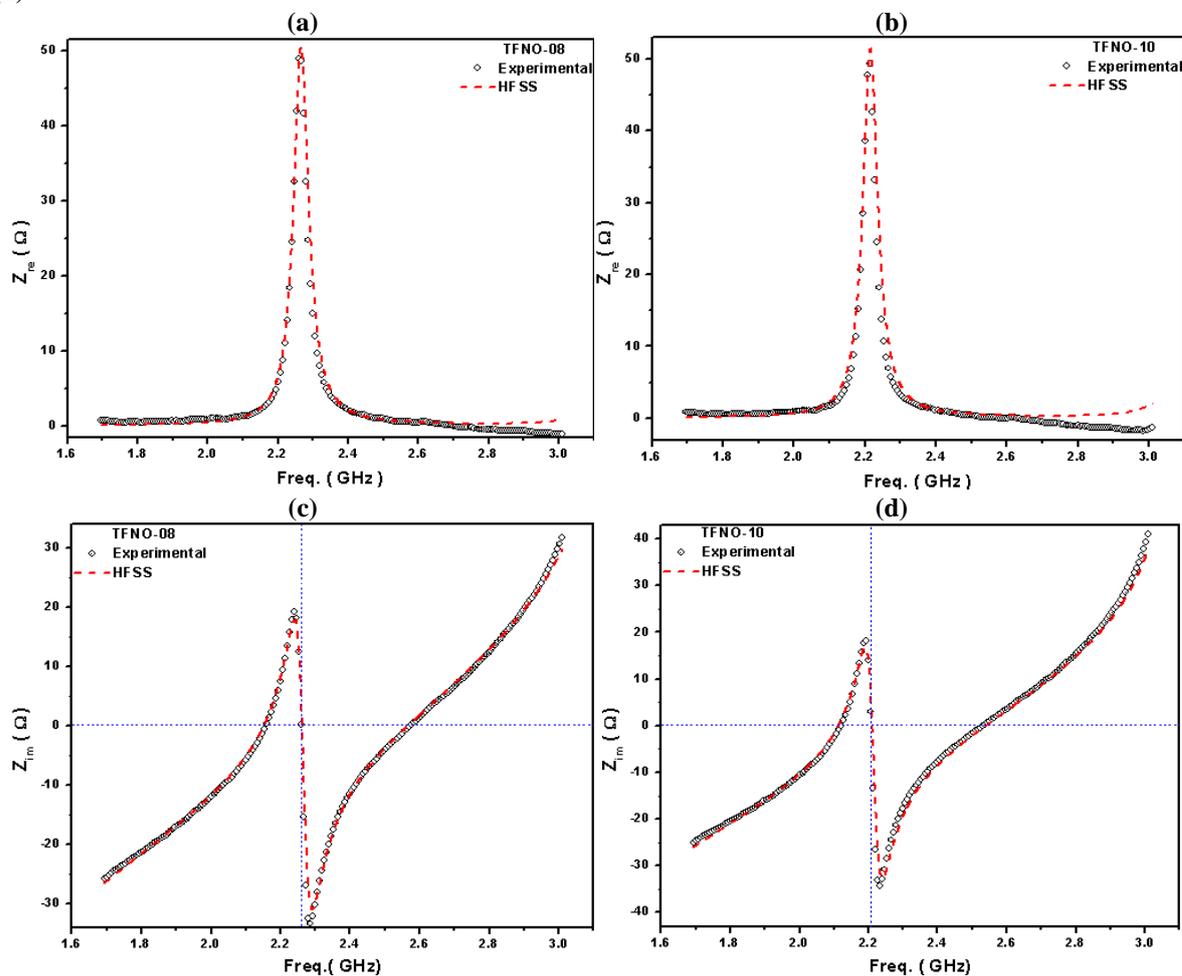
Fonte: Próprio autor.

Seguindo ainda a mesma análise anterior, agora para as amostras TFNO-08 e TFNO-10, podemos concluir, a partir da Figura 66, que houve uma piora no casamento de impedância da amostra TFNO-08, Figuras 66 (a) e (c), também já apresentada na Tabela 14. Para a amostra TFNO-10, Figuras 66 (b) e (d), ocorreu uma pequena piora apenas no ajuste entre a parte real da impedância experimental e simulada (diferença maior que 3%), no entanto, ela apresentou o melhor resultado já observado anteriormente para o ajuste da parte imaginária da impedância experimental em relação à simulada pelo HFSS (diferença inferior a 1%). A justificativa já relatada é devido ao menor valor de porosidade que ela apresentou (5,27%).

A piora no casamento de impedância para amostra TFNO-08 pode esta relacionada com o fato da densidade ter aumentado de forma sutil em relação às amostras TFNO-04 e TFNO-06 e apresentar um aumento significativo na porosidade (9,4%)

ocasionada por uma maior reação para formação da fase secundária $\text{Bi}_{1.721}\text{Fe}_{1.056}\text{Nb}_{1.134}\text{O}_7$ (BFNO).

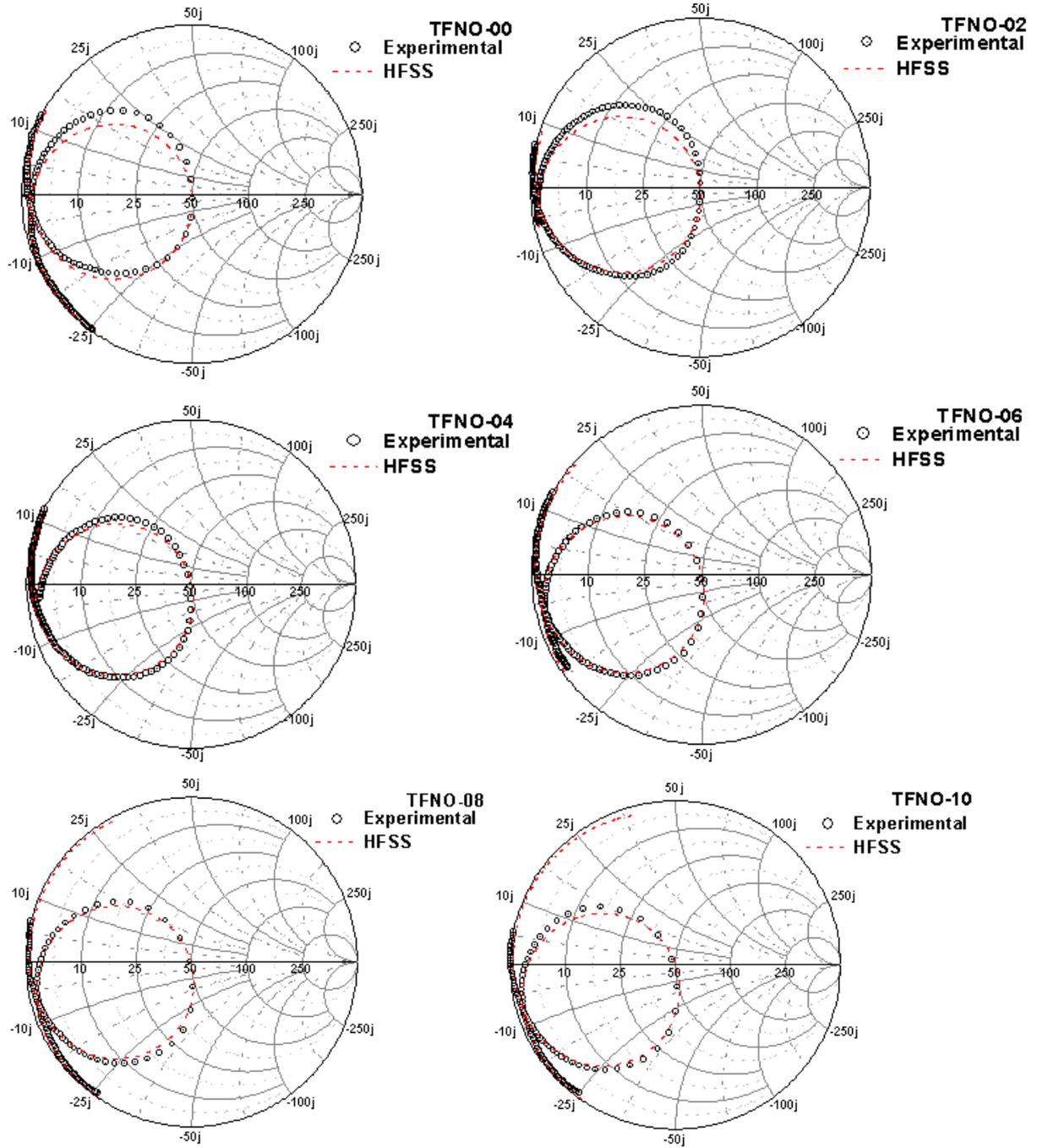
Figura 66 - Parte real e amiginária da impedância para as amostras TFNO-08 - (a) e (c) e TFNO-10 - (b) e (d).



Fonte: Próprio autor.

Para uma discussão conclusiva dos parâmetros de antena na região de campo próximo reativa, são mostradas na Figura 67 como evoluem as impedâncias experimentais e simuladas de todas as amostras, na ressonância, visualizadas na perspectiva da conhecida carta de Smith.

Figura 67 – Carta de Smith mostrando a as impedâncias experimentais e simuladas, na ressonância, para as amostras normalizadas a 50Ω TFNO-00, TFNO-02, TFNO-04, TFNO-06, TFNO-08 e TFNO-10.



Fonte: Próprio autor.

É digno de conclusão que a amostra TFNO-00 apresenta na ressonância uma característica resistiva, abaixo do qual é mais indutiva e acima da qual é mais capacitiva. Também é observado um bom ajuste entre os valores experimentais e simulados pelo HFSS,

porém o laço dos valores experimentais e simulados estão deslocados sutilmente para reatâncias negativas, indicando um sutil comportamento capacitivo.

Quanto à amostra TFNO-02, pode-se concluir que seu comportamento é bem próximo ao da amostra TFNO-00, no entanto, verificando que o laço da carta de Smith está deslocado para valores mais negativos de reatância, indicando que na ressonância esta amostra apresenta também um significativo comportamento capacitivo, além do resistivo.

Verifica-se também que a parte indutiva da carta de Smith é superestimada pelos valores experimentais tanto para amostra TFNO-00 como para amostra TFNO-02.

Novamente observando a carta de Smith, agora para a amostra TFNO-04, é perceptível, principalmente pelos valores simulados, onde é mais visível a formação do laço, que a amostra apresenta comportamento mais capacitivo em relação às duas anteriores. Também é visível um melhor ajuste entre os valores experimentais e simulados pelo HFSS, tanto na ressonância como fora dela.

Um perfeito ajuste entre os valores de impedância experimentais e simulados é visto para amostra com 6% de adição em massa de óxido de bismuto. Continua também a tendência de que para amostras com maiores valores de adição, o que corresponde a maiores valores de permissividade, o comportamento na frequência de ressonância seja mais capacitivo ainda. Assim as amostras seguintes, TFNO-08 e TFNO-10, ficaram ainda mais capacitivas, na ressonância e o ajuste entre valores experimentais e simulados piorou sutilmente, entretanto, a curva tomou uma forma mais circular, talvez denunciando o aumento da permissividade em relação às demais.

Globalmente, conforme mudamos de amostra, verifica-se que as impedâncias reais experimentais tendem a se afastar da curva excêntrica de 50Ω , enquanto as simuladas tendem a aproximar-se mais. Quanto às reatâncias, elas são cada vez mais negativas, variando de valores próximos a 0Ω (TFNO-00) para valores próximos de -10Ω (TFNO-10).

Estes resultados refletirão no comportamento das amostras como antena, principalmente na perda de retorno e largura de banda abaixo de -10 dB .

Um resumo dos valores encontrados para todas as seis amostras é apresentado nas Tabelas 16 e 17.

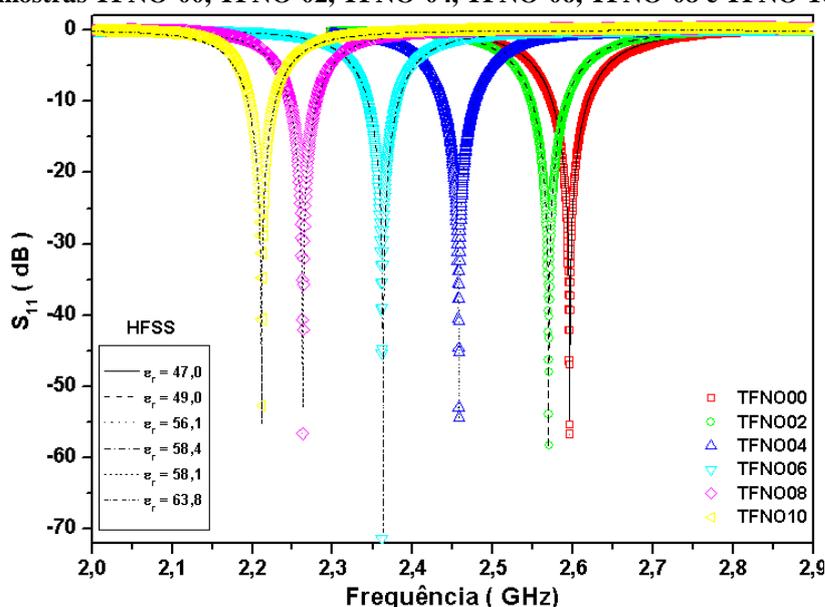
Tabela 16 – Valores de perda de retorno a -10dB e a respectiva frequência ressonante comparada a influência da perda dielétrica das amostras.

Antenas	$\tan \delta (\times 10^{-3})$			S_{11} (Perda de Retorno em dB)			Frequência Ressonante (GHz)		
	Exper.	Simul.	Dif. (%)	Exper.	Simul.	Dif. (%)	Exper.	Simul.	Dif. (%)
TFNO-00	1,63	1,48	9,963	-56,691	-54,751	3,542	2,596	2,596	0,000
TFNO-02	2,61	2,00	30,352	-58,299	-58,691	-0,668	2,570	2,570	0,017
TFNO-04	3,60	3,60	0,017	-54,427	-55,081	-1,187	2,458	2,458	-0,009
TFNO-06	5,42	5,42	-0,004	-71,249	-70,373	1,244	2,362	2,363	-0,067
TFNO-08	5,70	5,70	-0,001	-56,579	-53,066	6,620	2,263	2,263	0,000
TFNO-10	6,75	6,75	-0,000	-52,654	-55,207	-4,625	2,213	2,211	0,056

Fonte: Próprio autor.

Observa-se na Tabela 16 que as diferenças entre os valores experimentais e simulados para as perdas de retorno abaixo de -10 dB estão intimamente ligados as perdas dielétricas que são maiores para amostras com maiores adições de óxido de bismuto. Por várias outras razões e pelas diferenças apresentadas nas perdas de retorno, mesmo superior à amostra TFNO-02, as amostra TFNO-04 e TFNO-06, são muito bem comportadas na frequência e apresentam altos valores de perda de retorno abaixo de -10 dB. Na Figura 68, a seguir são apresentadas as perdas de retorno abaixo de -10 dB para todas as seis amostras operando como antena DRA – cilíndrica, como também, os valores simulados pelo HFSS.

Figura 68 – Perdas de retorno experimentais e simuladas pelo HFSS, abaixo de -10 dB (S_{11}) para as amostras TFNO-00, TFNO-02, TFNO-04, TFNO-06, TFNO-08 e TFNO-10.



Fonte: Próprio autor.

Novamente constata-se que os valores experimentais estão muito bem ajustados as valores simulados pelo HFSS, tanto na intensidade quanto na frequência. Isso indica que as amostras operando como antenas monopolo DRA – cilíndricas no modo transmissão, estão mais emitindo o sinal eletromagnético do que refletindo de volta a potência para linha de transmissão.

Com relação à quantidade de informação que as amostra podem transmitir como antena, percebe-se na Tabela 17 que a largura de banda relacionada diminui para amostras com valores cada vez maiores de permissividade, ou seja, a largura de banda diminui de quase 47 MHz (~1,8%), correspondente à amostra TFNO-00, para menos de 31 MHz (~1,5%), correspondente à amostra TFNO-10.

A redução da largura de banda já era esperada, pois se sabe que conforme aumenta a permissividade de um material diminui sua largura de banda.

Tabela 17 – Evolução da largura de banda das amostras tiradas de S_{11} com a variação da permissividade, ou seja, para as seis amostra de diferentes permissividades.

<i>Antenas</i>	<i>BW(MHz)</i>			<i>BW(%)</i>		<i>Permissividade real</i>		
	<i>Exper.</i>	<i>Simul.</i>	<i>Dif. (%)</i>	<i>Exper.</i>	<i>Simul.</i>	<i>Exper.</i>	<i>Simul.</i>	<i>Dif. (%)</i>
<i>TFNO-00</i>	46,77	45,26	3,34	1,802	1,743	47,230	47,000	0,490
<i>TFNO-02</i>	45,69	43,33	5,45	1,778	1,686	51,298	49,000	4,691
<i>TFNO-04</i>	39,46	39,04	1,08	1,606	1,588	56,082	56,082	0,000
<i>TFNO-06</i>	36,90	38,16	-3,30	1,563	1,615	58,159	58,386	-0,389
<i>TFNO-08</i>	32,50	35,79	-9,19	1,436	1,582	58,009	58,078	-0,118
<i>TFNO-10</i>	30,44	34,97	-12,95	1,376	1,581	63,768	63,768	0,000

Fonte: Próprio autor.

Agora é o momento de ser feita a análise das propriedades de antenas na região de campo distante (Região de Fraunhofer) localizada acima de aproximadamente 0,75 m até o infinito. Nesta região o que interessa são os padrões de campo distante das amostras operando como antena em suas respectivas frequências de ressonância. Serão analisados aqui, ganho, diretividade, e intensidade de campo E_θ e E_ϕ em $\phi = 0^\circ$ e $\phi = 90^\circ$. Todos os resultados apresentados foram determinados na simulação com o HFSS no qual a geometria das DRAs é a mesma da Figura 1 (capítulo 2), como já mencionado anteriormente.

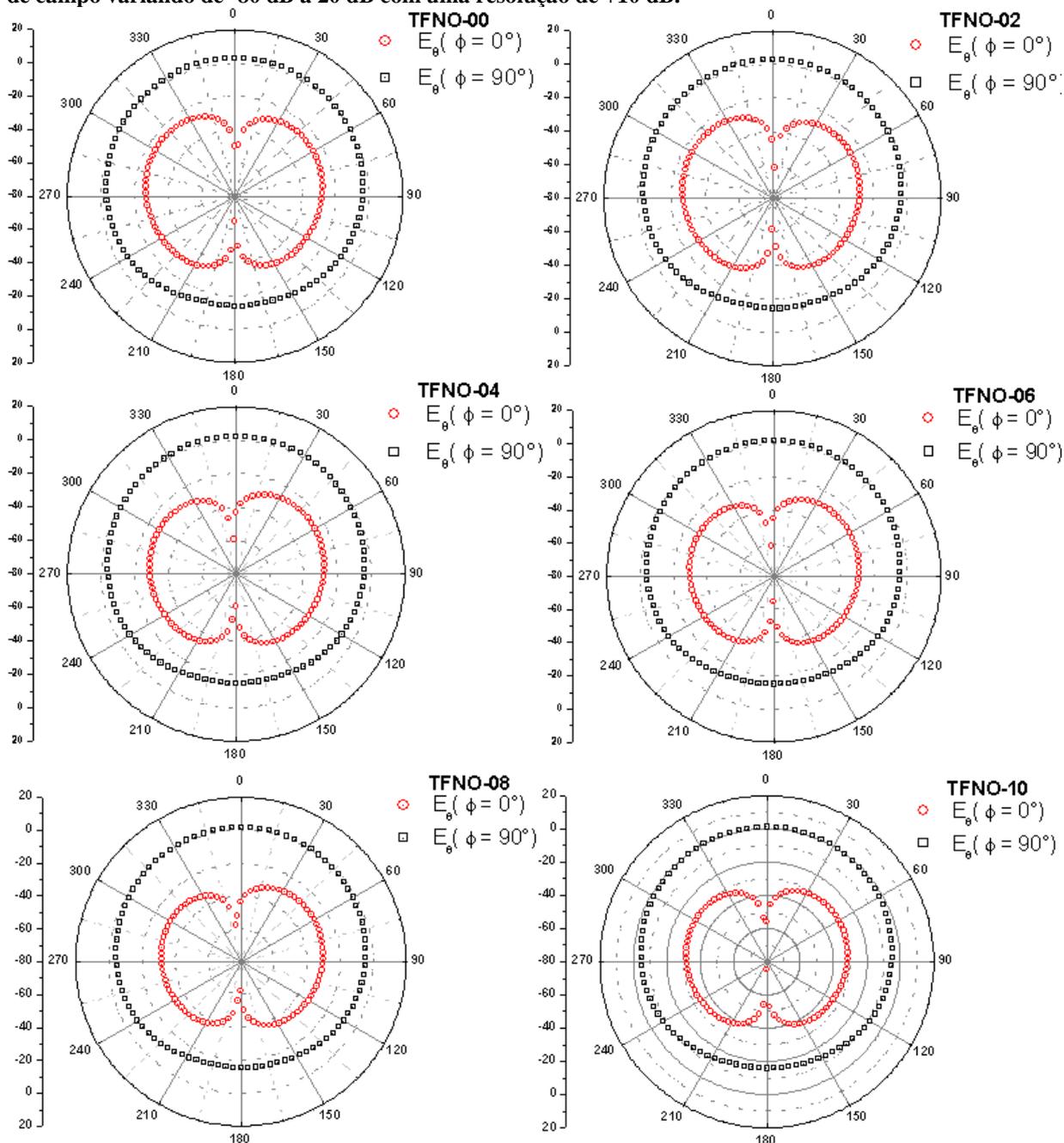
A Figura 69 a seguir mostra como varia o campo E_θ em $\phi = 0^\circ$ e $\phi = 90^\circ$ para todas as amostras. Vale ressaltar que $\phi = 0^\circ$ e $\phi = 90^\circ$ são planos verticais que cortam as DRAs em seu eixo vertical, sendo $\phi = 0^\circ$ um plano vertical que passa pela sonda localizada

também em $\theta = 90^\circ$ e $\rho = a$, e $\phi = 90^\circ$ um plano vertical que passa a uma distância angular de 90° sobre o plano de terra em relação à sonda de alimentação.

Percebe-se para a amostra TFNO-00 que no plano $\phi = 0^\circ$ o campo E_θ apresenta uma intensidade nula em um ângulo θ muito próximo de zero e um segundo nulo próximo de $\theta = 180^\circ$. Este é o comportamento característico de antenas DRAs – cilíndricas excitadas lateralmente por sonda de alimentação coaxial em $\phi = 0^\circ$. O modo que corresponde a este tipo de excitação já foi detalhado na revisão da literatura, ou seja, o modo híbrido $HE_{11\delta}$. Este comportamento se mantém para a amostra TFNO-02 e há também nesta mesma amostra o aparecimento de uma sutil assimetria entre o lóbulo esquerdo e direito, ou seja, o lóbulo direito é na vertical, sutilmente inferior ao esquerdo. Esta atenuação no campo pode ser devida a alta porosidade, de 12%, da amostra TFNO-02, como também, devido ao aumento da permissividade em relação à amostra TFNO-00. Já no plano $\phi = 90^\circ$ o campo E_θ para amostra TFNO-02 apresenta uma intensidade mais próxima de zero que a amostra TFNO-00 em um ângulo $\theta = 0^\circ$ e mais perto de -20 dB em $\theta = 180^\circ$.

Com relação ao restante das amostras, ainda analisando o campo E_θ em $\phi = 0^\circ$, percebe-se que o primeiro e segundo nulo não está exatamente em θ igual a zero e 180° , mais ainda estão próximos dele. Também se vê que a assimetria inverteu-se, ou seja, o lóbulo esquerdo, nas quatro amostras (TFNO-04, TFNO-06, TFNO-08 e TFNO-10), passou a ser menor que o lóbulo direito, mas tendendo a ser simétrico em direção a amostras de maiores permissividades e perda dielétricas (TFNO-10). A possível justificativa da maior assimetria para as amostras TFNO-04 e TFNO-06 é que a perda dielétrica aumentou em relação às amostras TFNO-00 e TFNO-02, anteriores. Desta forma as amostras podem passar a conduzir além do esperado. Portanto o lóbulo esquerdo corresponde ao lado em que se encontra a sonda de alimentação, por isso o campo é mais atenuado. Porém a diferença de atenuação entre os dois lóbulos passa a ser menor à medida que aumenta a permissividade, pois a polarização também aumenta fazendo com que diminua a sensibilidade em relação à presença da sonda. Fato verificado para amostra TFNO-10. A intensidade do campo das amostras TFNO-04 e TFNO-06 encontra-se entre -20 dB e -30 dB. Já para as amostras TFNO-08 e TFNO-10, a intensidade está entre -30 dB e -40 dB.

Figura 69 – Padrões de radiação de campo E_θ em $\phi = 0^\circ$ e $\phi = 90^\circ$, em função de θ , com θ variando de zero a 360° , para as amostras TFNO-00, TFNO-02, TFNO-04, TFNO-06, TFNO-08 e TFNO-10. Intensidades de campo variando de -80 dB a 20 dB com uma resolução de +10 dB.

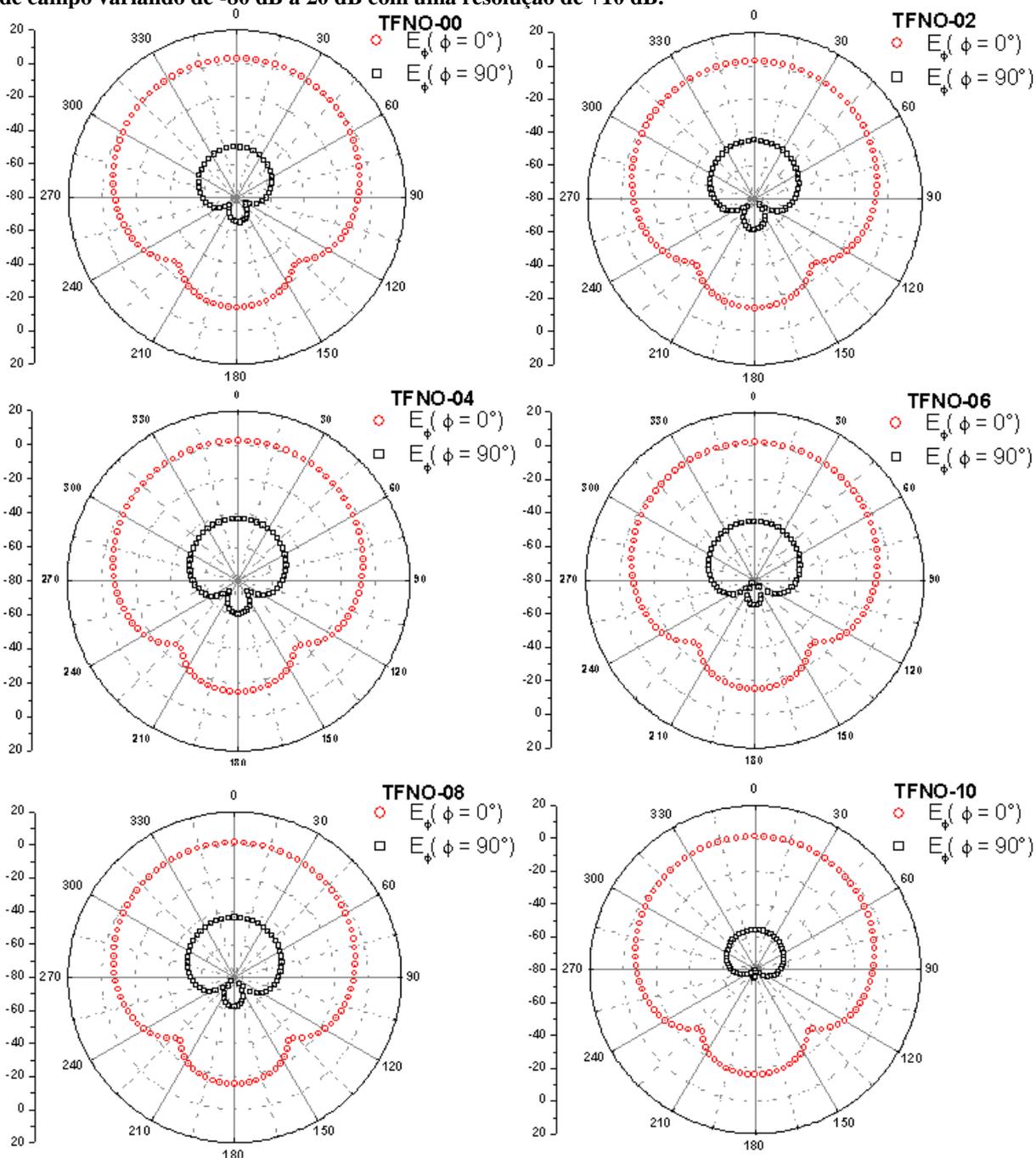


Fonte: Próprio autor.

Analisando agora o campo E_θ em $\phi = 90^\circ$, existe também uma atenuação. Para $\theta = 0^\circ$ o campo diminui de valores inferiores a 5 dB (amostra TFNO-00) para valores inferiores a zero (amostra TFNO-10).

A Figura 70 mostra como varia o campo E_ϕ em $\phi = 0^\circ$ e $\phi = 90^\circ$ para as amostra TFNO-00, TFNO-02, TFNO-04, TFNO-06, TFNO-08 e TFNO-10.

Figura 70 – Padrões de radiação de campo E_ϕ em $\phi = 0^\circ$ e $\phi = 90^\circ$, em função de θ , com θ variando de zero a 360° , para as amostras TFNO-00, TFNO-02, TFNO-04, TFNO-06, TFNO-08 e TFNO-10. Intensidades de campo variando de -80 dB a 20 dB com uma resolução de +10 dB.



Fonte: Próprio autor.

É bom lembrar que o diagrama de radiação deste campo é formado por vetores paralelos ao plano de terra sobre o qual repousa as DRAs. O fato é que a interferência da sonda é quase insignificante em comparação aos suportes condutores sobre o plano de terra e o próprio plano de terra. Esta influência é observada através do lóbulo inferior abaixo do plano de terra. Porém, conforme a permissividade aumenta, é clara a minimização desta

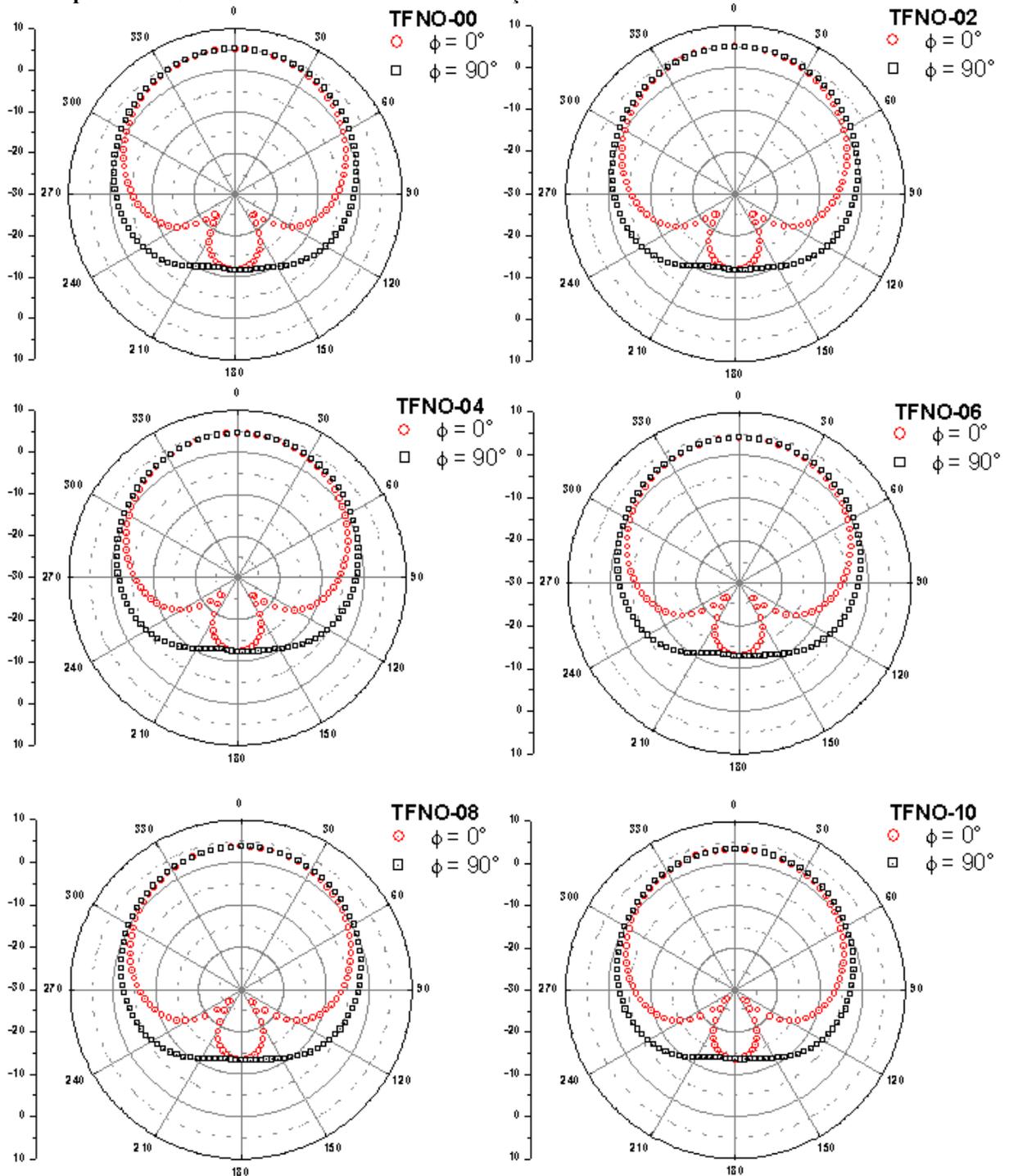
influência. Isso é porque a permissividade efetiva é próxima à permissividade da amostra. Assim a amostra depende muito menos das influências externas. Analisando a intensidade do campo E_ϕ em $\phi = 0^\circ$, pode-se dizer que o campo é atenuado de valores próximos, mas abaixo de 5 dB (amostra TFNO-00) para valores bem próximos de zero (amostra TFNO-10). Também o padrão de radiação é bem simétrico em relação ao plano vertical $\phi = 0^\circ$. No plano $\phi = 90^\circ$ o campo E_ϕ tem uma leve assimetria nas amostras TFNO-00, TFNO-02 e TFNO-04, onde se observa o padrão levemente inclinado para esquerda. No entanto, para as amostras TFNO-06, TFNO-08 e TFNO-10 ocorreu o oposto, ou seja, o padrão inclina-se para direita. Com relação à intensidade do campo em $\phi = 90^\circ$, percebe-se que inicialmente não houve atenuação, mas sim uma amplificação da intensidade de aproximadamente -50 dB da amostra TFNO-00 para -45 dB da amostra TFNO-02 e depois para -40 dB da amostra TFNO-04. A partir de então é que o campo começou a ser atenuado, ou seja, caiu para um valor próximo de -45 dB (amostras TFNO-06 e TFNO-08) e depois a -60 dB (amostra TFNO-10).

Com base nas discussões expostas pode-se dizer, de maneira geral, que os campos são mais intensos próximos a região da sonda e diminuem de intensidade conforme a amostra tem maior valor de permissividade e perda dielétrica. Os padrões apresentaram comportamento direcional próximo a uma situação de um padrão omnidirecional, pois o padrão para E_θ em $\phi = 90^\circ$ e E_ϕ em $\phi = 0^\circ$ são quase isotrópicos.

A Figura 71 apresenta os padrões de radiação do ganho das antenas em função de θ , em $\phi = 0^\circ$ e $\phi = 90^\circ$.

Pode-se deduzir com base nos resultados apresentados que o ganho é cada vez menor para amostras com maiores permissividades e perdas dielétricas, como esperado, em função dos resultados já apresentados para o comportamento dos padrões de radiação de campo distante. Pode ser observado que o ganho cai de um valor superior a 5 dB, amostra TFNO-00, para um valor entre 3 dB e 4 dB, amostra TFNO-10.

Figura 71 – Padrões de radiação de ganho (G) em $\phi = 0^\circ$ e $\phi = 90^\circ$, em função de θ , com θ variando de zero a 360° , para as amostras TFNO-00, TFNO-02, TFNO-04, TFNO-06, TFNO-08 e TFNO-10. Intensidades de campo variando de -30 dB a 10 dB com uma resolução de +5 dB.



Fonte: Próprio autor.

São mostrados, na Tabela 18, valores mais precisos, fornecidos pela simulação do HFSS, de diretividade e do ganho calculado pela eficiência de condução e dielétrica (e_{cd}),

como também potência de radiação, também determinada pela eficiência e_{cd} calculada da potência de entrada de 10 mW com variação de aproximadamente $\pm 0,165$ mW.

Tabela 18 – Eficiência de condução e dielétrica (e_{cd}) determinada pela simulação no HFSS e valores de ganho (G) e potência de radiação (P_{rad}) calculados a partir da diretividade (D) e potência de entrada (P_{in}), respectivamente, determinados pela simulação das amostras no HFSS.

<i>Antenas</i>	<i>G</i>	<i>D</i>	<i>e_{cd}</i>	<i>P_{rad}</i>		<i>P_{in}</i>	
	(dB)	(dB)	(%)	(dB)	(mW)	(dB)	(mW)
TFNO-00	5,084	5,280	95,58	-20,188	9,58	-19,992	10,02
TFNO-02	4,936	5,215	93,79	-20,278	9,38	-19,999	10,00
TFNO-04	4,444	4,980	88,37	-20,504	8,90	-19,965	10,08
TFNO-06	3,975	4,795	82,79	-20,748	8,42	-19,923	10,18
TFNO-08	3,638	4,582	80,45	-20,926	8,08	-19,981	10,04
TFNO-10	3,354	4,464	77,45	-21,178	7,62	-20,066	9,85

Fonte: Próprio autor.

Os resultados mostram que as amostras operando como antena monopolo DRAs – cilíndricas são do tipo direcional, pois a diretividade de todas elas é significativamente maior que a de um dipolo de meia-onda (~ 2 dB). Também se percebe que para amostras com maiores permissividade e perda dielétrica, ou seja, da amostra TFNO-00 a amostra TFNO-10, a eficiência de condução e dielétrica cai, muito provavelmente devido à eficiência dielétrica que diminui por causa do aumento da perda dielétrica.

Lembrando que na Tabela 15 a menor eficiência de reflexão, relacionada ao casamento de impedância entre as antenas e linha de transmissão, é aproximadamente 99,4%, então pode-se concluir que a eficiência total das antenas são muito aproximadamente a eficiência e_{cd} de condução e dielétrica.

A partir dos resultados de ganho e diretividade próximos e/ou superiores a 80%, é sensato considerar que as amostras cerâmicas podem ser aplicadas como antenas de ganho intermediário, como telefonia celular e GPS (*Global Positioning System*), visto que estas aplicações encontram-se próximas a faixa de frequência das monopolos DRAs aqui analisadas, entre 2,2 GHz e 2,6 GHz (Banda S) (vide Tabelas 14 e 16).

Um ponto também a considerar é que as amostras com maiores permissividades podem ser menores. Assim, mesmo que apresentem baixo ganho, como por exemplo, a amostra TFNO-10 ($\epsilon_r = 64$), pode-se optar pela geometria do *array* (arranjo de antenas em

posições e ângulos bem definidos), onde se eleva o ganho. Assim, se otimiza o espaço com antenas menores e delgadas com um aumento considerável do ganho com uso do *array*. Melhorando o ganho, as antenas podem ser aplicadas possivelmente em satélites de comunicação ou como dispositivos de ponto focal de radares meteorológicos.

5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Por meio da análise de Difração de Raios-X constatou-se que os parâmetros de rede da fase TFNO-rutilo mudaram consideravelmente com o percentual de fase secundária formada, relativo à adição de bismuto. Todos os parâmetros de rede aumentaram ao compararmos a amostra pura com fase TFNO-rutilo com cada uma das amostras adicionadas de bismuto, faz-se exceção à razão c/a que diminuiu e ao tamanho de cristalito da fase majoritária, amostra TFNO-02. Se analisarmos o comportamento destes parâmetros com o aumento da adição de óxido de bismuto, constatamos que o volume de cela V , e os parâmetros a , b , c , aumentam até atingirem um máximo, em geral entorno de 6% de óxido de bismuto e tornam a cair para valores acima de 6% de Bi_2O_3 . Este comportamento foi observado na microscopia eletrônica por uma evolução do tamanho dos cristais e um aumento da densidade desde a amostra sem adição até a amostra com 6% em massa de Bi_2O_3 , seguida, a acima de 6% de Bi_2O_3 , por uma redução no tamanho dos cristais devido ao surgimento mais intenso e em maior tamanho dos cristais decorrentes do excesso da fase secundária. Um inspeção visual denuncia valores próximos de algumas unidades de micrômetro para a amostra TFNO-00 que evoluem para valores da ordem de algumas dezenas de micrômetro para a amostra com TFNO-06, mas depois tem uma queda da ordem de 5 dezenas de micrômetro. Este resultado reflete na permissividade relativa que vai de 47 na amostra TFNO-00, tem um primeiro máximo de 58.2 em TFNO-06 e um máximo principal de 63.8 para amostra TFNO-10. Toda esta discussão está coerente com a análise da Espectroscopia Raman, pois a evidência de que o íon Ti^{4+} tenha possibilitado a formação de TiO_2 -rutilo ao ser dissociado da fase TFNO-rutilo, o que favoreceu a sua substituição pelo Bi^{3+} advindo da formação de fase líquida do Bi_2O_3 que ocorre a 825°C , aponta para a conclusão de que maiores percentuais de TiO_2 -rutilo dissociados tendem a reduzir de forma mais evidente os parâmetros de rede, visto que os parâmetros do TiO_2 -rutilo são menores que o da fase TFNO-rutilo e ambos têm o mesmo padrão de difração. Em contra partida ao analisarmos a fase pirocloro BFNO-cúbico percebemos um aumento assintótico nos parâmetros de rede entre 2 e 6% de óxido de bismuto seguida de variações sistematicamente menores de 6 a 10% de Bi_2O_3 . Medidas de estabilidade da frequência de ressonância de micro-ondas com a variação de temperatura (τ_f) vêm colaborar mais ainda com esta discussão, pois globalmente é perceptível uma redução nos valores de (τ_f), fato justificado por causa dos valores negativos do (τ_f) do óxido de bismuto, todavia a manutenção de valores de (τ_f) positivos e as oscilações nesses valores são

possivelmente devidos ao TiO_2 -rutilo decorrentes de ajustes estequiométricos no processo de sinterização devido a formação da fase pirocloro BFNO-cúbico.

Quanto às características de polarização e transição de fase, as amostras aqui analisadas comportaram-se da forma esperada e já relatada na literatura. A temperatura de transição permaneceu próxima 550 K e com uma permissividade dielétrica relativa bastante elevada (valores de permissividade máxima superior a $5,0 \times 10^4$), como foi verificado em outros trabalhos. O efeito de altos valores de polarização determinados na histerese elétrica, são decorrentes, com base no que foi observado por Shi, Y., Hou, Y. –D. *et al.* (2010), de uma microestrutura de grãos grandes, o que concorda com a análise de microscopia eletrônica. Um fato também relevante é que as amostras apresentaram alta polarização remanescente, entre $15 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (TFNO-10) e $30 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (TFNO-00) apontando para a possibilidade de aplicação em memórias de acesso randômico não volátil (*NvRAMs – nonvolatile random access memories*) (Noguchi e Miyayama, 2001).

Com relação aos resultados de espectroscopia de impedância deve ser destacado que a adição de óxido de bismuto reduziu, principalmente entre 100 Hz e 100 kHz, a perda dielétrica em radiofrequência, que passou de valores bem superiores à unidade para valores próximos de 0,7. Valor que concorda com a resistência de contorno de grão que aumentou para todas as amostras adicionadas de Bi_2O_3 em relação à amostra TFNO-00. O aumento da resistência de contorno de grão foi mensurado também pelo valor da energia de ativação de contorno de grão que aumentou para amostras com adições cada vez maiores de Bi_2O_3 . Em contrapartida aconteceu o que é denominado de caminhos de fácil condução, relacionado à condução de interior de grão, pois a nova morfologia denunciada pelo MEV permitiu uma condução devido a uma possível migração de íons por causa de uma anisotropia ocasionada por uma morfologia de grãos alongados, presentes na nova fase formada ($\text{Bi}_{1.721}\text{Fe}_{1.056}\text{Nb}_{1.134}\text{O}_7$ – BFNO). Esta mesma fase foi responsável pela introdução de um possível segundo tempo de relaxação na amostra TFNO-06, como também, pelo aumento da porosidade na amostra TFNO-02. Estas amostras apresentaram comportamento anômalo nos espectros de impedância, a segunda muito por causa também de uma transição em 463 K (190°C). Com relação ainda aos caminhos de fácil condução, eles ocorreram devido à redução de vários íons, com oxidação +5, +4 e +3, para valores com uma unidade inferior de oxidação, mas também por causa das vacâncias de oxigênio comuns em pó na síntese de estado sólido. É possível tirar essa conclusão porque maiores aditivos de sinterização potencializam mais este comportamento, por isso foi constatado que a energia de ativação associada aos caminhos de fácil condução reduziu para amostras com adições cada vez maiores de Bi_2O_3 .

Para as propriedades de relaxação de dipolos, sem sombra de dúvidas, o modelo que melhor representa as características de relaxação das amostras é muito aproximadamente um modelo de Cole e Cole (1961).

Assim a caracterização em radiofrequência mostra que, embora a adição Bi_2O_3 tenha reduzido a perda dielétrica, deve-se avaliar com cautela a aplicação das amostras como filtro ou outro dispositivo de radiofrequência.

Para possível aplicação como antena na faixa de micro-ondas, as amostras apresentaram um ganho dentro do esperado para antenas monopolo DRAs – cilíndricas, ou seja, valores de ganho entre 3,4 dB e 5,1 dB, para as amostras TFNO-10 e TFNO-00, respectivamente com maior e menor adição de Bi_2O_3 . Constatou-se que o ganho e a diretividade foram reduzidos por causa da perda dielétrica que aumentou para amostras com maiores adições de óxido de bismuto, pois a eficiência de reflexão foi superior a 99,4% para todas as antenas, indicando que o casamento de impedância foi bem sucedido. As amostras operam em frequências diferentes dentro da faixa de 2,2 GHz a 2,6 GHz, apontando para possível aplicação na banda S, no qual operam TV digital, telefonia celular e GPS, por meio dos satélites de comunicação. Outra possibilidade é a elevação do ganho com uso de um arranjo de antenas (*array*), onde antenas menores podem operar devido à alta permissividade conseguida com maiores adições de Bi_2O_3 . Um fato extremamente relevante que não pode deixar de ser citado é que houve um aumento da estabilidade da frequência de ressonância a variações de temperatura para amostras com maiores adições de Bi_2O_3 , passando de 281 ppm/°C, da amostra TFNO-00, sem adição, para 77,4 ppm/°C para amostra TFNO-10, com 10% de adição em massa de Bi_2O_3 .

6 PERSPECTIVAS FUTURAS

Serão listadas abaixo as possíveis melhorias em termos de síntese, estudos de simulação numérica e aplicações.

Quanto às melhorias de síntese pode-se aperfeiçoar a rota com relação às taxas de aquecimento e resfriamento, como também, as rampas de calcinação e sinterização, pois estas características influenciam sobremaneira a microestrutura das cerâmicas, podendo assim, alterar as propriedades dielétricas que são de grande importância nas aplicações em micro-ondas.

Especificamente, com relação à temperatura de sinterização, o valor de 1125°C, 50°C acima da calcinação, influenciou na formação da fase secundária. Assim pode-se testar uma temperatura de sinterização bem inferior ao ponto de fusão do óxido de bismuto, ou seja, menor que 825°C, pois assim é possível ter maior controle das fases formadas e das propriedades da matriz TiFeNbO_6 .

Passada a melhoria da síntese, pode-se pensar na análise experimental das amostras como DRAs com outras geometrias. Uma possibilidade interessante visa aumentar o ganho com a utilização de *array*. Também avaliar as propriedades de antenas das amostras operando como DRAs em menores dimensões.

Na perspectiva da radiofrequência, as amostras só poderão ser aplicadas como filtros, por exemplo, para valores de perda dielétrica igual ou inferior a 0,1. Portanto, podem-se buscar melhorias nessas propriedades por meio de testes com outros aditivos além do óxido de bismuto (como por exemplo, o óxido de vanádio).

Com relação às técnicas de caracterização utilizadas é sensato considerar o uso de espectroscopia no infravermelho e espectroscopia Mössbauer, pois a presença de íons livres e vacâncias de oxigênio, principalmente devido Fe^{3+} e Fe^{2+} , muitas vezes não são bem mensurados por outras técnicas.

Quanto a estabilidade na frequência de ressonância de micro-ondas com a variação de temperatura, pode-se fazer um estudo relacionado às razões de mistura da matriz TiFeNbO_6 com outras matrizes ou óxidos na busca de uma perfeita estabilidade, ou seja, um $\tau_f \cong \pm 10 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$.

7. PUBLICAÇÕES DECORRENTES DESTE E DE OUTROS TRABALHOS

Artigos completos publicados em periódicos

1. **SOUSA, D. G.**; SARAIVA, G. D. ; FILHO, J. M. S. ; FILHO, J. M. ; Sombra, A. S. **B. Dielectric and microwave properties study of TiFeNbO₆ ceramics added Bi₂O₃.** Journal of Materials Science: Materials in Electronics ^{JCR}, v. 25, p. 4450-4457, 2014.
2. BRUNO COSTA, A D S; **SOUSA, D G** ; COSTA, R C S; AMARANTE, F W DE O; FERNANDES, T S M; SARAIVA, G D ; DA SILVA, M A S; SOMBRA, A S B. **High thermal stability of the microwave dielectric properties of CaTi_{1-x}(Nb_{2/3}Li_{1/3})_xO_{3-δ} alloys.** Physica Scripta (Print) ^{JCR}, v. 84, p. 055701, 2011.

Apresentação de trabalhos publicados em anais de congresso e palestras

1. **Estudo estrutural e dielétrico da matriz cerâmica SrTiO₃ dopada com 0,3% de V₂O₅.**
SALES, A. J. M., PIRES JUNIOR, G. F. M., ALMEIDA, J. S., **SOUSA, D. G.**, RODRIGUES, H. O., OLIVEIRA, P. W. S., SALES, J. C., SOMBRA, A. S. B.
Proc. do 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 19 a 22 de Maio, Natal-RN (2013).
2. **A utilização de quenga de coco na cerâmica vermelha como combustível.**
SALES, J. C., PORFÍRIO FILHO, L., SANCHO, E. O., SALES, A. J. M., **SOUSA, D. G.**, SOMBRA, A. S. B.
Proc. do 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 19 a 22 de Maio, Natal-RN (2013).
3. **Caracterização dielétrica da cerâmica ferroelétrica Ti_{0.4}Fe_{0.3}Nb_{0.3}O₂ com adição de Bi₂O₃.**
SOUSA, D. G., SILVA FILHO, J. M., NASCIMENTO, J. P. C., RODRIGUES JUNIOR, C. A., SOMBRA, A. S. B.
Proc. do 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 19 a 22 de Maio, Natal-RN (2013).
4. **Estudo das propriedades dielétricas em função da temperatura da cerâmica BiNbO₄ com adição de 10% de CuO**
SALES, A. J. M., PIRES JUNIOR, G. F. M., **SOUSA, D. G.**, RODRIGUES JUNIOR, C. A., SOMBRA, A. S. B.
Proc. do 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 19 a 22 de Maio, Natal-RN (2013).
5. **Estudo estrutural e vibracional da matriz BiNbO₄ Ortorrômbica.**
SALES, A. J. M., CAMPOS FILHO, M. C., ROMEU, M. C., **SOUSA, D. G.**, SOMBRA, A. S. B.
Proc. do 3º Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman, 27 a 30 de Outubro, Fortaleza-CE (2013).

6. **Propriedades dielétricas e vibracionais da cerâmica ferroelétrica TiFeNbO_6 com adições de Bi_2O_3 .**
SOUSA, D. G., SARAIVA, G. D., SALES, A. J. M., CAMPOS FILHO, M. C., SOMBRA, A. S. B.
Proc. do 3º Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman, 27 a 30 de Outubro, Fortaleza-CE (2013).
7. **Structural and dielectric study of matrix ceramic $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$.**
ROMEY, M. C., OLIVEIRA, R. G. M., SALES, A. J. M., SALES, J. C., SILVA FILHO, J. M., **SOUSA, D. G.**, SOMBRA, A. S. B.
Proc. do 6th International Conference on Electroceramics, 09 a 13 de Novembro, João Pessoa-PB (2013).
8. **Studies of structural and electrical properties on $\text{Ti}_{0.4}\text{Fe}_{0.3}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_2$ (TFNO) ceramic.**
SOUSA, D. G., SILVA FILHO, J. M., CAMPOS FILHO, M. C., CASTRO, A. J. N., SOMBRA, A. S. B.
Proc. do XXXVI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 13 a 17 de maio, Águas de Lindóia-SP (2013).
9. **Síntese e caracterização da cerâmica BNO (BiNbO_4) com adição de 3% em peso de ZnO**
SALES, A. J. M. ; PIRES JUNIOR, G. F. M. ; RODRIGUES, H. O. ; **SOUSA, D. G.** ; SALES, J. C. ; SOMBRA, A. S. B.
Proc. do 56º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 03 a 06 de junho, Curitiba-PR (2012).
10. **Síntese e caracterização por difração de raios-X e espectroscopia de impedância da cerâmica ferroelétrica $\text{Ti}_{0.4}\text{Fe}_{0.3}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_2$ com adições de Bi_2O_3 .**
SOUSA, D. G., SALES, A. J. M., SALES, J. C., SANCHO, E. O., CARNEIRO, J. C. S., SOMBRA, A. S. B.
Proc. do 56º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 03 a 06 de junho, Curitiba-PR (2012).
11. **Characterization of $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (SBTi) doped pbo and study of dielectric properties**
C. A. RODRIGUES JUNIOR, A. J. M. SALES, M. C. CAMPOS FILHO, **D. G. SOUSA**, A. S. B. SOMBRA, G. C. BARROSO.
Proc. do III International Symposium on Crystallography, 12 a 15 de Outubro, Fortaleza-CE (2014). (Trabalho aceito).

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Arenas, D. J., L. V. Gasparov, *et al.* Raman study of phonon modes in bismuth pyrochlores. *Physical Review B*, v.82, n.21, p.214302. 2010.

Axelsson, A.-K. e N. M. Alford. Bismuth titanates candidates for high permittivity LTCC. *Journal of the European Ceramic Society*, v.26, n.10-11, p.1933-1936. 2006.

Balachandran, U. e N. G. Error. Raman spectra of titanium dioxide. *Journal of Solid State Chemistry*, v.42, n.3, p.276-282. 1982.

Balanis, A. C. *Advanced Engineering Electromagnetic*. John Wiley & Sons, Inc., New York, NY, EUA., 1989.

_____. *Antenna Theory*. John Wiley & Sons, Inc., New York, NY, EUA., n.2. 1997.

Bauerle, J. E. Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v.30, n.12, p.2657-2670. 1969.

Belloch, J. M., J. Isasi, *et al.* Solid solutions with rutile structure: electronic behaviour and ultraviolet photoelectron spectrometry study. *Journal of Materials Science*, v.31, n.24, p.6609-6614. 1996.

Birand, M. T. e R. V. Gelsthorpe. Experimental millimetric array using dielectric radiators fed by means of dielectric waveguide. *Electronics Letters*, v.17, n.18, p.633-635. 1981.

Blasse, G. e A. Bril. *J. Chem. Phys.*, v.47, p.5139. 1967.

Bleicher, L., J. M. Sasaki, *et al.* Development of a graphical interface for the Rietveld refinement program DBWS. *Journal of Applied Crystallography*. 33: 1189 p. 2000.

Caglioti, G., A. Paoletti, *et al.* Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction. *Nuclear Instruments*, v.3, n.4, p.223-228. 1958.

Cann, D. P., C. A. Randall, *et al.* Investigation of the dielectric properties of bismuth pyrochlores. *Solid State Communications*, v.100, n.7, p.529-534. 1996.

Chen, N. C., K. L. Wong, *et al.* Input Impedance of Inclined Printed Slot Antennas and Inclined-Slot-Coupled Dielectric Resonator Antennas. *Microwave and Optical Technology Letters*, v.12, n.1, p.47 -50. 1996.

Chu, Y.-H., L. W. Martin, *et al.* Electric-field control of local ferromagnetism using a magnetoelectric multiferroic. *Nat Mater*, v.7, n.6, p.478-482. 2008.

Cohn, S. B. Microwave Bandpass Filters Containing High-Q Dielectric Resonators. *Microwave Theory and Techniques, IEEE Transactions on*, v.16, n.4, p.218-227. 1968.

Cohn, S. B. e K. C. Kelly. Microwave Measurement of High-Dielectric- Constant Materials. *Microwave Theory and Techniques, IEEE Transactions on*, v.14, n.9, p.406-410. 1966.

Cole, K. S. e R. H. Cole. Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics. 9: 341-351 p. 1941.

Courtney, W. E. Analysis and Evaluation of a Method of Measuring the Complex Permittivity and Permeability Microwave Insulators. Microwave Theory and Techniques, IEEE Transactions on, v.18, n.8, p.476-485. 1970.

Davidson, D. W. e R. H. Cole. Dielectric Relaxation in Glycerine. 18: 1417-1417 p. 1950.

_____. Dielectric Relaxation in Glycerol, Propylene Glycol, and n-Propanol. 19: 1484-1490 p. 1951.

De Smedt, R. Correction Due to a Finite Permittivity for a Ring Resonator in Free Space. Microwave Theory and Techniques, IEEE Transactions on, v.32, n.10, p.1288-1293. 1984.

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

Drossos, G., Z. Wu, *et al.* Theoretical and experimental investigation of cylindrical dielectric resonator antennas. Microwave and Optical Technology Letters, v.13, n.3, p.119-123. 1996.

Fechine, P. B. A., H. H. B. Rocha, *et al.* Study of a microwave ferrite resonator antenna, based on a ferrimagnetic composite $(\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12})\text{GdIG}_x-(\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12})\text{YIG}_{1-x}$: Institution of Engineering and Technology, v.3. 2009. 1191-1198 p. (IET Microwaves, Antennas & Propagation)

Gao, X., Z. Zhou, *et al.* Effects of Excess Bi₂O₃ on the Ferroelectric Behavior of Nd-Doped Bi₄Ti₃O₁₂ Thin Films. Journal of the American Ceramic Society, v.88, n.4, p.1037-1040. 2005.

Garbout, A., A. Rubbens, *et al.* Raman scattering and X-ray diffraction on YBiTi₂O₇ prepared at low temperature. Journal of Raman Spectroscopy, v.39, n.10, p.1469-1474. 2008.

Guarany, C. A. Estudo de materiais ferroelétricos por espectroscopia no infravermelho, 89f. Dissertação (Mestrado). Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira - SP. 2004.

_____. Estudo de transições de fases estruturais nos sistemas PZT e PMN-PT por espectroscopia no infravermelho e espectroscopia de impedância. Departamento de Física e Química de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira - SP. 2009.

Gupta, H. C., S. Brown, *et al.* Lattice dynamic investigation of the zone center wavenumbers of the cubic A₂Ti₂O₇ pyrochlores. Journal of Raman Spectroscopy, v.32, n.1, p.41-44. 2001.

Gupta, T. K., J. H. Bechtold, *et al.* Stabilization of tetragonal phase in polycrystalline zirconia. Journal of Materials Science, v.12, n.12, p.2421-2426. 1977.

Hakki, B. W. e P. D. Coleman. A Dielectric Resonator Method of Measuring Inductive Capacities in the Millimeter Range. Microwave Theory and Techniques, IRE Transactions on, v.8, n.4, p.402-410. 1960.

Hara, Y. e M. Nicol. Raman spectra and the structure of rutile at high pressures. *physica status solidi (b)*, v.94, n.1, p.317-322. 1979.

Harrison, B. M. A. N. M. Pressure-induced instabilities in bulk TiO₂ rutile. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v.16, n.3, p.273. 2004.

Havriliak, S. e S. Negami. A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers. *Polymer*, v.8, n.0, p.161-210. 1967.

Henderson, S. J., O. Shebanova, *et al.* Structural Variations in Pyrochlore-Structured Bi₂Hf₂O₇, Bi₂Ti₂O₇ and Bi₂Hf_{2-x}Ti_xO₇ Solid Solutions as a Function of Composition and Temperature by Neutron and X-ray Diffraction and Raman Spectroscopy. *Chemistry of Materials*, v.19, n.7, 2014/07/22, p.1712-1722. 2007.

Hill, R. J. e H. D. Flack. The use of the Durbin-Watson d statistic in Rietveld analysis. *Journal of Applied Crystallography*. 20: 356-361 p. 1987.

Hirano, M. e T. Ito. Titania solid solution nanoparticles co-doped with niobium and gallium. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, v.118, n.1384, p.1170 - 1175. 2010.

Hou, Y.-D., Y. Shi, *et al.* Comparative studies of ferroelectric behavior in rutile type FeTiTaO₆ and AlTiTaO₆. *Materials Research Bulletin*, v.47, n.2, p.184-187. 2012.

Huitema, L. e T. Monediere. Dielectric Materials for Compact Dielectric Resonator Antenna Applications. 2012 (Dielectric Material)

J. Durbin e G. S. Watson. Testing for serial correlation in least squares regression I. *Biometrika*, v.37, p.409-428. 1950.

_____. Testing for serial correlation in least squares regression II. *Biometrika*, v.38, p.159-178. 1951.

_____. Testing for serial correlation in least squares regression III. *Biometrika*, v. 58, p.1-19. 1971.

Jamnik, J. e J. Maier. Generalised equivalent circuits for mass and charge transport: chemical capacitance and its implications. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v.3, n.9, p.1668-1678. 2001.

Junker, G. P., A. W. Glisson, *et al.* Effects of Aperture Filling on Slot-Coupled Dielectric Resonator Antennas Operating in HEM₁₁ Mode. *IEE Electronics Letters*, v.31, n.10, p.774 - 775. 1995.

Junker, G. P., A. A. Kishk, *et al.* Numerical Analysis of Dielectric Resonator Antennas Excited in Quasi-TE modes. *IEE Electronics Letters*, v.29, n.21, p.1810 - 1811. 1993.

_____. Input Impedance of Aperture-Coupled Dielectric Resonator Antennas. *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, v.AP-44, n.5, p.600 -607. 1996a.

_____. Two-Port Analysis of Dielectric Resonator Antennas Excited in TE₁₀ Mode. IEE Electronics Letters, v.32, n.7, p.617 -618. 1996b.

_____. Effect of an Air Gap Around the Coaxial Probe Exciting a Cylindrical Dielectric Resonator Antenna. IEE Electronics Letters, v.30, n.3, p.177 -178. 1994.

_____. Effects of Fabrication Imperfections for Ground-Plane-Backed Dielectric Resonator Antennas with Coaxial Excitation. IEEE Antennas and Propagation Magazine, v.37, n.1, p.40 -47. 1995.

_____. Input Impedance of Microstrip-Slot-Coupled Dielectric Resonator Antennas Mounted on Thin Dielectric Layers. International Journal of Microwave and mm-Wave Computer Aided Engineering, v.6, n.3, p.174 -182. 1996.

K. Uchino e S. Nomura. Ferroelectr. Lett. Sect., v.44. 1982.

Kazantsev, V. V., Krylov, E.I., Borisov, A.K., Chupin, A.I. Conditions of formation of double tantalates of rare-earth elements with titanium, LnTiTaO₆. Russ. J. Inorg. Chem., v.19. 1974.

Kingsley, S. P. e S. G. O'keefe. Beam steering and monopulse processing of probe-fed dielectric resonator antennas. Radar, Sonar and Navigation, IEE Proceedings -, v.146, n.3, p.121-125. 1999.

Kishk, A. A., H. A. Auda, *et al.* Radiation Characteristics of Cylindrical Resonant Antenna with New Applications. IEEE Antennas and Propagation Society Newsletter, v.31, p.7 - 16. 1989.

Kishk, A. A., A. W. Glisson, *et al.* Computed resonant frequency and far fields of isolated dielectric discs. Antennas and Propagation Society International Symposium, 1993. AP-S. Digest. June 28 1993-July 2 1993, 1993. 408-411 vol.1 p.

Kishk, A. A., A. Ittipiboon, *et al.* Slot-Excitation of the Dielectric Disk Radiator. IEEE Transactions on Antennas and Propagation, v.AP-43, n.2, p.198 -201. 1995.

Kishk, A. A., G. Zhou, *et al.* Analysis of Dielectric Resonator Antennas with Emphasis on Hemispherical Structures. IEEE Antennas and Propagation Magazine, v.36, n.2, p.20 -31. 1994.

Kishk, A. A., M. R. Zunobi, *et al.* A Numerical Study of a Dielectric Disk Antenna Above a Grounded Dielectric Substrate. IEEE Transactions on Antennas and Propagation, v.AP - 41, n.6, p.813 -821. 1993.

Kobayashi, Y. e M. Katoh. Microwave Measurement of Dielectric Properties of Low-Loss Materials by the Dielectric Rod Resonator Method. Microwave Theory and Techniques, IEEE Transactions on, v.33, n.7, p.586-592. 1985.

Kobayashi, Y. e S. Tanaka. Resonant Modes of a Dielectric Rod Resonator Short-Circuited at Both Ends by Parallel Conducting Plates. Microwave Theory and Techniques, IEEE Transactions on, v.28, n.10, p.1077-1085. 1980.

Lashtabeg, A., J. L. Bradley, *et al.* The effects of templating synthesis procedures on the microstructure of Ytria Stabilized Zirconia (YSZ) and NiO/YSZ template thin films. *Ceramics International*. 2009.

Lee, C., P. Ghosez, *et al.* Lattice dynamics and dielectric properties of incipient ferroelectric TiO₂ rutile. *Physical Review B*, v.50, n.18, p.13379-13387. 1994.

Leung, K. W. e I. M. Luk. Radiation Characteristics of Aperture-Coupled Hemispherical Dielectric Resonator Antenna. *Microwave and Optical Technology Letters*, v.7, n.14, p.677 - 679. 1994.

Leung, K. W., K. Y. A. Lai, *et al.* Input Impedance of Aperture Coupled Hemispherical Dielectric Resonator Antenna. *IEE Electronics Letters*, v.29, n.13, p.1165 -1167. 1993.

Leung, K. W. e I. M. Luk. Circular Dielectric Resonator Antenna of High Dielectric Constant for Low Profile Applications. *Ninth International Conference on Antennas and Propagation ICAP'95*, v.1, p.517 -519. 1995.

Leung, K. W., I. M. Luk, *et al.* Input Impedance of a Hemispherical Dielectric Resonator Antenna. *IEE Electronics Letters*, v.27, n.24, p.2259 -2260. 1991.

_____. Characteristics of a Low-Profile Circular DR Antenna with Very High Permittivity. *IEE Electronics Letters*, v.31, n.6, p.417 -418. 1995.

Leung, K. W. e K. M. Luk. On The TM₁₀₁ Mode of Dielectric Resonator Antenna. *Microwave and Optical Technology Letters*, v.6, n.11, p.626 -629. 1993.

Leung, K. W., K. M. Luk, *et al.* Theory and Experiment of an Aperture-Coupled Hemispherical Dielectric Resonator Antenna. *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, v.AP-43, n.1, p.1192 -1198. 1995.

_____. Theory and Experiment of a Coaxial Probe Fed Hemispherical Dielectric Resonator Antenna. *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, v.AP-41, n.10, p.1390 -1398. 1993.

_____. Spherical Cap Dielectric Resonator Antenna Using Aperture Coupling. *IEE Electronics Letters*, v.30, n.17, p.1366 -1367. 1994.

Leung, K. W. e K. W. Luk. *Dielectric Resonator Antennas*. Baldock, Inglaterra: Research Studies Press, Ltd. 2003.

Long, S. A., M. Mcallister, *et al.* The resonant cylindrical dielectric cavity antenna. *Antennas and Propagation, IEEE Transactions on*, v.31, n.3, p.406-412. 1983.

Longfang, Z., D. Abbott, *et al.* Omnidirectional Cylindrical Dielectric Resonator Antenna With Dual Polarization. *Antennas and Wireless Propagation Letters, IEEE*, v.11, p.515-518. 2012.

- Lufaso, M. W., T. A. Vanderah, *et al.* Phase formation, crystal chemistry, and properties in the system Bi₂O₃-Fe₂O₃-Nb₂O₅. *Journal of Solid State Chemistry*, v.179, n.12, p.3900-3910. 2006.
- Maczka, M., J. Hanuza, *et al.* Temperature-dependent Raman scattering studies of the geometrically frustrated pyrochlores Dy₂Ti₂O₇, Gd₂Ti₂O₇ and Er₂Ti₂O₇. *Journal of Raman Spectroscopy*, v.39, n.4, p.537-544. 2008.
- Maeda, M., T. Yamamura, *et al.* Dielectric Characteristics of Several Complex Oxide Ceramics at Microwave Frequencies. *Japanese Journal of Applied Physics*, v.26, n.S2, p.76. 1987.
- Mahajan, S., O. P. Thakur, *et al.* Ferroelectric relaxor behaviour and impedance spectroscopy of Bi₂O₃-doped barium zirconium titanate ceramics. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v.42, n.6, p.065413. 2009.
- Mammone, J. F., S. K. Sharma, *et al.* Raman study of rutile (TiO₂) at high pressures. *Solid State Communications*, v.34, n.10, p.799-802. 1980.
- Mani, R., S. N. Achary, *et al.* FeTiTaO₆: A Lead-Free Relaxor Ferroelectric Based on the Rutile Structure. *Advanced Materials*, v.20, n.7, p.1348-1352. 2008.
- _____. Dielectric properties of some MM'O₄ and MTiM'O₆ (M=Cr, Fe, Ga; M'=Nb, Ta, Sb) rutile-type oxides. *Journal of Solid State Chemistry*, v.183, n.6, p.1380-1387. 2010.
- Matossi, F. The Vibration Spectrum of Rutile. 19: 1543-1546 p. 1951.
- Mcallister, M. W. e S. A. Long. Resonant hemispherical dielectric antenna. *Electronics Letters*, v.20, n.16, p.657-659. 1984.
- Mcallister, M. W., S. A. Long, *et al.* Rectangular dielectric resonator antenna. *Electronics Letters*, v.19, n.6, p.218-219. 1983.
- Mccusker, L. B., R. B. Von Dreele, *et al.* Rietveld refinement guidelines. *Journal of Applied Crystallography*. 32: 36-50 p. 1999.
- Mcdonald, J. R. Impedance Spectroscopy: emphasizing solid materials and systems. John Wiley & Sons, Inc., New York, NY, EUA,. 1987.
- Melendres, C. A., A. Narayanasamy, *et al.* Raman spectroscopy of nanophase TiO₂. *Journal of Materials Research*, v.4, n.05, p.1246-1250. 1989.
- Moliton, A. Applied electromagnetism and materials. New York, N.Y. : Springer. 2007.
- Mongia, R. K. Half-split dielectric resonator placed on metallic plane for antenna applications. *Electronics Letters*, v.25, n.7, p.462-464. 1989.
- _____. Resonant frequency of cylindrical dielectric resonator placed in an MIC environment. *Microwave Theory and Techniques, IEEE Transactions on*, v.38, n.6, p.802-804. 1990.

_____. Small electric monopole mode dielectric resonator antenna. *Electronics Letters*, v.32, n.11, p.947-949. 1996.

Mongia, R. K. e P. Bhartia. Dielectric resonator antennas—a review and general design relations for resonant frequency and bandwidth. *International Journal of Microwave and Millimeter-Wave Computer-Aided Engineering*, v.4, n.3, p.230-247. 1994.

Mongia, R. K., A. Ittipiboon, *et al.* Low profile dielectric resonator antennas using a very high permittivity material. *Electronics Letters*, v.30, n.17, p.1362-1363. 1994.

Mongia, R. K., A. Ittipiboon, *et al.* Electric-monopole antenna using a dielectric ring resonator. *Electronics Letters*, v.29, n.17, p.1530-1531. 1993.

_____. Measurement of radiation efficiency of dielectric resonator antennas. *Microwave and Guided Wave Letters, IEEE*, v.4, n.3, p.80-82. 1994.

_____. Circularly polarised dielectric resonator antenna. *Electronics Letters*, v.30, n.17, p.1361-1362. 1994a.

_____. Radiation Q-factor of rectangular dielectric resonator antennas: theory and experiment. *Antennas and Propagation Society International Symposium, 1994. AP-S. Digest. 20-24 June 1994, 1994b. 764-767 vol.2 p.*

Mongia, R. K., C. L. Larose, *et al.* Accurate measurement of Q-factors of isolated dielectric resonators. *Microwave Theory and Techniques, IEEE Transactions on*, v.42, n.8, p.1463-1467. 1994.

Moulson, A. J. e J. M. Herbert. *Electroceramics: Materials, Properties, Applications*. John Wiley & Sons, Ltd., n.2nd. Edition. 2003.

Näfe, H. Ionic conductivity of ThO₂- and ZrO₂-based electrolytes between 300 and 2000 K. *Solid State Ionics*, v.13, n.3, p.255-263. 1984.

Noguchi, Y. e M. Miyayama. Large remanent polarization of vanadium-doped Bi₄Ti₃O₁₂. *Applied Physics Letters*, v.78, n.13, p.1903-1905. 2001.

Parker, J. C. e R. W. Siegel. Raman microprobe study of nanophase TiO₂ and oxidation-induced spectral changes. *Journal of Materials Research*, v.5, n.06, p.1246-1252. 1990.

Paschoal, C., R. Moreira, *et al.* Conferência: International Conference on Microwave Materials and Their Applications (MMA 2002) Local: York, England. *Journal of the European Ceramic Society*, v.23, n.14, p.2661-2666. 2003.

Penn, S. J., N. M. Alford, *et al.* Effect of Porosity and Grain Size on the Microwave Dielectric Properties of Sintered Alumina. *Journal of the American Ceramic Society*, v.80, n.7, p.1885-1888. 1997.

Petosa, A. e A. Ittipiboon. Dielectric Resonator Antennas: A Historical Review and the Current State of the Art. *Antennas and Propagation Magazine, IEEE*, v.52, n.5, p.91-116. 2010.

Petosa, A., A. Ittipiboon, *et al.* Recent advances in dielectric-resonator antenna technology. *Antennas and Propagation Magazine, IEEE*, v.40, n.3, p.35-48. 1998.

Porto, S. P. S., P. A. Fleury, *et al.* Raman Spectra of TiO₂, MgF₂, ZnF₂, FeF₂, and MnF₂. *Physical Review*, v.154, n.2, p.522-526. 1967.

Pozar, D. M. *Microwave Engineering*. United States of America: John Wiley & Sons, n.2. 1998.

Ravaine, D. e J.-L. Souquet. Application du Trace des Diagrammes D'Impedance Complexe de la Determination de la Conductivité Electric des Verres Silice-Oxyde Alcalin. *Compt. Rend. Acad. Sci. (Paris)*, v.277C, p.489-492. 1973.

Raymond, O., R. Font, *et al.* Frequency-temperature response of ferroelectromagnetic Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃ ceramics obtained by different precursors. Part II. Impedance spectroscopy characterization. 97: - p. 2005.

Reaney, I. M. e D. Iddles. Microwave Dielectric Ceramics for Resonators and Filters in Mobile Phone Networks. *Journal of the American Ceramic Society*, v.89, n.7, p.2063-2072. 2006.

Rietveld, H. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*. 2: 65-71 p. 1969.

Rietveld, H. M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Crystallographica*, v.22, n.1, p.151-152. 1967.

Roth, R. S. e J. L. Warring. *The American Mineralogist*, v.49, p.242-246. 1964.

S. Wu, X. Wei, *et al.* Effect of Bi₂O₃ Additive on the Microstructure and Dielectric Properties of BaTiO₃-Based Ceramics Sintered at Lower Temperature. *J. Mater. Sci. Technol.*, v.26, n.5, p.472-476. 2010.

Sandifer, J. R. e R. P. Buck. Impedance Characteristics of Ion Selective Glass Electrodes. *J. Electroanal. Chem.*, v.56, p.385-398. 1974.

Scherrer, P. *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen*, v.26, p.98-100. 1918.

Schouler, E. J. L., N. Mesbahi, *et al.* In situ study of the sintering process of yttria stabilized zirconia by impedance spectroscopy. *Solid State Ionics*, v.9-10, Part 2, n.0, p.989-996. 1983.

Sebastian, M. T. *Dielectric Materials for Wireless Communication*. Elsevier Science, Amsterdam, p.pp. 161-196 & 379-428. 2008.

Shi, Y., Y.-D. Hou, *et al.* Microstructure and Relaxor Behavior of Dense Fine-Grain FeTiTaO₆ Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, v.93, n.9, p.2491-2494. 2010.

Shi, Y., Y. D. Hou, *et al.* Microstructure and Relaxor Behavior of Dense Fine-Grain FeTiTaO₆ Ceramics. *Journal American Ceramic Society*, v.93, p.2491-2494. 2010.

Snitzer, E. Cylindrical Dielectric Waveguide Modes. *Journal of the Optical Society of America*, v.51, n.5, p.491-498. 1961.

Sousa, D. G., G. D. Saraiva, *et al.* Dielectric and microwave properties study of TiFeNbO₆ ceramics added Bi₂O₃. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v.25, n.10, p.4450-4457. 2014.

Surendran, K. P., P. Mohanan, *et al.* Tailoring the microwave dielectric properties of GdT_{1-x}Nb_{1-x}Ta_xO₆ and Sm_{1-x}Y_xTiTaO₆ ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, v.23, p.2489-2495. 2003.

Surendran, K. P., S. Solomon, *et al.* Microwave dielectric properties of RETiTaO₆ (RE = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Y, Er, Yb, Al, and In) ceramics. *Journal of Materials Research*, v.17, n.10, p.2561-2566. 2002.

Svedin, J., L. G. Huss, *et al.* A Micromachined 94 GHz Dielectric Resonator Antenna for Focal Plane Array Applications. *Microwave Symposium, 2007. IEEE/MTT-S International*. 3-8 June 2007, 2007. 1375-1378 p.

Sych, A. M. e V. G. Klenus. Lanthanum-, cerium-, praseodymium- and neodymium titanoniobates. *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy, USSR*, v.9, n.7, p.1219-1222. 1973.

Takesue, N., Y. Fujii, *et al.* Experimental determination of instantaneous ionic-pair displacement-correlation functions of relaxor PMN. *Ferroelectrics*, v.270, n.1, p.149 - 154. 2002.

Tena, M. A., E. Cordoncillo, *et al.* Influence of ratio and synthesis method in iron niobate doped with Sn and Ti. [Fe_{0.4}Ti_{0.2} - xSn_xNb_{0.4}O₂ solid solutions]. *Materials Research Bulletin*, v.30, n.8, p.933-945. 1995.

Tena, M. A., P. Escribano, *et al.* Influence of niobate structures on the formation of rutile solid solutions [MIINbO₄-1bTiO₂, where MIII=Al,Fe,Cr]. *Materials Research Bulletin*, v.27, n.11, p.1301-1308. 1992.

Tena, M. A., G. Monrós, *et al.* Fe_xTi_{1-2x}M_xO₂ (M=Nb, Ta) rutile solid solutions from gels. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v.2, n.1-3, p.381-385. 1994.

Toby, B. H. R factors in Rietveld analysis: How good is good enough?: *Cambridge Journals Online*. 21: 67-70 p. 2006.

Tsuji, M., H. Shigesawa, *et al.* Analytical and Experimental Investigations on Several Resonant Modes in Open Dielectric Resonators. *Microwave Theory and Techniques, IEEE Transactions on*, v.32, n.6, p.628-633. 1984.

Van Bladel, J. The Excitation of Dielectric Resonators of Very High Permittivity. *Microwave Theory and Techniques, IEEE Transactions on*, v.23, n.2, p.208-217. 1975.

- Varadan, V. K., K. A. Jose, *et al.* Design and development of electronically tunable microstrip antennas. *Smart Materials and Structures*, v.8, n.2, p.238. 1999.
- Wang, C. H. *Key Eng. Mat.*, v.413, p.434–435. 210.
- Wang, S., Y.-D. Hou, *et al.* Room-temperature dielectric relaxation and magnetic properties in rutile-type FeTiNbO₆. *Materials Research Bulletin*, v.48, n.9, p.3098-3102. 2013.
- Wells, A. W. *Structural Inorganic Chemistry*. Clarendon Press, Oxford, n.fifth ed. 1984.
- Whittingham, M. S. e R. A. Huggins. Measurement of Sodium Ion Transport in Beta Alumina Using Reversible Solid Electrodes. *54*: 414-416 p. 1971.
- Wu, S., X. Wei, *et al.* *Journal of Materials Sciences and Technology*, v.26, n.5, p.472 - 476. 2010.
- Yao, G.-G. e P. Liu. Synthesis and dielectric properties of FeNbTiO₆ ceramics. *Physica B: Condensed Matter*, v.405, n.8, p.1955-1957. 2010.
- You, H. e Q. M. Zhang. Diffuse X-Ray Scattering Study of Lead Magnesium Niobate Single Crystals. *Physical Review Letters*, v.79, n.20, p.3950-3953. 1997.
- Young, R. *The Rietveld Method*. International Union of Crystallography Monographs on Crystal, Oxford University Press/IUCr, v.vol. 5. 1995.
- Young, R. A., A. Sakthivel, *et al.* DBWS-9411 - an upgrade of the DBWS*. * programs for Rietveld refinement with PC and mainframe computers. *Journal of Applied Crystallography*. *28*: 366-367 p. 1995.