



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

ANTONIO JEFFERSON MANGUEIRA SALES

**ESTUDO DE ANTENAS DIELÉTRICAS BASEADAS NA MATRIZ DO
COMPÓSITO $(\text{BiNbO}_4)_x-(\text{CaTiO}_3)_{1-x}$ PARA APLICAÇÕES EM COMUNICAÇÕES**

FORTALEZA

2016

ANTONIO JEFFERSON MANGUEIRA SALES

**ESTUDO DE ANTENAS DIELÉTRICAS BASEADAS NA MATRIZ DO
COMPÓSITO $(\text{BiNbO}_4)_x\text{-(CaTiO}_3)_{1-x}$ PARA APLICAÇÕES EM COMUNICAÇÕES**

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

Orientador: Prof. Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra

FORTALEZA

2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- S155e Sales, Antonio Jefferson Manguiera.
Estudos de antenas dielétricas baseadas na matriz do compósito $(\text{BiNbO}_4)_x\text{-(CaTiO}_3)_{1-x}$ para aplicações em comunicações / Antonio Jefferson Manguiera Sales. – 2016.
169 f. : il. color.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Teleinformática, Fortaleza, 2016.
Orientação: Prof. Dr. Antonio Sergio Bezerra Sombra.
1. Cerâmicas Dielétricas. 2. Síntese de Estado Sólido. 3. BiNbO_4 . 4. CaTiO_3 . I. Título.
- CDD 621.38
-

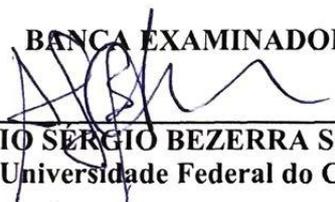
ANTONIO JEFFERSON MANGUEIRA SALES

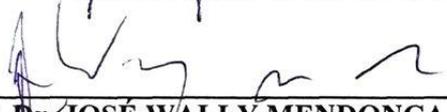
**ESTUDO DE ANTENAS DIELÉTRICAS BASEADAS NA MATRIZ DO
COMPÓSITO $(\text{BiNbO}_4)_x\text{-(CaTiO}_3)_{1-x}$ PARA APLICAÇÕES EM COMUNICAÇÕES**

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

Aprovada em 21/06/2016.

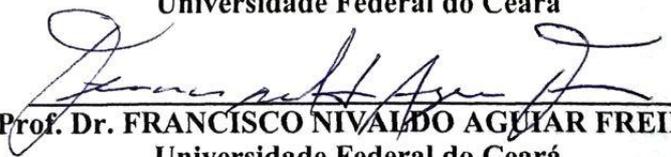
BANCA EXAMINADORA


Prof. Dr. ANTONIO SÉRGIO BEZERRA SOMBRA (Orientador)
Universidade Federal do Ceará


Prof. Dr. JOSÉ WALLY MENDONÇA MENEZES
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará


Prof. Dr. EUDES BORGES DE ARAÚJO
Universidade Estadual Paulista


Prof. Dr. JOÃO BATISTA ROSA SILVA
Universidade Federal do Ceará


Prof. Dr. FRANCISCO NIVALDO AGUIAR FREIRE
Universidade Federal do Ceará

Dedico este trabalho a todos que me creditaram confiança e contribuíram com apoio aos meus esforços.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por toda saúde e paz concebida a mim durante a realização do meu trabalho.

Ao Prof. Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra, que me abriu as portas em 2008 para a iniciação científica e orientações no mestrado e doutorado, mostrando exemplo de profissional competente, sempre disponível e paciente.

Ao Departamento de Engenharia de Teleinformática, que sob a coordenação do Prof. Dr. André Lima Férrer de Almeida no Programa de Pós-Graduação, me acolheu e me proporcionou condições para o desenvolvimento deste trabalho.

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

A Dr. Júlio Cesar Góes, pelas colaborações prestadas na caracterização microestrutural por MEV e EDX.

Ao Dr. Mauro Miguel Costa do Departamento de Física da Universidade Federal do Mato Grosso, pela disponibilidade e importante contribuição prestada nos esclarecimentos dos resultados obtidos através da Espectroscopia de Impedância.

Aos colegas do Laboratório de Telecomunicações e Ciência e Engenharia de Materiais (LOCEM/UFC): Guilherme Moraes, Karlo David, Hellainne Girão, Herbert Oliveira, José Silva, Emmanuelle Sancho, André Aguiar, Marcello Façanha, Edmilson Moreira, Eduardo Vasconcelos, Agliberto Bastos, Cláudio Gurgel, Samilli Késsia, Marcelo Silva, Tatiana Sainara, José Miranda, Cauby Amorim, Roger Ribeiro, Paulo Maria, João Paulo, Daniel, Maírton Cavalcante, Marcus Vinicius, Ronaldo Maia, Múcio Costa e Djalma Gomes, pela colaboração, discussões e ideias para este trabalho.

A minha mãe Lourdes, que me ofertou a educação de base necessária para que hoje tivesse a capacidade de desenvolver este trabalho. A minha querida e amada Júlia Rabelo, pela ajuda, carinho e amor ofertado a mim durante o tempo dedicado a este trabalho. Aos meus familiares e amigos, por todo apoio recebido.

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

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela cobertura financeira concedida através de bolsa de estudo durante o curso de Doutorado.

"O homem que esgota suas crenças em leis
não consegue criar."
(Jeff Sales)

RESUMO

Buscando avançar no desenvolvimento da indústria de telecomunicações comerciais e nos modernos sistemas militares, incessantes estudos para a criação e melhorias de dispositivos eletrônicos passivos de miniaturização, altos desempenho eletromagnético, confiabilidade e baixo custo, estão a ser desenvolvidos para atuarem em Radiofrequência e Microondas. Neste sentido, muitos materiais vêm sendo desenvolvidos para atender uma variedade de aplicações e, mais recentemente, cerâmicas com baixa temperatura de sinterização tem se destacado por terem dentre outras características, alta constante dielétrica (ϵ'_r), baixa perda dielétrica ($\tan\delta$) e baixo valor para os coeficientes de temperatura de frequência de ressonância (τ_f). Cerâmicas dielétricas a base de Bismuto são candidatas como materiais de baixa temperatura de sinterização e têm sido estudadas amplamente. Por outro lado temos também as perovskitas, materiais de alta temperatura de sinterização e propriedades dielétricas atraentes para a indústria de telecomunicações. No intuito de desenvolver um material de baixo custo, baixa temperatura de sinterização e propriedades dielétricas apreciáveis, apresentamos neste trabalho o desenvolvimento e caracterização de uma série cerâmica de compósitos com base nas matrizes de niobato de bismuto (BiNbO_4) e titanato de cálcio (CaTiO_3). A série, que segue a equação $(\text{BiNbO}_4)_x-(\text{CaTiO}_3)_{1-x}$, foi produzida a partir da reação de estado sólido, com a utilização de moagem mecânica de alta energia e tratamentos térmicos. As composições tem a variação do x da fórmula com 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1 no processo de sinterização, além do aglutinante álcool polivinílico (PVA). A caracterização estrutural foi realizada por meio de Difração de Raios-X com Refinamento de Rietveld e o estudo da morfologia foi realizado através de Microscopia Eletrônica de Varredura. Foram realizados experimentos para avaliação do comportamento dielétrico das amostras, na faixa de Radiofrequência e Microondas, e como sugestão de aplicação, o material foi submetido a testes como antena ressoadora dielétrica. As amostras investigadas mostraram que o material apresenta grande potencial para aplicação em radiofrequência e microondas, podendo ser usado na fabricação de dispositivos eletrônicos miniaturizados e antenas.

Palavras chaves: cerâmicas dielétricas; síntese de estado sólido; BiNbO_4 ; CaTiO_3 .

ABSTRACT

Seeking to advance the development of commercial telecommunications industry and in modern military systems, unceasing studies for the creation and improvements in the miniaturization of electronic devices, high electromagnetic performance, reliability and low cost, are being developed to work in Radio Frequency and Microwave. In this respect, many materials have been developed to meet a variety of applications and, more recently, ceramics with low sintering temperature has become known for having among other features, high dielectric constant (ϵ'_r), low dielectric loss ($\tan \delta$) and low value for the resonance frequency temperature coefficient (τ_f). The dielectric ceramic base Bismuth are candidates as a low sintering temperature material and have been studied extensively, on the other hand also have the perovskite, high temperature sintering and dielectric properties attractive to the telecommunications industry materials. In order to develop a low-cost material, low sintering temperature and appreciable dielectric properties, we present in this study the development and characterization of a ceramic series of composites based on matrix bismuth niobate (BiNbO_4) and calcium titanate (CaTiO_3). The series following equation $(\text{BiNbO}_4)_x - (\text{CaTiO}_3)_{1-x}$, was produced from solid state reaction, with the use of mechanical high energy milling and heat treatment. The compositions have the formula of variation of x with 0; 0.2; 0.4; 0.6; 0.8 and 1 in the sintering process, and the binder polyvinyl alcohol (PVA). Structural characterization was performed by X-ray diffraction with Rietveld refinement, and morphology study was conducted using Scanning Electron Microscopy. Experiments were performed to evaluate the dielectric behavior of the samples in the range of RF and Microwave, and how application of suggestion, the material has been tested as an antenna dielectric ressoadora. The samples investigated showed that the material has great potential for application in radio frequency and microwave and can be used in the manufacture of electronic devices miniaturized and antennas.

Keywords: dielectric ceramics; solid-state synthesis; BiNbO_4 ; CaTiO_3 .

LISTA DE FIGURAS

Figura 1– Estrutura do SbTaO ₄	22
Figura 2 – Estrutura do BiNbO ₄ (a) ortorrômbico e (b) triclínico.....	255
Figura 3 – Transições de fases do BNO sob as condições de temperatura e pressão.....	26
Figura 4 – Estrutura perovskita ABX ₃ ideal.....	27
Figura 5 – Estrutura CaTiO ₃	28
Figura 6(a) Estação de moagem, (b) movimentos experimentados pelo recipiente durante a moagem mecânica.	33
Figura 7: Ilustração do fenômeno de difração de raios-X (Lei de Bragg).....	35
Figura 8- Componentes da corrente I.	44
Figura 9- Permissividade real em função da frequência associada ao modelo Debye.	47
Figura 10- Permissividade imaginária em função da frequência associada ao modelo Debye.	48
Figura 11- Semicírculo em ϵ'' versus ϵ' onde $\epsilon_{\infty} / \epsilon_0 = 2$, $\epsilon_s / \epsilon_0 = 10$ e $\tau = 10^{-3}$ s associado ao modelo Debye.....	48
Figura 12- Permissividade real em função da frequência associada ao modelo Cole-Cole....	50
Figura 13- Permissividade imaginária em função da frequência associada ao modelo Cole-Cole.....	50
Figura 14- Semicírculo de ϵ'' versus ϵ' em que $\epsilon_{\infty} / \epsilon_0 = 2$, $\epsilon_s / \epsilon_0 = 10$ e $\tau = 10^{-3}$ s associado ao modelo Cole-Cole.....	51
Figura 15- Permissividade real em função da frequência associada ao modelo Cole-Davidson.	52
Figura 16– Permissividade imaginária em função da frequência associada ao modelo Cole-Davidson.....	522
Figura 17- Semicírculo no plano de ϵ'' versus ϵ' ; em que $\epsilon_{\infty} / \epsilon_0 = 2$, $\epsilon_s / \epsilon_0 = 10$ e $\tau = 10^{-3}$ s associado ao modelo Cole-Davidson.....	53
Figura 18- Permissividade real em função da frequência associada ao modelo Havriliak-Negami.	54

Figura 19– Permissividade imaginária em função da frequência associada ao modelo Havriliak-Negami.	54
Figura 20- Semicírculo no plano de ϵ'' versus ϵ' ; em que $\epsilon_\infty / \epsilon_0 = 2$, $\epsilon_s / \epsilon_0 = 10$ e $\tau = 10^{-3}$ s associado ao modelo Havriliak-Negami.	55
Figura 21- Diagrama de fasores de uma voltagem U, defasada da corrente I por um ângulo ϕ	58
Figura 22- Associação em série de um resistor R com um capacitor ideal C.	59
Figura 23- Diagrama de fasores de uma corrente I, defasada da voltagem U por um ângulo ϕ	59
Figura 24– Associação em paralelo de um capacitor ideal C, independente da frequência, com um resistor R.	59
Figura 25- Diagrama de impedância para um circuito R-C série e sua correspondente inversão no plano complexo da admitância. Setas indicam a direção da frequência.	60
Figura 26- Diagrama de admitância para um circuito R-C paralelo e sua correspondente inversão no plano complexo da impedância. Setas indicam a direção da frequência.	61
Figura 27- Diagrama de impedância complexa para uma combinação de dois circuitos R-C paralelo em série, mostrado no topo da figura, para o caso em que $1/R_1C_1 \gg 1/R_2C_2$, o qual produz uma clara separação entre os dois semicírculos.	62
Figura 28- Diagrama de impedância complexa com três semicírculos e seus respectivos tipos de polarização.	62
Figura 29– Exemplo de formas geométricas para as DRAs.	64
Figura 30- DRA cilíndrico com plano de terra em $z = 0$	69
Figura 31– Esquema do sistema de medição de propriedades dielétricas utilizando o método de Hakki e Coleman.	72
Figura 32– Fluxograma do procedimento experimental.	73
Figura 33– Esquema da antena ressoadora cilíndrica.	82
Figura 34– Gráfico comparativo do (a) Difratoograma padrão α -BiNbO ₄ , (b) Difratoograma padrão Bi ₅ Nb ₃ O ₁₅ e (c) o do pó calcinado BNO.	86
Figura 35– (a) Difratoograma padrão observado, (b) Difratoograma padrão calculado e (c) a diferença entre os padrões observado e calculado do pó calcinado BNO.	87
Figura 36– Gráfico comparativo do (a) Difratoograma padrão CaTiO ₃ , (b) Difratoograma padrão TiO ₂ e (c) o do pó calcinado CTO.	90

Figura 37– (a) Difratoograma padrão observado, (b) Difratoograma padrão calculado e (c) a diferença entre os padrões observado e calculado do pó calcinado CTO.	91
Figura 38– Gráfico comparativo do (a) Difratoograma padrão α -BiNbO ₄ e (b) Difratoograma obtido da amostra sinterizada de BNO.	93
Figura 39– Gráfico comparativo do (a) Difratoograma padrão CaTiO ₃ , (b) Difratoograma padrão TiO ₂ e (c) o da amostra sinterizada de CTO.....	94
Figura 40– Gráfico comparativo dos difratogramas das amostras sinterizadas (a) BNO, (b) BC20, (c) BC40, (d) BC60, (e) BC80 e (f) CTO.	95
Figura 41– Micrografia da superfície da amostra BNO.	96
Figura 42– Micrografia da superfície da amostra CTO.....	97
Figura 43– Micrografia da superfície da amostra BC20.	97
Figura 44– Micrografia da superfície da amostra BC40.	98
Figura 45– Micrografia da superfície da amostra BC60.	98
Figura 46– Micrografia da superfície da amostra BC80.	99
Figura 47– Parte real da permissividade dielétrica (ϵ_r') em função da frequência e da temperatura para as amostras (a) BNO, (b)BC20, (c) BC40, (d) BC60, (e) BC80 e (f) CTO.	103
Figura 48– Tangente de perdas ($\text{tg } \delta$) em função da frequência e da temperatura para as amostras (a) BNO, (b)BC20, (c) BC40, (d) BC60, (e) BC80 e (f) CTO.....	105
Figura 49– Permissividade dielétrica em função da temperatura e da frequência para as amostras (a) BNO, (b)BC20, (c) BC40, (d) BC60, (e) BC80 e (f) CTO.....	108
Figura 50– Condutividade ac em função da frequência e da temperatura para as amostras (a) BNO, (b)BC20, (c) BC40, (d) BC60, (e) BC80 e (f) CTO.	109
Figura 51– Parte Real da Impedância complexa em função da frequência e da temperatura para as amostras (a) BNO, (b)BC20, (c) BC40, (d) BC60, (e) BC80 e (f) CTO.....	111
Figura 52– Parte Imaginária da Impedância complexa em função da frequência e da temperatura para as amostras (a) BNO, (b)BC20, (c) BC40, (d) BC60, (e) BC80 e (f) CTO.	112
Figura 53– Parte Real da Impedância em função da parte Imaginária e da temperatura para as amostras (a) BNO, (b)BC20, (c) BC40, (d) BC60, (e) BC80 e (f) CTO.....	114
Figura 54- Representação dos dados de impedância por meio de circuito equivalente onde os dois semicírculos são representados por duas combinações em paralelo, de resistência R e capacitância C	116

Figura 55– Parte real do Módulo em função da frequência e da temperatura para as amostras (a) BNO, (b)BC20, (c) BC40, (d) BC60, (e) BC80 e (f) CTO.	117
Figura 56– Parte imaginária do Módulo em função da frequência e da temperatura para as amostras (a) BNO, (b)BC20, (c) BC40, (d) BC60, (e) BC80 e (f) CTO.	118
Figura 57– Variação de σ_{dc} vs. $10^3/T$ e f_{max} vs. $10^3/T$ para as amostras (a) BNO, (b)BC20, (c) BC40, (d) BC60, (e) BC80 e (f) CTO.	121
Figura 58- Coeficiente de Temperatura da Capacitância (TCC) em função da frequência e da concentração de CTO para as amostras BNO, BC20, BC40, BC60, BC80 e CTO.	122
Figura 59- Variação da constante dielétrica (ϵ'_r) e da tangente de perda dielétrica em função da concentração dos compósitos para as amostras BNO, BC20, BC40, BC60, BC80 e CTO.	125
Figura 60– Coeficientes da temperatura da frequência de ressonância (τ_f) para as amostras BNO, BC20, BC40, BC60, BC80 e CTO.	127
Figura 61– Perda de retorno experimental e simulada para as amostras BNO, BC40 e CTO.	129
Figura 62– Parte Real e Imaginária da Impedância complexa experimental e simulada das amostras BNO, BC40 e CTO.	131
Figura 63– Carta de Smith experimental e simulada para as amostras BNO, BC40 e CTO..	132
Figura 64– Posicionamento da Amostra quanto aos eixos; ilustração dos planos verticais em a) xz ($\phi = 0^\circ$), em b) yz ($\phi = 90^\circ$); e a ilustração do plano horizontal xy em d) na base da amostra ($\theta = 90^\circ$) e em c) no topo da radiação calculada ($\theta = 0^\circ$).	133
Figura 65– Padrões de radiação de campo dos planos verticais, onde $\phi = 0^\circ$ e $\phi = 90^\circ$ são apresentados em função de θ variando de 0 a 360° , para as amostras BNO, BC40 e CTO...	134
Figura 66– Padrões de radiação de campo dos planos horizontais, onde $\theta = 0^\circ$ e $\theta = 90^\circ$ são apresentados em função de ϕ variando de 0 a 360° , para as amostras BNO, BC40 e CTO...	135
Figura 67– Diagramas de Ganho total em $\phi = 0^\circ$ e $\phi = 90^\circ$, em função de θ variando de 0 a 360° , para as amostras BNO, BC40 e CTO.	136
Figura 68– Diagramas de Diretividade total em $\phi = 0^\circ$ e $\phi = 90^\circ$, em função de θ variando de 0 a 360° , para as amostras BNO, BC40 e CTO.	137
Figura 69– Padrão de radiação total 3D para as amostras BNO, BC40 e CTO.	140

LISTA DE TABELAS

Tabela 1– Sequência de parâmetros no refinamento das amostras.	77
Tabela 2- Identificação da série cerâmica produzida.	78
Tabela 3 – Parâmetros de rede do refinamento da amostra em pó do BNO calcinado.	88
Tabela 4- Parâmetros de sítio, posições atômicas e fator de ocupação, refinados para a fase α -BNO.....	89
Tabela 5- Parâmetros de sítio, posições atômicas e fator de ocupação, refinados para a fase $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$	89
Tabela 6– Parâmetros de rede do refinamento da amostra em pó do CTO calcinado.....	92
Tabela 7- Parâmetros de sítio, posições atômicas e fator de ocupação, refinados para a fase CTO.....	92
Tabela 8- Parâmetros de sítio, posições atômicas e fator de ocupação, refinados para a fase TiO_2	92
Tabela 9– Densidade experimental, teórica e densificação (%) das amostras puras.	101
Tabela 10– Densidades experimentais das amostras puras e compósitos.	101
Tabela 11- Valores de permissividade dielétrica e tangente de perdas dielétricas em função da temperatura em 1 MHz	104
Tabela 12- Valores da parte real da impedância complexa e da condutividade dc em função da temperatura em 1 Hz	104
Tabela 13- Energias de ativação para as amostras BNO, BC20, BC40, BC60, BC80 e CTO.	122
Tabela 14- Valores de TCC para as amostras BNO, BC20, BC40, BC60, BC80 e CTO.	123
Tabela 15- Valores das medidas em microondas. Relação r/h (raio/altura), f_r (frequência de ressonância), ϵ_r' (permissividade dielétrica), $Tg\delta$ (tangente de perdas) para as amostras BNO, BC20, BC40, BC60, BC80 e CTO.	125
Tabela 16– Parâmetros de entrada para o ajuste das curvas simuladas “as curvas experimentais, com e_1 (espaço de ar lateral), e_2 (espaço de ar inferior), h (altura da amostra), r (raio da amostra), ϵ_r' (permissividade dielétrica) e $\tan\delta_e$ (tangente de perda dielétrica).....	128
Tabela 17- Frequência de ressonância ($f_{\text{HEM}_{11\delta}}$), largura de banda (BW), eficiência (e), valores de ganho (G), diretividade (D), potência de entrada (P_{in}) e potência de radiação (P_{rad}), respectivamente determinados pela simulação das amostras no HFSS.....	139

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

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

LISTA DE SÍMBOLOS

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

Z' Impedância (parte real)
 L Indutância
 Δf_0 Largura de banda
 β_{exp} Largura experimental
 β_{inst} Largura instrumental
 β Largura total à meia altura (*full width at half maximum*)
 p_t Momento de dipolo total
 N_e Número de dipolos elétricos por unidade de volume
 κ_0 Número de onda no espaço livre
 κ_r Números de onda dentro do ressonador na direção r
 κ_z Números de onda dentro do ressonador na direção z
 S_{11} Perda de Retorno
 ε_0 Permissividade elétrica absoluta
 ε_r Permissividade elétrica relativa
 ε_r'' Permissividade elétrica relativa (parte imaginária)
 ε_r' Permissividade elétrica relativa (parte real)
 P Potência Dissipada
 $\psi_{TE_{n\pi m}}$ Potencial elétrico do campo do ressonador
 $\psi_{TM_{n\pi m}}$ Potencial magnético do campo do ressonador
 a Raio do Ressonador
 R Resistência elétrica
 ρ Resistividade
 $\tan \delta$ Tangente de perda dielétrica
 T Temperatura
 U Tensão elétrica
 c Velocidade da luz
 \mathbf{P} Vetor polarização elétrica
 Δv Volume do capacitor
 V Volume do capacitor
 s VSWR na entrada da DRA

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	20
1.1	Eletrocerâmicas	20
1.2	Cerâmicas de estrutura Estibiotantalita	22
1.2.1	<i>Niobato de Bismuto ($BiNbO_4$)</i>	23
1.3	Cerâmicas de estrutura Perovskita	26
1.3.1	<i>Titanato de Cálcio ($CaTiO_3$)</i>	28
1.4	Justificativas e Objetivos	29
2	TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	322
2.1	Processo de Reação do Estado Sólido (RES)	322
2.1.1	<i>Moagem em Moinho Planetário</i>	333
2.1.2	<i>Calcinação</i>	344
2.1.3	<i>Prensagem e sinterização</i>	344
2.2	Difração de Raios-X	35
2.2.1	<i>O Método de Rietveld</i>	37
2.3	Propriedades Dielétricas	40
2.3.1	<i>Capacitores</i>	42
2.4	Relaxação Dielétrica	444
2.4.1	<i>Modelo de Debye</i>	47
2.4.2	<i>Modelos Não Debye</i>	499
2.4.2.1	<i>Equação de Cole-Cole</i>	49
2.4.2.2	<i>Equação de Cole-Davidson</i>	51
2.4.2.3	<i>Equação empírica de Havriliak-Negami</i>	533
2.5	Espectroscopia de Impedância	55
2.5.1	<i>Grandezas Analisadas nas Medidas de Espectroscopia de Impedância</i>	56
2.5.2	<i>Circuitos Equivalentes</i>	588
2.6	Antenas Ressonadoras Dielétricas (DRA)	63
2.6.1	<i>Frequências de operação das DRAs</i>	66
2.6.2	<i>Alimentação e acoplamento das DRAs</i>	66
2.6.3	<i>Análise da DRA cilíndrica</i>	68
2.7	O método Hakki-Coleman	711
3	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	73

3.1	Preparação das fases cerâmicas	74
3.1.1	<i>Síntese do Niobato de Bismuto (BiNbO₄)</i>	744
3.1.2	<i>Síntese do Titanato de Cálcio (CaTiO₃)</i>	75
3.2	Caracterização estrutural.....	75
3.2.1	<i>Difratometria de Raios-X</i>	76
3.2.2	<i>Identificação estrutural e refinamento</i>	76
3.3	Fabricação das amostras cerâmicas	78
3.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	79
3.5	Método de Arquimedes.....	79
3.6	Medidas em Rádio Frequência	80
3.7	Medidas em Microondas.....	81
3.7.1	<i>Propriedades dielétricas</i>	81
3.7.2	<i>Antena Ressonadora Dielétrica</i>	82
3.7.2.1	<i>Medida Experimental</i>	82
3.7.2.2	<i>Simulação numérica</i>	82
3.7.2.3	<i>Coefficiente de Temperatura da Frequência de Ressonância</i>	83
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	85
4.1	Caracterização Estrutural.....	85
4.1.1	<i>Difração de Raio-X e Refinamento</i>	86
4.1.1.1	<i>BNO Calcinado</i>	86
4.1.1.2	<i>CTO Calcinado</i>	90
4.1.1.3	<i>BNO Sinterizado</i>	93
4.1.1.4	<i>CTO Sinterizado</i>	94
4.1.1.5	<i>Compósitos Sinterizados</i>	94
4.1.2	<i>Microestrutura</i>	96
4.1.2.1	<i>Análise de Morfologia</i>	99
4.1.2.2	<i>Análise de Densificação através das Micrografias</i>	100
4.1.3	<i>Densidades pelo Método de Arquimedes</i>	100
4.2	Caracterização Dielétrica.....	102
4.2.1	<i>Análise dielétrica em Radiofrequência</i>	102
4.2.1.1	<i>Aplicação em Dispositivos Eletrônicos</i>	122
4.2.2	<i>Análise dielétrica em Microondas</i>	124
4.2.2.1	<i>Caracterização através da técnica Hakki and Coleman</i>	124
4.2.2.2	<i>Coefficiente de Temperatura da Frequência de Ressonância</i>	126

4.2.2.3	<i>Aplicação como DRA</i>	127
5	CONCLUSÕES	141
6	PERSPECTIVAS	145
7	REFERÊNCIAS.....	146
8	PRODUÇÃO CIENTÍFICA	159
8.1	Artigos aceitos e submetidos para periódicos internacionais	159
8.2	Livros Publicados	160
8.3	Trabalhos apresentados em congressos e encontros	161

1 INTRODUÇÃO

Com o crescente aperfeiçoamento das tecnologias dos sistemas de comunicação e a grande velocidade com que o mercado as consome, as exigências, para a garantia de sistemas que operem adequadamente em frequências bem definidas, são cada vez maiores. Para se atingir tais exigências, estudos para o aperfeiçoamento de dispositivos eletrônicos são necessários e o desenvolvimento de novos materiais leva a novas possibilidades e melhorias. Atualmente, a demanda por dispositivos de alta velocidade e de dimensões cada vez mais reduzidas, são pré-requisitos nos dispositivos eletrônicos que operam em circuitos de alta frequência. O desenvolvimento de novos materiais cerâmicos como as eletrocerâmicas operando na faixa de RF (radiofrequência) e MW (microondas), tornou-se fundamental na corrida para o avanço dos processos de fabricação e evolução dos novos dispositivos.

1.1 Eletrocerâmicas

A palavra cerâmica é derivada de *keramos* (Grego) e significa objeto ou mercadoria queimada, feita com argila ou barro. A cerâmica, como matéria prima, foi e é até hoje usada na fabricação de utensílios como vasos, louças, porcelanas, azulejos, tijolos, vidros e refratários (CALLISTER, 2001). Em termos de composição, as cerâmicas são compostos sólidos formados devido à ação apenas do calor, ou algumas vezes, calor e pressão, compreendendo ao menos dois elementos, tal que um deles é um não-metal e o outro pode ser um metal ou ainda um não-metal (BARSOUM, 2003). A melhor compreensão da natureza e das propriedades das cerâmicas é a chave para atender os sistemas de telecomunicações e isto faz com que esses materiais ocupem hoje um grande papel no setor tecnológico, recebendo o nome de cerâmicas avançadas ou eletrocerâmicas (MOULSON; HERBERT, 2003).

Os estudos e a melhor compreensão na fabricação das eletrocerâmicas fazem com que suas características mecânicas, dielétricas, magnéticas ou óticas, possam ser controladas. Esta dinâmica de controle de fabricação é usada de modo a atender às especificações de determinados sistemas, onde as soluções de mercado como baixo consumo de energia, minimização de dimensões de componentes e conseqüentemente redução de custos, são requeridos.

Utilizadas como dielétrico para capacitores há bastante tempo, as cerâmicas apresentam a desvantagem de não serem facilmente preparadas em forma de placas finas por

conta da sua fragilidade e isto sempre foi um dos principais problemas a ser resolvido. A mica, um monocristal mineral silicato e amplamente utilizada em capacitores, era conseguida em placas bastante estáveis. Porém, seu ponto negativo era a baixa constante dielétrica ($\epsilon_r' < 10$) que limitava seu uso. Porém, em 1930, com a introdução do titânio em sua composição, conseguiu-se o desenvolvimento de capacitores com valores na faixa de 1000 pF em tamanhos convenientes, porém com um elevado coeficiente de temperatura negativo. Ainda na mesma década, estudos foram intensificados nas melhorias das propriedades das cerâmicas e permissividades relativas próximas a 30, com baixos coeficientes de temperatura, foram obtidas a partir de composições de titanatos e zirconatos. Ao fim da década de 1940, com o surgimento de cerâmicas baseadas em titanato de bário com altas constantes dielétricas ($\epsilon_r' \approx 2000-10000$), pequenas placas ou tubos com espessura de 0,2 a 1,0 mm possibilitaram úteis combinações de capacitância e tamanho de dispositivo, dando abertura a uma vasta gama de aplicações. Os fabricantes de transistores e circuitos integrados buscavam por técnicas ou materiais que proporcionassem alta capacitância e pequenas dimensões. Isso foi conseguido com estruturas monolíticas de multicamadas, especialmente estruturas feitas com filmes finos de polímeros orgânicos preenchidos com cerâmica em pó. Padrões de tintas metálicas depositadas para compor os eletrodos como desejado. Para formação dos blocos, os filmes são empilhados e pressionados, posteriormente a matéria orgânica é queimada e sinterizada e assim, unidades robustas em multicamadas com dielétricos de espessura abaixo de 5 μm tem sido obtidas. As unidades tem dupla função de acoplamento e desacoplamento entre circuitos integrados semicondutores e podem ser aplicadas a qualquer cerâmica dielétrica. As estruturas multicamadas são objetos de desenvolvimento contínuo para uma variedade de aplicações, em especial, a tecnologia LTCC (*low temperature co-fired ceramic*) que vem sendo intensamente adotada para encapsulamento de dispositivos eletrônicos (SEBASTIAN; JANTUNEN, 2008; KAMBA *et al.*, 2006).

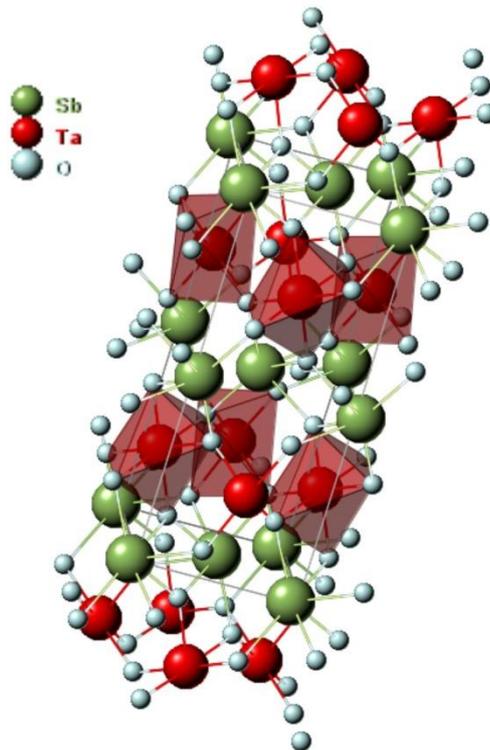
As estruturas das cerâmicas são compreendidas por cristalitos que podem variar em perfeição, composição, tamanho, forma e esforços internos aos quais estão sujeitos. Mudanças na orientação da rede cristalina podem ocorrer nas interfaces entre cristalitos e muitas vezes por diferenças na composição, acarretando efeitos elétricos. É difícil prever precisamente os comportamentos das cerâmicas e o estudo das propriedades de monocristal, componentes das cerâmicas, pode produzir resultados significantes sobre o comportamento das cerâmicas. Para tanto, o crescimento de monocristais é geralmente uma tarefa difícil e demorada e o estudo das complexidades das microestruturas a partir do estudo dos seus

correspondentes monocristais ainda é muito incerto. Mesmo com todas as dificuldades, observações empíricas tem habitualmente levado à criação de novos dispositivos, antes mesmo que exista mais do que um entendimento completo dos mecanismos físicos subjacentes (SANTOS, 2009).

1.2 Cerâmicas de estrutura Estibiotantalita

São inúmeras as estruturas cerâmicas que se tem na natureza. Porém, no estudo das cerâmicas avançadas, uma que merece destaque é a de estrutura cristalina estibiotantalita pertencentes à família ABO_4 ($A = Bi^{3+}$ ou Sb^{3+} e $B = Nb^{5+}$, Ta^{5+} ou Sb^{5+}). Descoberta por Goyder (1893, p. 1076-1079), a estrutura estibiotantalita faz parte de um sistema romboédrico com grupo pontual $mm2$ (C_{2v} $Pna2_1$). Dihlstrom (1938, p.57-64) estudou esta estrutura, afirmando que a unidade de cela é composta por 4 unidades de fórmula. Afirmou ainda que para o $SbTaO_4$, os átomos de tântalo são rodeados por 6 átomos de oxigênio em um arranjo octaédrico. Na Figura 1 é apresenta a estrutura estibiotantalita $SbTaO_4$ estudada por Dihlstrom.

Figura 1– Estrutura do $SbTaO_4$.



Fonte: (MINERALOGY, 2011)

Composta de ferroelétricos e antiferroelétricos, a estrutura consiste em camadas de vértices partilhados e o BO_6 é um octaédrico distorcido e paralelo ao plano (001) da célula unitária ortorrômbica. Este composto é conhecido por apresentar várias transições de fases estruturais e dielétricas e possuem excelentes propriedades ferroelétricas, piezoelétricas, piroelétricas e eletro-ópticas à temperatura ambiente. Com todas essas vantagens, a família ABO_4 , há décadas vem despertando grande interesse da comunidade científica para o estudo no desenvolvimento de novos dispositivos eletrônicos (HUANG; *et al.*, 2001, p. 343-350; KEVE; SKAPSKI, 1973, p. 159-165). No entanto, a natureza das transições de fase, bem como algumas propriedades físicas não são bem compreendidas.

No estudo de Venevtsev *et al.* (1976, p. 515-517), onde estuda e compara fases de estrutura ABO_4 , a substância A pode ser tida como ferroelectricamente ativa pelas seguintes razões: (a) As transições de temperaturas nas séries de ABO_4 são dependentes principalmente da natureza de A e praticamente independentes de B; (b) na substituição de B por um par de cátions de diferentes valências, tais que mantidos a eletro-neutralidade global e a estequiometria, a temperatura de *Curie* é encontrada sendo fracamente dependente do raio iônico e da polarização dos sítios substituídos; e (c) o espaço de vibração disponível para os íons Sb^{3+} são relativamente largos, uma vez que as dimensões da cela unitária são bastante comparáveis em por exemplo, SbNbO_4 e BiNbO_4 , onde o raio iônico do Sb^{3+} é quase 25% menor que o do Bi^{3+} .

Na abordagem da estrutura estibiotantalita feita por Popolitov *et al.* (1981, v. 40), foi sugerido que os deslocamentos dos íons de Sb^{3+} para fora do centro em ambientes de oxigênio poliédrico altamente distorcido, poderiam levar a polarização espontânea do SbNbO_4 .

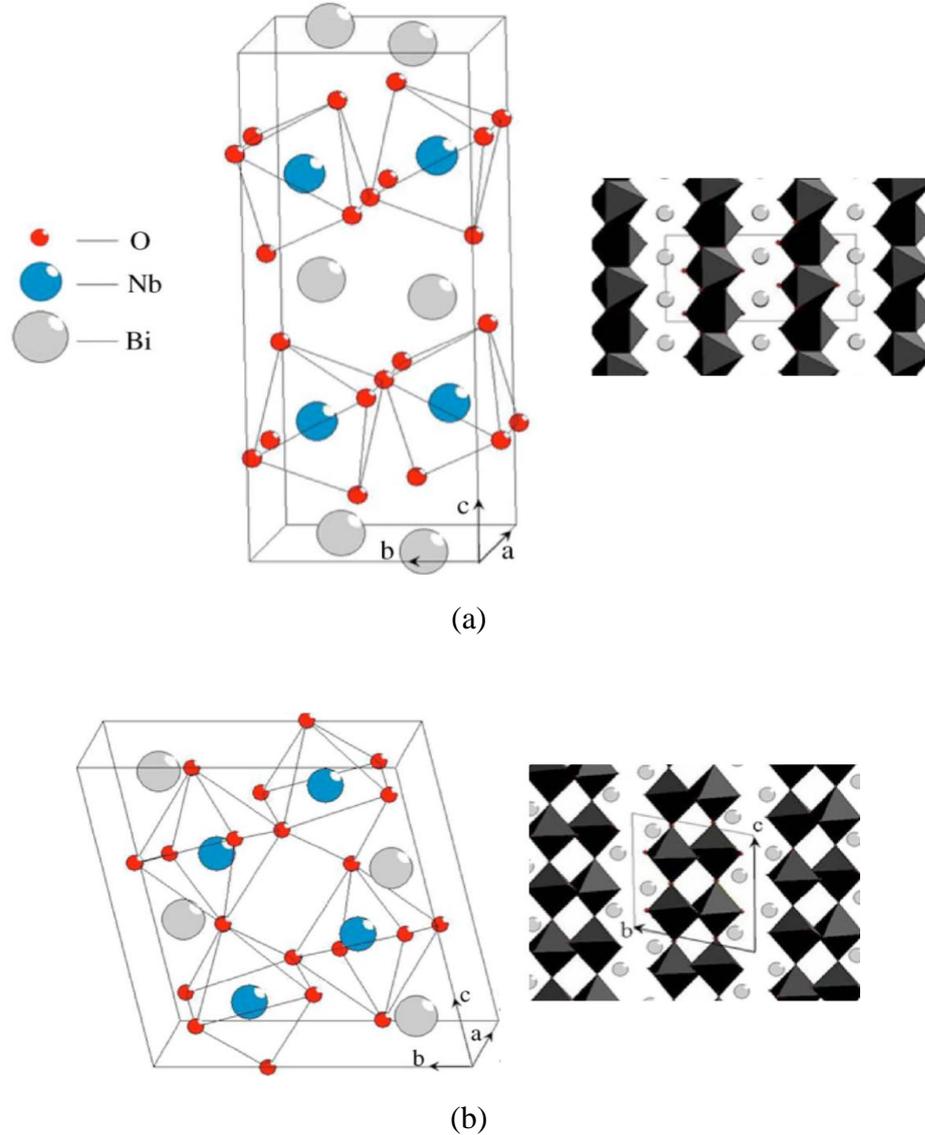
1.2.1 Niobato de Bismuto (BiNbO_4)

Pertencentes à família ABO_4 , as cerâmicas de niobato de bismuto (BiNbO_4) têm sido exploradas como potenciais dielétricos para LTCCs em razão de sua baixa temperatura de sinterização (<1000 °C), o que torna possível sua sinterização junto com cobre (ponto de fusão 1063°C) como eletrodo, além de ter a permissividade dielétrica em microondas desejável ($\epsilon_r' \sim 43$) (HUANG *et al.*, 2001, p. 827-835). As cerâmicas dielétricas a base de bismuto são usadas como materiais de baixa temperatura de sinterização e têm sido estudadas em aplicações como materiais piezoelétricos e capacitores cerâmicos (KIM; CHOI, 2006, p. 1761-1776).

Até 2013, eram conhecidas e atribuídas ao BNO (BiNbO_4) duas estruturas polimórficas possíveis, uma ortorrômbica (fase α) a baixas temperaturas ($< 1000\text{ }^\circ\text{C}$) e outra triclínica (fase β) em alta temperatura (ALMEIDA, 2010). Finalmente em 2013, Xu (2013, p. 21) reporta uma nova fase a que chama de HP- BiNbO_4 , conseguida a partir da sinterização com alta pressão.

A primeira publicação a cerca do BNO foi feita por Aurivillius (1951, p. 153), onde apresentou o BNO em sua fase triclínica e no mesmo trabalho reportou BiTaO_4 , ambos da família ABO_4 . Mais tarde, Roth e Waring (1962, p. 451; 1963, p. 1348) relataram a existência da fase ortorrômbica obtida a baixas temperaturas e os dados de difração de raios-x mostraram que a forma estrutural era semelhante à estrutura do tipo estibiotantalita (SbTaO_4). Relataram ainda que a estrutura ortorrômbica do BNO, obtida a baixa temperatura, transformava-se irreversivelmente na forma estrutural triclínica em cerca de 1020°C . O BNO é antiferroelétrico à temperatura ambiente, mas torna-se ferroelétrico a 360°C e paraelétrico a $570\text{ }^\circ\text{C}$ (AYYUB *et al.*, 1986, p. 8137–8140). Em 1992, pela primeira vez, são relatadas as propriedades de microondas da cerâmica BNO e descoberto que a cerâmica era invariavelmente difícil de densificar acima de 85% (densidade teórica), no entanto, a densidade pode ser aumentada para $\geq 95\%$ utilizando aditivos na sinterização (KAGATA *et al.*, 1992, p. 3152–3155). Outra característica para o BNO é citada por Ayyub *et al.* (1998, n.10), onde é relatado que quando um material tipicamente antiferroelétrico como PbZrO_3 ou BiNbO_4 é depositado como um filme fino sobre um substrato de Si, o filme apresenta comportamento ferroelétrico. Os filmes de BiNbO_4 de Ayyub passaram a apresentar propriedades ferroelétricas para espessuras abaixo de 240nm. Zhou *et al.* (2007, p. 172910), em um dos seus trabalhos sobre o BNO, apresentam um resultado surpreendente para a literatura citada até então. Desde 1951, vários foram os autores que repetiram a afirmativa sobre a irreversibilidade da fase estrutural triclínica do BNO para a fase ortorrômbica, porém, no estudo de Zhou, é apresentada uma possibilidade onde a cerâmica em formato cilíndrico já sinterizada a uma temperatura de $1100\text{ }^\circ\text{C}$ (temperatura que garante a obtenção da fase triclínica) é esmagada, moída e prensada novamente. Posteriormente, em uma segunda sinterização e com temperaturas próximas a $700\text{ }^\circ\text{C}$, ocorre a reversibilidade da fase triclínica para ortorrômbica. Na Figura 2 é apresentada a estrutura ortorrômbica e triclínica do BNO.

Figura 2 – Estrutura do BiNbO_4 (a) ortorrômbico e (b) triclinico.

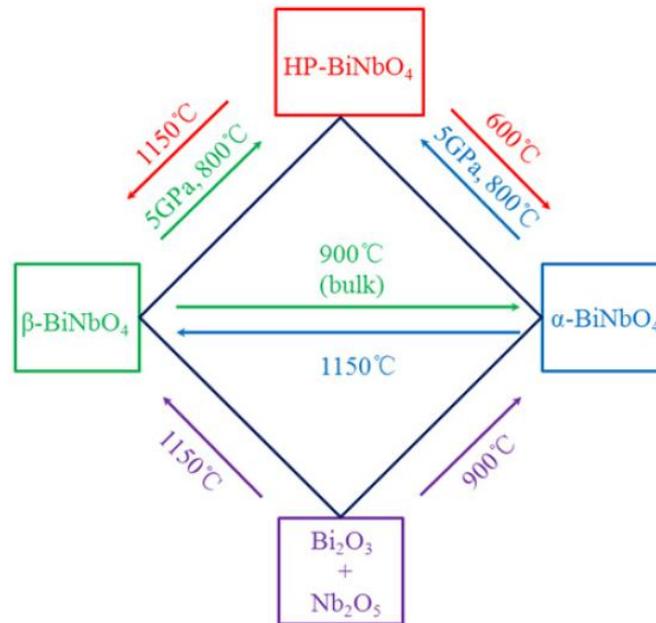


Fonte: (CARNEIRO FILHO R., 2010)

Dielétricos com baixa temperatura de sinterização são usados quando é necessária a sinterização com eletrodos de baixo ponto de fusão, como ouro, prata e cobre (CHENG *et al.*, 2000, p. 113-117; LIOU *et al.*, 2009, p. 2119-2122; LIU *et al.*, 1993, p. 2129).

Como já mencionado, Xu *et al.* (2013, p. 21) estudaram as transições das fases ortorrômbica e triclinica do BNO sob alta pressão, obtendo um terceira fase a que chamou de HP- BiNbO_4 . A fase descoberta por Xu mostra a dinamicidade do BNO quanto a condições de sinterização, isto fica evidenciado na Figura 3 que mostra as transições das três fases sob as condições de temperatura e pressão estudadas:

Figura 3 – Transições de fases do BNO sob as condições de temperatura e pressão.



Fonte: (XU C, *et al.*, 2013)

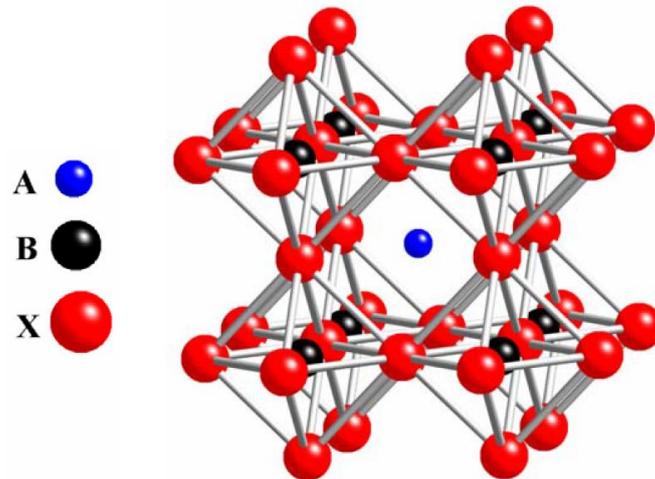
Existem métodos para se reduzir a temperatura de sinterização das cerâmicas dielétricas, os principais são: adição de óxidos (TAKADA *et al.*, 1994a, p. 1909; TAKADA *et al.*, 1994b, p. 2485); processamento químico (HIRANO, 1991, p. 1320); e utilização de matérias-primas com menor tamanho de partículas (TOLMER, 1997, p. 1981). Destes métodos, o mais utilizado para baixar a temperatura de sinterização é a adição de óxidos de baixo ponto de fusão (VALANT, 2006, p. 2777; PULLAR, 2004, p. 348).

1.3 Cerâmicas de estrutura Perovskita

As estruturas de cerâmicas chamadas de perovskitas constituem uma classe importante e bastante estudadas para aplicações em eletrocerâmicas (MOULSON; HERBERT, 2003; KINGERY; *et al.*, 1976). As perovskitas denotam a categoria de sólidos cristalinos inorgânicos com fórmula ABX_3 , onde A e B são cátions e X é um ânion que pode ser F, O, Cl, etc. No caso ideal esta estrutura pode ser descrita por uma rede cúbica com grupo espacial $Pm\bar{3}m$ formada por octaedros BX_6 , com cátion A ocupando o interstício do cubo octaedral (SOUZA, 2009, p. 11). A estrutura perovskita pode se transformar em uma série de estruturas polimórficas distorcidas e sua geometria exata depende da composição química, temperatura, pressão e/ou campos elétricos aplicados a estrutura (GOUDOCHNIKOV, 2007,

p. 176201). A Figura 4 apresenta a estrutura perovskita ABX_3 , mostrando os octaedros BX_6 com o cátion A ocupando o centro do cubo octaedral.

Figura 4 – Estrutura perovskita ABX_3 ideal.



Fonte: (SOUZA, 2010, p. 11)

Muitos estudos que relatam as transformações de simetria dessas estruturas, mostrando o aparecimento de estruturas polimórficas distorcidas, têm como gatilho base a temperatura. O aumento progressivo de temperatura promove as transformações de simetrias até culminar na simetria cúbica. A estrutura perovskita é conhecida como sendo a classe dos ferroelétricos distorcidos por terem, abaixo da sua temperatura de Curie (TC), simetrias do tipo ortorrômbica, tetragonal e romboédrica.

Perovskitas podem ser apresentadas na forma simples, como por exemplo: $CaTiO_3$, $PbTiO_3$, que são generalizados pela fórmula ABO_3 . Na forma simplificada o átomo A pode exibir a carga +2 e o átomo B exibir a carga +4, mas também pode se apresentar na forma complexa, onde dois cátions dividem o mesmo sítio e, neste caso, a inserção de cátions é feita no sítio onde está localizado o titânio (Ti^{4+}). Este sítio pode ser dividido estequiometricamente por dois outros cátions e formar uma perovskita com a seguinte característica: $A(B'_{1-x}B''_x)O_3$, onde B' pode ser ocupado por cátions com valência +2 ou +3 e B'', por cátions com valência +5 ou +6. Há uma grande busca por este tipo de perovskita e a ele é dado mais atenção por suas aplicações tecnológicas, como em capacitores multicamadas, transdutores piezelétricos e ressoadores de microondas (LIU, 2005, p. 255-260).

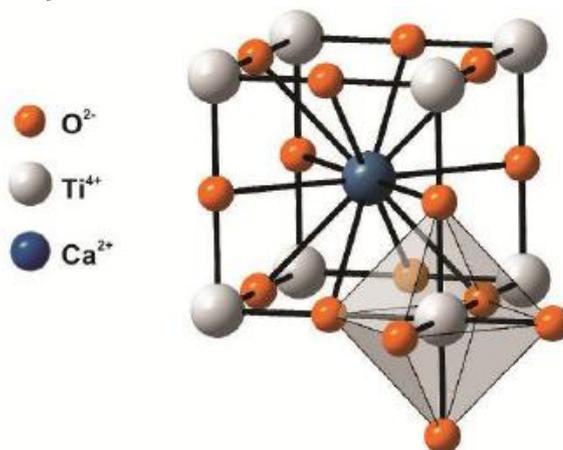
Algumas mudanças podem ser observadas no retículo cristalino na típica estrutura cúbica das perovskitas quando, por exemplo, o cátion Ti^{4+} do titanato de bário ($BaTiO_3$) é estimulado a mudar a sua posição para fora do centro, resultando numa simetria não cúbica e

assim gerando um dipolo eletrostático, no qual as cargas positivas e negativas se alinham em torres opostas à extremidade da estrutura, dando ao titanato de bário atributos ferroelétrico. Os compostos da família das perovskitas podem obter alta constante dielétrica, podendo ser usados como capacitores e em dispositivos de microondas passivos, tais como ressoadores dielétricos. A capacidade destes dispositivos pode ser grandemente acentuada através da inclusão de dopantes. Devido a estes fatos é que algumas cerâmicas são prontamente transformadas em dielétricos extremamente eficientes e mais de 90% dos capacitores produzidos contém cerâmicas do tipo perovskitas (HALLIYAL, 1986, p. 671-676).

1.3.1 Titanato de Cálcio (CaTiO_3)

O titanato de cálcio tem uma grande importância na denominação das chamadas perovskitas, foi esta a primeira estrutura deste tipo a ser descoberta e descrita em 1830 pelo geólogo russo Gustave Rose, a que foi chamada de “*perovskita*” em homenagem ao ministro russo Lev Alekseevich Perovski. Posteriormente este nome foi utilizado de forma mais abrangente, sendo o nome hoje utilizado para a classe das estruturas ABX_3 . A Figura 5 apresenta a estrutura do CaTiO_3 (CTO), que são generalizados pela fórmula ABX_3 , onde o Cálcio encontra-se na posição do átomo A exibindo carga +2 e o Titânio encontra-se na posição do átomo B exibindo carga +4.

Figura 5 – Estrutura CaTiO_3 .



Fonte: (PIRES JUNIOR, 2014, p. 28)

Bem conhecido por ser um dos mais importantes materiais da classe das cerâmicas ferroelétricas, o CTO é também utilizado como um elemento resistor termicamente

sensível devido ao seu alto coeficiente negativo de temperatura da resistividade (KIMURA, 2003, p. 180401; GUERRA, 2004).

Dependendo da temperatura de síntese a que seja submetida o CTO, sua estrutura poderá se apresentar como cúbica, trigonal ou ortorrômbica (OTHMER, 1969, p. 390). Os estudos de Dole et al. (1978, p. 277) constataram que o CTO é paraelétrico em temperatura ambiente, possui constante dielétrica acima de 180 e fator de dissipação (D) $\sim 10^{-3}$ em 1 kHz. Muitos materiais cerâmicos, incluindo o CTO, têm sido amplamente utilizados como ressoadores dielétricos em sistemas de comunicação sem fio. Aplicações como esta exigem uma combinação de alta constante dielétrica (ϵ), alto fator de qualidade (Q) e coeficiente de temperatura da frequência de ressonância (τ_f) próximo de zero. Neste sentido, o CTO possui na região de microondas qualificações para estas aplicações, tendo constante dielétrica de 160, porém possui alto τ_f positivo de 850 ppm/ $^{\circ}$ C, o que pode ser contornado em um possível compósitos com outra fase de τ_f negativo (BENDERSKY, 2001, p. 257-271; SEBASTIAN, 2008). Perovskitas tais como NdAlO_3 ou complexos como $\text{Sr}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ou $\text{Cr}_{0,75}\text{Fe}_{1,25}\text{O}_3$ possuem constantes dielétricas de 8-35, com valores negativos de τ_f são candidatas a compósitos para aplicações como ressoadores dielétricos (SASAKI, 1987, p. 1668-1674; FREIRE, 2008).

1.4 Justificativas e Objetivos

A necessidade tecnológica e o desenvolvimento de novos materiais para uso em dispositivos eletrônicos e sistemas de telecomunicações são vertentes que se completam. Neste sentido, há um esforço de se alcançar materiais cada vez mais avançados, capazes de operar com grande desempenho e eficiência em suas devidas faixas de projeto. O avanço se dá com melhorias que envolvem, além do aumento da eficiência, novas aplicações, miniaturização, peso, estabilidade térmica, redução de custos, etc. Para tal avanço, a pesquisa sobre compósitos vem sendo empregada para a busca de novos materiais com propriedades específicas. Em geral os compósitos combinam materiais para se atingir tais propriedades requeridas pela necessidade de mercado em suas aplicações particulares. Os compósitos cerâmicos são concebidos a partir da mistura de duas ou mais fases cerâmicas cristalinas, onde formam um único componente. Estas diferentes fases cristalinas trabalham juntas para originar um material novo com novas características que dependem das propriedades da cerâmica resultante e estão diretamente relacionadas às quantidades relativas das fases

originais, a distribuição das mesmas e ao processo de preparação do compósito. A pesquisa científica para o aperfeiçoamento destes novos materiais é indiscutivelmente necessária e a conquista do entendimento de novos materiais alavanca o desenvolvimento sugerido, trazendo amplas possibilidades para o futuro.

O Laboratório de Telecomunicações e Ciência e Engenharia de Materiais (LOCEM) da Universidade Federal do Ceará desenvolve um importante trabalho na área de pesquisa, produção e caracterização estrutural e elétrica de novos materiais. Seu foco principal é o estudo dos materiais eletrocerâmicos para aplicação em dispositivos eletrônicos e ópticos para telecomunicação.

Com vistas à necessidade e importância do desenvolvimento de novos materiais e aliado ao suporte de pesquisa do LOCEM, este trabalho tem como objetivo o estudo das propriedades estruturais e dielétricas do compósito cerâmico $(\text{BiNbO}_4)_x-(\text{CaTiO}_3)_{1-x}$ para aplicações em dispositivos eletrônicos em radiofrequência e microondas, tais como capacitores ou antenas ressoadoras dielétricas. As etapas do desenvolvimento da pesquisa foram:

- a) Produzir as fases estruturais de partida BiNbO_4 e CaTiO_3 , assim como os compósitos $(\text{BiNbO}_4)_x-(\text{CaTiO}_3)_{1-x}$, com x proposto em 0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 e 1, e todas as amostras produzidas com o uso do aglutinante álcool polivinílico (PVA);
- b) Identificar a estrutura do material e as fases nele presentes, através de difratometria de raios-X;
- c) Avaliar morfologicamente a superfície das amostras produzidas, por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- d) Estudar as propriedades dielétricas das amostras produzidas (constante dielétrica, tangente de perdas, condutividade a.c., etc.) em Radiofrequência (RF) e em Microondas (MW), através de analisadores de impedância e de rede;
- e) Estudar a resposta do material como uma antena ressoadora dielétrica, tanto experimentalmente como com simulações computacionais;
- f) Estudar a estabilidade térmica do material nas aplicações em microondas;
- g) Avaliar comparativamente os resultados obtidos, prospectando aplicações futuras em dispositivos eletrônicos na faixa de RF e Microondas.

A investigação estrutural dos compósitos $(\text{BiNbO}_4)_x-(\text{CaTiO}_3)_{1-x}$ e o estudo das suas propriedades dielétricas são os objetivos principais a serem atingidos para a caracterização do novo material. Para isso, foi empregado um criterioso e detalhado processo de síntese dos materiais, onde foi usada moagem mecânica e reação de estado sólido. A busca

pela validação da reprodutibilidade foi garantida por meio das técnicas de caracterização estrutural feitas com difração de raios-X (DRX) com auxílio do Refinamento Rietveld, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e medidas de densidade. As propriedades dielétricas dos materiais foram estudadas por meio da espectroscopia de impedância realizada em função da composição dos materiais e em função da temperatura, através de espectroscopia de impedância na faixa de radiofrequências e pelo método Hakki-Coleman na faixa de microondas. Para o estudo dos materiais aplicados a antenas, as propriedades dielétricas das amostras puderam ser usadas em modelos simulados de antenas DRAs e características como, ganho, diretividade, padrões de campo, eficiência de radiação, largura de banda, estabilidade da frequência de ressonância, etc. foram elucidados para caracterizar em qual banda a antena poderia operar, a que taxa ela poderia transmitir dados e se a mesma estaria perfeitamente casada com a linha de transmissão acoplada ao circuito do projeto da antena. Ainda para antena, foi verificada a estabilidade térmica dos compósitos a fim de estabelecer qual compósito teria melhor estabilidade para o uso de antenas sob ambientes de instabilidade térmica.

2 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Um conjunto de técnicas foi empregado para caracterizar e aplicar o material. A proposta deste trabalho passa pela confecção de uma nova cerâmica, sendo esta uma composição de duas fases distintas. Para se atestar as fases distintivamente, se fez necessário uma caracterização estrutural, o que se pôde obter por difração de raios-X, técnica do refinamento estrutural de Rietveld, micrografias e medidas de densidade. Além da caracterização estrutural, a caracterização elétrica elucidou as possíveis aplicações a que o material serve. Tal caracterização foi obtida por técnica de espectroscopia de impedância das amostras dos materiais investigados. Para além, foi estudado a relação existente entre o processamento, microestrutura e propriedades elétricas.

A aplicação em antenas também envolveu técnicas tanto experimental quanto de simulação computacional onde o dispositivo foi testado na região de microondas. A fundamentação teórica dos princípios que governam as técnicas utilizadas neste trabalho é o propósito desta seção.

2.1 Processo de Reação do Estado Sólido (RES)

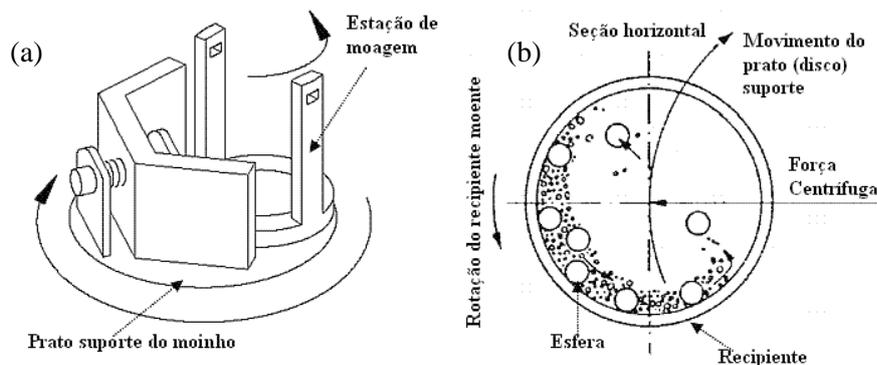
Muitos são os processos para a síntese de materiais cerâmicos, porém, quando realizada pela submissão de uma mistura de óxidos a elevadas temperaturas, é denominada processo de Reação de Estado Sólido (RES), ou ainda chamado de método cerâmico convencional (RAO, 1993, p. 1-21). Na preparação da maioria das cerâmicas existe a necessidade de temperaturas relativamente altas, não incomum, superiores a 1000°C e alcançadas por meio de fornos resistivos. Neste processo não ocorre fusão, uma vez que toda a reação deve proceder no estado sólido, inicialmente na fronteira das fases, nos pontos de contato entre os reagentes e depois por difusão dos constituintes através da fase do produto. À medida que a reação progride, os caminhos por onde ocorre difusão se tornam demasiadamente extensos e/ou intrincados e, em função disto, a velocidade da reação é reduzida. A interface criada devido ao produto existente entre as partículas reativas constitui uma barreira, o que pode comprometer a complementação da reação. Por outro lado, a reação pode ser acelerada pela moagem mecânica entre ciclos de tratamento térmico (FREIRE, 2008).

2.1.1 Moagem em Moinho Planetário

Muito se buscou a compreensão dos mecanismos do processo de moagem já que esta foi alcançada somente em nível fenomenológico. Há ainda carência técnica quanto à quantificação precisa destes mecanismos, assim como à modelagem desta operação, apesar de vários grupos de pesquisa já terem trabalhado em prol da sua elucidação (ZHANG, 2004, p. 537-560; CHATTOPADHYAY, 2001, p. 85-94; DELOGU, 2003, p. 815-821). No emprego de moinhos planetários, o material é misturado e sofre redução de tamanho. O recipiente que comporta os reagentes, comporta também certa quantidade de esferas que ajuda na mistura e na redução do tamanho das partículas dos reagentes. O recipiente e as esferas são chamados de agentes de moagem e muitas vezes são requeridos a serem de mesmo material com vistas à prevenção da abrasividade excessiva, que implicaria no desgaste dos agentes e na subsequente contaminação dos materiais processados. A moagem mecânica é chamada de moagem de via úmida quando é realizada com a adição de um solvente ao material a ser moído, ou ainda, caso sem a adição de solvente, moagem por via seca.

A terminologia Moinho Planetário é oriunda dos tipos de rotações deste moinho, onde forças centrífugas originadas devido à rotação do recipiente sobre seu próprio eixo com translação em relação ao suporte que o sustenta, atua sobre as esferas e os materiais inseridos no recipiente e promovem a mistura e quebra das partículas conforme ilustrado na Figura 6(a). O recipiente e o suporte giram em direções divergentes, onde as forças centrífugas atuam alternadamente nas mesmas direções e em direções opostas aos movimentos experimentados pelos recipientes. Tal movimento resulta num efeito friccional, pela passagem das esferas pelas paredes internas do recipiente, e num efeito impactante, devido aos impactos conferidos pelas esferas contra as paredes do recipiente, apresentado na Figura 6(b).

Figura 6(a) Estação de moagem, (b) movimentos experimentados pelo recipiente durante a moagem mecânica.



Fonte: (FRITSCH, 2005)

2.1.2 Calcinação

O processo de calcinação da fase cerâmica é posterior a moagem, onde há a formação da fase cristalina pela ação térmica dada a mistura dos óxidos em um forno de alta temperatura. Essa formação de fase é facilitada quando a mistura dos óxidos, previamente estequiometrizado, teve na moagem uma ativação oriunda da energia dada pelas rotações. Para além a fase só deve ser formada, a partir de certa temperatura, onde os óxidos reagem de forma a atingir a formação do produto alvo. O processo de calcinação, além de envolver uma temperatura máxima para que a fase desejada seja atingida, tem em seu processo, dependência da velocidade de aquecimento e tempo mínimo na máxima temperatura para que o processo ocorra em toda a mistura. Desta forma, o processo de calcinação é dependente não só da facilitação da moagem, mas das condições que o tratamento térmico é proposto.

2.1.3 Prensagem e sinterização

Posteriormente a calcinação, a fase cerâmica sofre uma conformação em molde para que se dê a forma a que se destina a peça. Nesse processo de conformação pode-se utilizar uma prensa onde atuará a pressão, variável termodinâmica que poderá influenciar as propriedades mecânicas e/ou elétricas da peça. A peça prensada dar-se o nome de corpo verde, material em pó conformado que está pronto para a sinterização. A sinterização possibilita a obtenção de um corpo denso por meio de um processo físico termicamente ativado, decorrido num determinado tempo, à temperatura suficientemente alta para o desenvolvimento dos mecanismos de sinterização, sobretudo difusão, porém, inferior àquela em que ocorre a fusão do componente principal. É o estágio final do processamento cerâmico e trata-se de um processo extremamente complexo, com diversas variáveis interagindo (MACÊDO, 2003; GERMAN, 1996, p. 550).

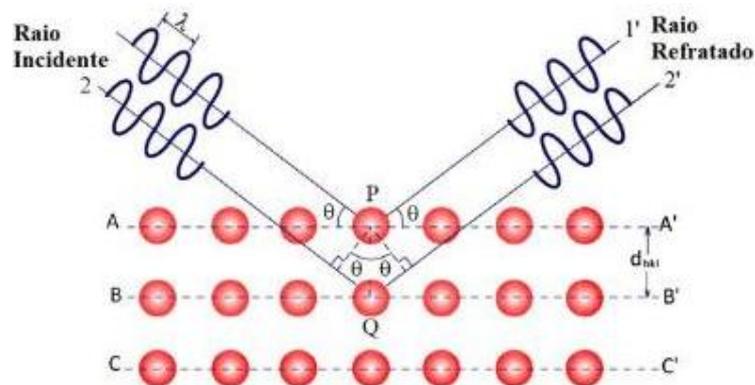
Diante do exposto, o monitoramento do progresso de uma reação em estado sólido não é simples. É através de tentativa e erro, emprego de técnica de caracterização e mensurações periódicas, que se pode decidir a respeito das condições adequadas para confirmar a obtenção do produto alvo. Essa dificuldade é refletida frequentemente quando ocorre a presença de reagentes nos produtos, ou ainda precipitações de outras fases devido a

reações laterais. Diante disto, por vezes é difícil obter um produto de composição uniforme por meio desta técnica, porém, a seu favor, a técnica do estado sólido conta com fato do método ser de relativa simplicidade operacional.

2.2 Difração de Raios-X

As radiações eletromagnéticas cujos comprimentos de onda são da ordem de 1 \AA são chamados de raios-X e a interação entre um feixe de raios-X incidente e os elétrons constituintes de um material, relacionado ao seu espalhamento coerente, é representado pela difração de raios-X. No espalhamento coerente, a onda espalhada tem direção definida, mesma fase e mesma energia em relação à onda incidente. Quando um feixe de raios-X incide num cristal, os raios-X são espalhados, ou seja, desviados em todas as direções pela estrutura cristalina. Em algumas direções as ondas espalhadas sofrem interferência destrutiva, resultando em mínimos de intensidade; em outras direções, a interferência é construtiva, resultando em máximos de intensidade. Esse processo de espalhamento e interferência é uma forma de difração. Apesar do processo de difração de raios-X por um cristal ser complicado, os máximos de intensidade aparecem em certas direções que podem ser identificadas com as direções que tomariam os raios-X incidentes se fossem refletidos por uma família de planos refletivos paralelos, ou planos cristalinos, que passam pelos átomos do cristal (FREIRE, 2008). Em materiais cristalinos, o fenômeno da difração de raios-X ocorre nas direções de espalhamento que satisfazem a Lei de Bragg, ilustrada na Figura 7.

Figura 7: Ilustração do fenômeno de difração de raios-X (Lei de Bragg).



Fonte: (SOUSA, 2012)

Quando um feixe monocromático de determinado comprimento de onda (λ) incide sobre um cristal a um ângulo θ , chamado ângulo de Bragg, tem-se matematicamente a seguinte expressão:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \text{sen}\theta \quad (2.1)$$

onde θ corresponde ao ângulo medido entre o feixe incidente e determinados planos do cristal, “d” é a distância entre os planos de átomos e “n” é a ordem de difração, na prática n é igual a 1, sendo considerada apenas a primeira condição de interferência construtiva.

Ao estudar agregados de policristalinos através do método do pó, cada partícula do pó sob investigação vai se comportar como um pequeno cristal, com orientação aleatória em relação ao feixe de raios-X incidente. O inconveniente da técnica se deve à possibilidade de ocorrência de sobreposição de reflexões dos componentes, misturando as informações contidas na intensidade e dificultando a análise de um agregado com número excessivo de compostos cristalinos (GOBBO, 2003).

Para fazer a análise de raios-X, faz-se uso de um instrumento tradicional de medida chamado de difratômetro. Neste equipamento, a captação do feixe difratado é feita por meio de um detector, disposto de acordo com um arranjo geométrico denominado geometria Parafocal Bragg-Brentano (OLIVEIRA, 2005).

Os picos nos difratogramas correspondem à difração do feixe incidente por um determinado conjunto de planos do cristal, que possuem mesma distância interplanar, onde cada um tem seus índices de Miller hkl oriundos da reflexão. O padrão difratométrico representa uma coleção de perfis de reflexões individuais ou picos difratados, cada qual com sua altura, área integrada, posição angular e largura que decaem gradualmente à medida que se distanciam da posição de altura máxima do pico (FREIRE, 2008).

Os difratômetros produzem os dados para os difratogramas na forma digitalizada, ao qual possibilitam a identificação, refinamento de estruturas cristalinas e à quantificação de compostos polifásicos. A identificação das fases pode ser feita através da comparação com o padrão difratométrico das fases ou compostos individuais organizados e mantidos pelo *International Center for Diffraction Data/ Joint Committee for Powder Diffraction Studies* (ICDD/JCPDS).

2.2.1 O Método de Rietveld

O método de refinamento desenvolvido por H. Rietveld (1969, p. 65-71) permite a realização simultânea do refinamento de cela unitária, refinamento de estrutura cristalina, análise quantitativa de fases, e determinação de orientação preferencial, com precisão maior do que com qualquer outro método separadamente. Em seu modelo, Rietveld inclui vários tipos de parâmetros, entre os quais os parâmetros de estrutura cristalina, parâmetros do perfil das reflexões, parâmetros globais e parâmetros da intensidade. Os parâmetros da estrutura cristalina incluem as coordenadas (x, y, z) da posição dos átomos na cela unitária, os deslocamentos atômicos, a densidade ocupacional das posições atômicas, as dimensões (a, b, c) da cela unitária, os ângulos (α, β, γ) entre os vetores, tensões e deformações, textura, tamanho de cristalitos, discordância e defeitos planares. Os parâmetros de perfil das reflexões englobam a largura das reflexões e a forma do pico. Os parâmetros globais incluem a função da radiação de fundo e parâmetros de correção que abrangem o zero da escala 2θ , deslocamento da amostra e absorção. Por último, os parâmetros de intensidade compreendem o fator de escala que ajusta a altura de todas as reflexões do padrão difratométrico às do difratograma. Esses parâmetros permitem calcular, através de um algoritmo, um padrão difratométrico adequado às fases que se pretende estudar, o qual é comparado com todo o difratograma observado. A diferença entre o difratograma observado e calculado é então minimizada fazendo variar os parâmetros no modelo estabelecido, utilizando um processo de minimização baseado no princípio dos mínimos quadrados (SANTOS, 2002).

O método Rietveld vem sendo utilizado em muitos dos programas de refinamento estrutural, como o *DBWS*, *GSAS* e *Fullprof*, que hoje são os programas mais utilizados pela comunidade científica. Existem também outros programas com interface gráfica que foram criados mais recentemente, são eles: *Philips PC-Rietveld*, *Riqas*, *Rietan* e outros.

Em geral, para aplicação deste método se faz necessário o conhecimento da estrutura das fases que compõem a mistura com um bom grau de aproximação, além de se ter posse de padrões difratométricos de boa qualidade. A quantidade a ser minimizada no refinamento é a função residual S_y dada por:

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (2.2)$$

onde $w_i = 1/y_i$, é o peso de cada intensidade, y_i é a intensidade observada na i -ésima iteração e

y_{ci} é a intensidade calculada na i -ésimo iteração. Os pesos w_i refletem apenas o erro de contagem aleatória nas intensidades observadas, não sendo considerado o erro nas intensidades calculadas.

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

$$y_{ci} = S_t \cdot \sum_k L_{Pk} \cdot |F_k|^2 \cdot \phi(2\theta_i - 2\theta_k) \cdot P_K \cdot A + y_{bi} \quad (2.3)$$

onde S_t é o fator de escala, k é o índice de Miller para reflexão de Bragg, L_{Pk} representa a função polarização e função de Lorentz, ϕ é a função do perfil de reflexão, P_K é a função de orientação preferencial, A é o fator de absorção, F_k é o fator de estrutura para a k -ésima reflexão de Bragg, e y_{bi} é a intensidade da radiação de fundo na i -ésima interação.

Para várias fases a equação anterior se torna:

$$y_{ci} = \sum_t S_t \cdot \sum_k L_{Pk} \cdot |F_k|^2 \cdot \phi(2\theta_i - 2\theta_k) \cdot P_K \cdot A + y_{bi} \quad (2.4)$$

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

Com relação à análise quantitativa de fases, cada material cristalino produz um difratograma característico e as intensidades dos picos de cada fase são proporcionais à massa da fase presente na amostra. Além disto, o fator de escala é proporcional à intensidade do difratograma de cada fase, significando que as quantidades relativas de massa das fases que constituem a amostra podem ser obtidas dos fatores de escala resultantes do refinamento estrutural pelo método de Rietveld. Para fases cristalinas, a fração em massa (*weight fraction*) de cada fase (Wp) pode ser determinada através da equação:

$$Wp = \frac{S_p \cdot (ZMV)_p}{\sum_i^N (ZMV)_p} \quad (2.5)$$

onde, p é o valor de i para uma fase particular entre as n fases presentes, e S é o fator de escala, Z o número de fórmula unitária por cela unitária, M a massa da fórmula unitária e V o volume de cela unitária.

A qualidade de um refinamento é medida quando ao seu final, podemos ver os parâmetros de ajustes que não variam mais e a função minimização, onde estes atingiram um valor mínimo. A convergência deve ser acompanhada através de alguns índices que são calculados ao final de cada ciclo de refinamento, e que fornecem um subsídio ao usuário para tomar decisões sobre dar prosseguimento, parar ou finalizar o refinamento (SANTOS, 2002). A avaliação do ajuste ou refinamento do difratograma é dada pela expressão:

$$R_{WP} = \sqrt{\frac{\sum w_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum w_i (y_i y_{ci})^2}} \quad (2.6)$$

onde R_{WP} é o “índice R” ponderado. Matematicamente, este é o índice que melhor reflete o progresso do refinamento, por ter no numerador o resíduo que é minimizado (GOBBO, 2003). A convergência do refinamento é verificada pela análise deste índice e um refinamento bem sucedido se expressa quando da observação de que R_{WP} está diminuindo ao final de cada ciclo do ajuste.

O índice de qualidade do refinamento é dado pela expressão:

$$S = \frac{R_{WP}}{R_{exp}} = \sqrt{\frac{\sum w_i (y_i - y_{ci})^2}{n - p}} \quad (2.7)$$

onde S é chamado “*goodness of fit*”, R_{exp} é o valor estatisticamente esperado para o R_{WP} , n é o número de pontos considerados, ou seja, o número de pontos sendo utilizados no refinamento, e p é o número de parâmetros refinados. Valores de $S < 1$ indicam ajuste inadequado da radiação de fundo, tempo insuficiente de contagem ou utilização de maior número de parâmetros do que o necessário. Já valores do $S > 1,5$ indicam inadequação do modelo ou a existência de mínimo local. O parâmetro S deve estar próximo de 1.0 ao término do refinamento, significando que nada mais pode ser melhorado, pois o R_{WP} já atingiu o limite que se pode esperar para aqueles dados de difração medidos (RIETVELD, 1969, p. 65-71). O R_{exp} é dado por:

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{n - p}{\sum w_i y_i^2}} \quad (2.8)$$

Os indicadores numéricos confirmam a qualidade do refinamento, mas nem sempre permitem identificar certos problemas. Durante o refinamento, é essencial que sejam

observadas as diferenças entre os padrões calculados e observados, buscando detectar problemas de ajustes de linha de base e também irregularidades da função perfil de pico. As diferenças observadas nos difratogramas também são importantes para a verificação de fases que porventura não tenham sido incluídas no refinamento (GOBBO, 2003).

2.3 Propriedades Dielétricas

Derivada do prefixo grego *dia*, a palavra dielétrica significa “através de”, porém, dielétrico se refere ao material que permite a passagem do campo elétrico ou fluxo elétrico, não sendo as partículas inclusas neste processo. Isto implica que o dielétrico não permite a passagem de nenhuma partícula, incluindo o elétron e desta forma, não há a condução de corrente elétrica. Porém, todo material dielétrico real é imperfeito, e assim, permite em certo nível a passagem de partículas (KAO, 2004).

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

Por volta de 600 a.C os fenômenos dielétricos, assim como outros fenômenos naturais, foram descobertos, quando os filósofos gregos descobriram o âmbar. Esses fenômenos receberam pouca atenção até meados do século XVIII, embora o condensador de Leyden jar, o qual poderia armazenar cargas, tenha sido descoberto em 1745 pelo físico alemão Van Musschenbrack da Universidade de Leyden (SKILLING, 1948). Em 1837 Faraday, na Inglaterra, foi o primeiro a declarar que a capacitância de um condensador era dependente do material dentro do condensador (FARADAY, 1838). Ele chamou a razão da capacitância do condensador totalmente preenchido com material dielétrico e a capacitância do mesmo condensador vazio, de capacitância indutiva específica, a qual é hoje denominada permissividade.

Depois das descobertas da lei de força entre cargas de Coulomb, da lei de condutividade elétrica de Ohm, da lei de indução magnética e elétrica de Faraday e Ampère, e da lei de Gauss, Maxwell em 1873, reúne todas as descobertas destes autores e as consolida compactando-as todas e reescrevendo-as na forma da teoria eletromagnética de suas quatro

equações, chamadas de equações de Maxwell, as quais governam os fenômenos eletromagnéticos (MAXWELL, 1954).

As quatro equações de Maxwell na forma diferencial são:

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \text{ (Lei de Ampère)} \quad (2.9)$$

$$\nabla \times \mathbf{F} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \text{ (Lei de Faraday)} \quad (2.10)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \text{ (Lei de Gauss para o magnetismo)} \quad (2.11)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho \text{ (Lei de Gauss)} \quad (2.12)$$

em que \mathbf{F} , \mathbf{D} , \mathbf{H} e \mathbf{B} são os vetores campo elétrico, densidade de fluxo elétrico ou deslocamento elétrico, campo magnético, densidade de fluxo magnético ou indução magnética, respectivamente. \mathbf{J} é o vetor denominado densidade de corrente elétrica, e ρ a densidade de carga livre.

Assim, as equações de Maxwell descrevem o comportamento dos campos eletromagnéticos, e suas interações com os materiais resultando em todos os fenômenos eletromagnéticos. A relação de \mathbf{B} com o \mathbf{H} , \mathbf{D} com \mathbf{F} , e \mathbf{J} com \mathbf{F} , são dados por:

$$\mathbf{B} = \mu \mathbf{H} \quad (2.13)$$

$$\mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{F} \quad (2.14)$$

$$\mathbf{J} = \sigma \mathbf{F} \quad (2.15)$$

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

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0} \quad (2.16)$$

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \quad (2.17)$$

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

2.3.1 Capacitores

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

A quantidade de energia que pode ser armazenada para certo volume do capacitor é chamada de capacitância. No caso de um capacitor de placas paralelas de área A e distância entre placas h (desprezando-se efeitos de borda), sabe-se que:

$$C = \varepsilon_r \varepsilon_o \frac{A}{h} \quad (2.18)$$

o que implica que

$$\frac{C}{V} = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_o}{h^2} \quad (2.19)$$

onde C é a capacitância e V o volume do capacitor.

A eficiência volumétrica C/V é diretamente proporcional à permissividade relativa e inversamente proporcional ao quadrado da espessura do dielétrico. Este parâmetro é útil quando lidamos com capacitores cerâmicos multicamadas.

A resistência DC de um capacitor tem um valor finito dado por:

$$R_L = \rho \frac{h}{A} \quad (2.20)$$

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

$$Q(t) = Q_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (2.21)$$

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

$$R_L C = \frac{h}{A} \rho \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 A}{h} = \varepsilon_r \varepsilon_0 \rho \quad (2.22)$$

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

Em circuitos AC, o comportamento de carga pode ser convenientemente analisado usando quantidades complexas. A carga instantânea em um capacitor sem perdas e no vácuo, C_0 , é $Q = UC_0$, e a corrente elétrica I será:

$$I = \dot{Q} = \dot{U}C_0 = j\omega C_0 U \quad (2.23)$$

em que $j = \sqrt{-1}$. Se o capacitor é preenchido com um dielétrico, temos então a permissividade relativa complexa dada por:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' \quad (2.24)$$

Utilizando a equação 2.9 temos:

$$\varepsilon^* = (\varepsilon_r' - j\varepsilon_r'')\varepsilon_0 \quad (2.25)$$

Ou ainda:

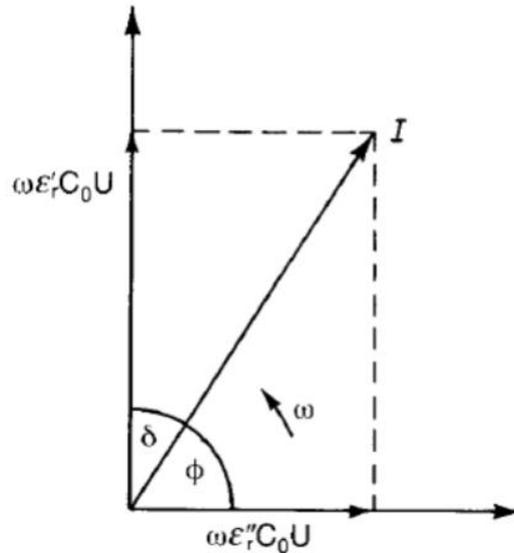
$$\varepsilon_r^* = \varepsilon_r' - j\varepsilon_r'' \quad (2.26)$$

em que ε_r' é a parte real da permissividade, também chamada de constante dielétrica, e ε_r'' é a parte imaginária, conhecida como fator de perdas dielétricas devido à polarização e ao movimento dos dipolos elétricos. O processo de reordenamento dos dipolos elétricos do material dielétrico, promove dissipação de parte da energia do campo elétrico aplicado, o que nos leva ao conceito de perda dielétrica. Segue que:

$$I = j\omega\epsilon_r^*C_0U = j\omega\epsilon_r' C_0U + \omega\epsilon_r'' C_0U \quad (2.27)$$

A corrente é composta de duas componentes, uma capacitiva e outra responsável pelas perdas, conforme indicado na Figura 8.

Figura 8- Componentes da corrente I.



Fonte: (KAO, 2004)

Pela Figura 8, calculamos a tangente de δ , obtendo:

$$\epsilon_r''/\epsilon_r' = \tan \delta \quad (2.28)$$

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

2.4 Relaxação Dielétrica

Ao se aplicar um campo elétrico alternado em materiais cerâmicos, uma dispersão dos íons ao longo do material e uma redistribuição da carga espacial difusa acontecem no material. Esse processo leva um tempo considerável para a nova distribuição de carga estabelecer-se após a aplicação do campo. Esse tempo é chamado de tempo de relaxação.

Em um dielétrico, a polarização não ocorre de forma imediata com a aplicação de um campo elétrico devido à inércia das cargas elétricas do material. Vários são os processos de polarização que levam à dispersão dielétrica com a concomitante dissipação de energia (KAO, 2004), podendo-se citar:

- a) Polarização eletrônica que também pode ser chamada polarização óptica: acontece sob a ação de um campo elétrico e sem dissipação de energia, promovendo deformação ou translação da distribuição, originalmente simétrica, das nuvens de elétrons de átomos ou moléculas. A polarização eletrônica diminui com o aumento da temperatura, devido à dilatação do dielétrico e conseqüentemente a diminuição do número de partículas por unidade de volume;
- b) Polarização atômica/iônica: ocorre quando o campo elétrico aplicado promove o deslocamento relativo dos átomos ou íons de uma molécula poliatômica, em relação a outros átomos ou íons da molécula. Pode também ser chamada de polarização vibracional, pois consiste em uma distorção dos modos normais de vibração da rede cristalina. A polarização atômica ou iônica é intensificada com o aumento da temperatura, uma vez que se debilitam as forças elásticas interiônicas quando aumentam as distâncias entre os íons quando o corpo se dilata;
- c) Polarização dipolar: a ocorrência deste tipo de polarização acontece somente em materiais cujas moléculas ou partículas possuem um momento de dipolo permanente. O campo elétrico aplicado promove a reorientação dos dipolos ao longo da direção do campo. Sob influência da temperatura, difere da eletrônica e da iônica com relação ao movimento térmico das partículas. As moléculas dipolares, que se encontram em movimento térmico caótico, se orientam parcialmente pela ação do campo, o qual é a causa da polarização. A polarização dipolar é possível se as forças moleculares não impedirem os dipolos de se orientarem de acordo com o campo. Porém, com o aumento da temperatura as forças moleculares enfraquecem e diminui a viscosidade da substância, de forma que se intensifica a polarização dipolar. No entanto, ao mesmo tempo aumenta a energia dos movimentos térmicos das moléculas, o que faz diminuir a influência orientadora do campo. De acordo com isto, a polarização dipolar aumenta, a princípio, com o aumento da temperatura, enquanto que o enfraquecimento das forças moleculares influencia mais que a intensificação do movimento térmico caótico. Depois, quando este último se intensifica, a polarização dipolar cai à medida que aumenta a temperatura;

- d) Polarização espontânea: ocorre em materiais cuja estrutura cristalina exibe ordenamento elétrico. Isto implica que tal polarização ocorre somente em monocristais, ou em cristalitos de um material policristalino, com uma estrutura não-centrossimétrica, pois somente em uma estrutura não-centrossimétrica, o centróide das cargas negativas não coincide com o das cargas positivas. Em materiais ferroelétricos, a polarização elétrica espontânea ocorre devido a uma transição de fase em uma temperatura crítica chamada temperatura de Curie, T_c , sem a ajuda de campo elétrico externo. Nesta temperatura crítica o cristal sofre uma transição de fase, normalmente a partir de uma estrutura cúbica não-polar para uma estrutura polar. Quanto à sua dependência com a temperatura, tem comportamento semelhante à polarização dipolar;
- e) Polarização de carga espacial e interfacial: estas polarizações ocorrem principalmente em materiais amorfos ou em policristalinos sólidos. Portadores de carga, que podem ser injetados no material a partir dos contatos elétricos, podem ficar presos na estrutura sólida do material (uma barreira de potencial, possivelmente um contorno de grão) ou nas interfaces, ficando impossibilitados de alguma movimentação ou de libertar-se (MOULSON; HERBERT, 2003). Neste caso, as chamadas “cargas espaciais” são formadas, a distribuição de campo fica distorcida e, portanto, a permissividade elétrica do material será alterada.

O movimento das cargas em um dielétrico é retardado devido às frequentes colisões com as vibrações da rede cristalina (fônons) e outras imperfeições do material, entre $x = 0$ a $x = d$. O tempo de duração destas colisões é chamado de τ (tempo de relaxação ou tempo livre médio). τ será reduzido de um fator $\varepsilon_r = \varepsilon / \varepsilon_0$ (KAO, 2004). A aplicação de um campo elétrico alternado provoca distribuição dos portadores de carga por diferentes distâncias atômicas, superando as barreiras de energia menores ao longo da rota (MOULSON; HERBERT, 2003).

Existem vários modelos e equações empíricas para estudar a relaxação dielétrica de materiais. O modelo de Debye (DEBYE, 1929) é o mais simples e descreve um material com um único tempo de relaxação dipolar. A partir da equação de Debye os pesquisadores Cole-Cole (COLE; COLE 1941), Cole-Davidson (DAVIDSON; COLE, 1951) e Havriliak-Negami (HAVRILIAK; NEGAMI, 1967) propuseram equações empíricas para descrever curvas experimentais de características particulares.

2.4.1 Modelo de Debye

Em 1929, assumindo que as moléculas dipolares possuíam a forma esférica e se encontravam num solvente não polar, Debye propôs o primeiro modelo de relaxação dielétrica. Na proposição, as esferas eram sujeitas ao atrito devido a forças viscosas entre a superfície das esferas e o solvente. Debye assumiu também que a concentração de esferas na solução é pequena para garantir que não haja interação entre as mesmas. A permissividade dielétrica ε^* obtida pelo modelo de Debye é dada por:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} \quad (2.29)$$

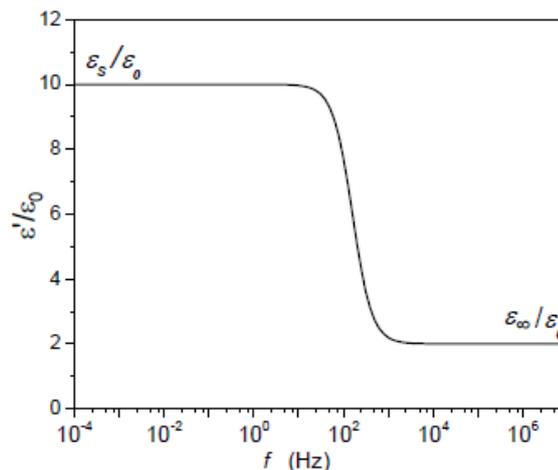
onde τ é o tempo de relaxação, ε_s e ε_∞ são respectivamente a permissividade dielétrica estática onde $\omega \rightarrow 0$ e para alta frequência $\omega \rightarrow \infty$. A parte real e imaginária da permissividade dielétrica em função da frequência angular é

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty}{1 + (\omega\tau)^2}, \quad (2.30)$$

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2}. \quad (2.31)$$

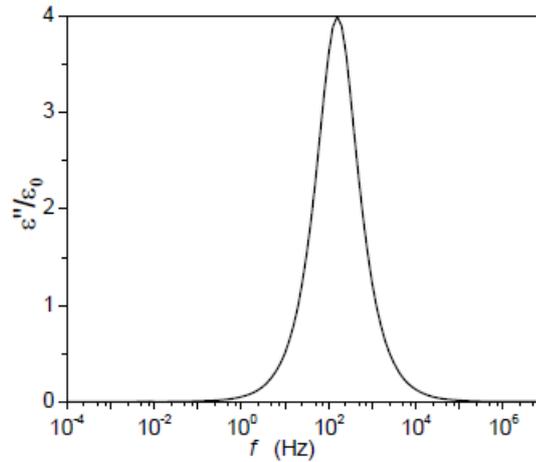
As figuras 9 e 10 mostram as curvas da permissividade real e imaginária em função da frequência associada ao modelo de Debye.

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



Fonte: (TERUYA, 2008).

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



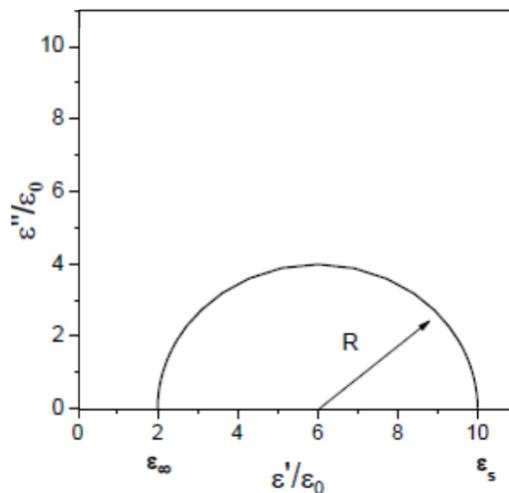
Fonte: (TERUYA, 2008).

A permissividade real decresce do valor estático ϵ_s , até o valor de alta frequência, ϵ_∞ , e a curva da permissividade imaginária apresenta um pico de formato simétrico em relação à posição do seu máximo, denominado de pico de relaxação dielétrica, e a sua posição é determinada pela relação $\omega\tau=1$. Eliminando-se ω das equações da permissividade real e imaginária (equações 3.30 e 3.31) encontra-se que:

$$\left(\epsilon' - \left(\frac{\epsilon_s + \epsilon_\infty}{2} \right) \right)^2 + (\epsilon'')^2 = \left(\frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2} \right)^2 \quad (2.32)$$

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

Figura 11- Semicírculo em ϵ'' versus ϵ' onde $\epsilon_\infty/\epsilon_0 = 2$, $\epsilon_s/\epsilon_0 = 10$ e $\tau = 10^{-3}$ s associado ao modelo Debye.



Fonte: (TERUYA, 2008).

2.4.2 Modelos Não Debye

O modelo Debye se trata de um modelo ideal, porém os dielétricos reais não têm o comportamento descrito por Debye, ou seja, com um único tipo de relaxação. A corrente elétrica ao invés de decair exponencialmente com o tempo tem comportamentos de funções do tipo t^n ou $\exp\left(-1/\tau\right)^\beta$, etc. As curvas de ϵ'' versus f não apresentam curvas com pico simétrico, assim como também no gráfico de ϵ' versus ϵ'' , as curvas também não são semicírculos simétricos.

Já citados anteriormente, Cole-Cole, Cole-Davidson e Havriliak-Negami têm os modelos mais usados atualmente. O modelo mais simples que se pode imaginar é o processo de relaxação que é determinado por diferentes constantes de relaxação. A solução do problema seria então a soma dos resultados de cada tempo de relaxação. Por exemplo, um dielétrico com duas fases apresentaria no diagrama complexo dois semicírculos.

Esses modelos são, em sua maioria, empíricos e procuram, através de funções matemáticas, descrever o comportamento do dielétrico. As funções, em geral, são introduzidas como uma modificação no denominador $1 + j\omega\tau$ da expressão da constante dielétrica complexa obtida por Debye.

2.4.2.1 Equação de Cole-Cole

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

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (2.33)$$

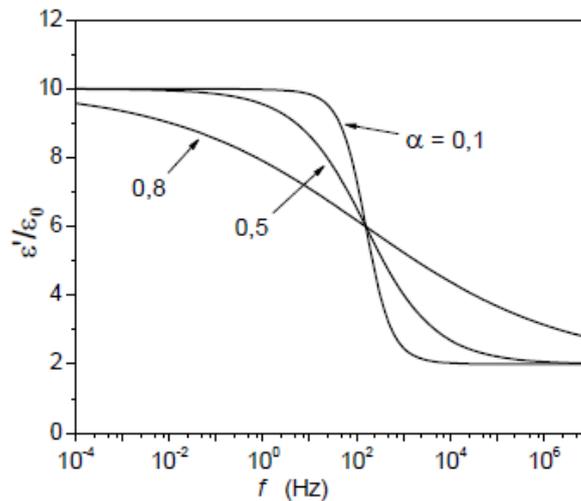
e a parte real e imaginária da permissividade dielétrica é escrita respectivamente, como:

$$\epsilon' = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty) \left(1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \operatorname{sen}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) \right)}{\left(1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \operatorname{sen}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) \right)^2 + \left((\omega\tau)^{1-\alpha} \operatorname{cos}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) \right)^2} \quad (2.34)$$

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)(\omega\tau)^{1-\alpha} \cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)}{\left(1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \sin\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)\right)^2 + \left((\omega\tau)^{1-\alpha} \cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)\right)^2}. \quad (2.35)$$

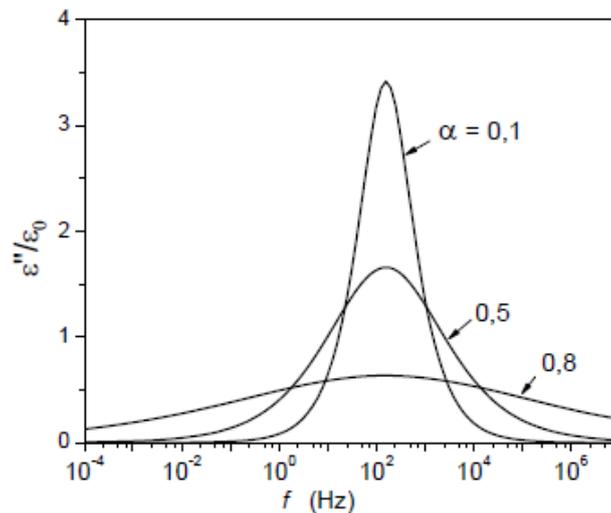
Nas figuras 12 e 13, são mostradas, respectivamente, as curvas de permissividade real e permissividade imaginária em função da frequência. As diferenças entre as curvas de Cole-Cole e de Debye são que o pico da curva de ε'' versus a frequência se alarga quando α aumenta e a curva de ε' real decresce mais suavemente com a frequência.

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



Fonte: (TERUYA, 2008).

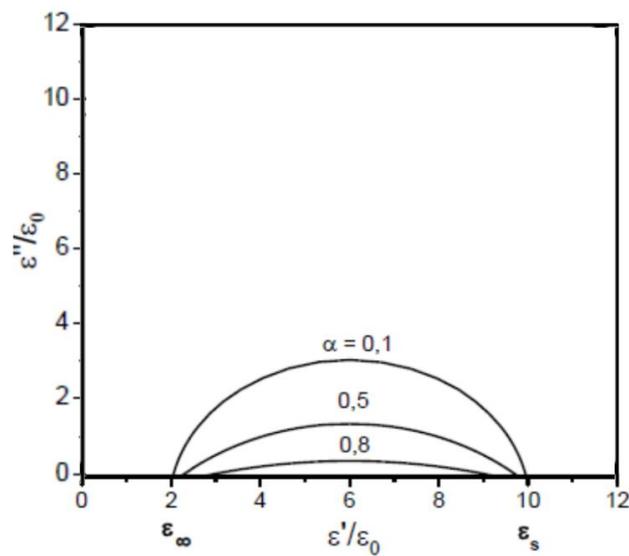
Figura 13- Permissividade imaginária em função da frequência associada ao modelo Cole-Cole.



Fonte: (TERUYA, 2008).

Na Figura 14 é mostrado um arco de círculo para ε'' versus ε' mas o centro do círculo está localizado em $\varepsilon'' = -\left(\frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2}\right) \operatorname{tg}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)$ e $\varepsilon' = \frac{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty}{2}$, e o raio é igual a $R = \left(\frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2}\right) \sec\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)$.

Figura 14- Semicírculo de ε'' versus ε' em que $\varepsilon_\infty / \varepsilon_0 = 2$, $\varepsilon_s / \varepsilon_0 = 10$ e $\tau = 10^{-3}$ s associado ao modelo Cole-Cole.



Fonte: (TERUYA, 2008).

2.4.2.2 Equação de Cole-Davidson

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

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (j\omega\tau)^\beta} \quad (2.36)$$

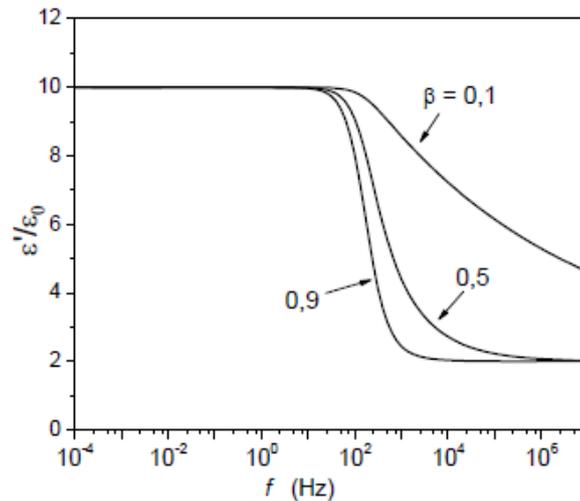
e as partes real e imaginária da permissividade elétrica são respectivamente:

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \cos^\beta \varphi \cos \varphi \beta, \quad (2.37)$$

$$\varepsilon'' = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \cos^\beta \varphi \operatorname{sen} \varphi \beta. \quad (2.38)$$

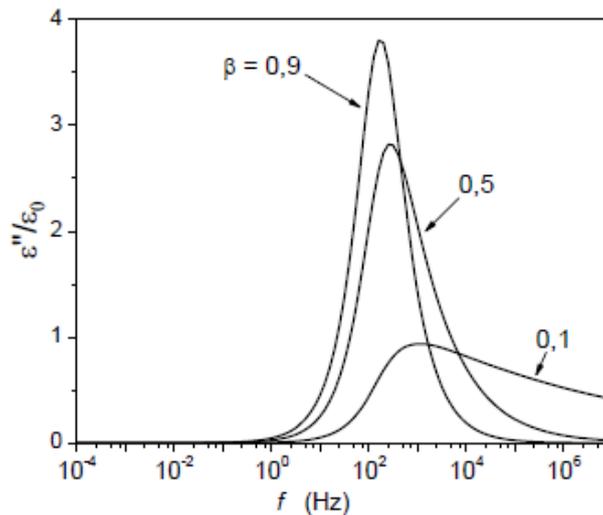
As Figuras 15 e 16 mostram que as curvas da permissividade real e imaginária são distintas das obtidas com os modelos anteriores.

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



Fonte: (TERUYA, 2008).

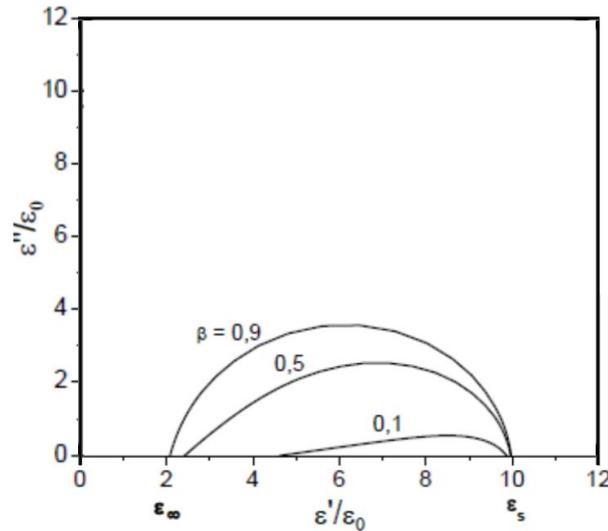
Figura 16- Permissividade imaginária em função da frequência associada ao modelo Cole-Davidson.



Fonte: (TERUYA, 2008).

A curva de ε'' versus a frequência tem um pico assimétrico em relação ao seu máximo e saliente-se que o pico decresce mais suavemente no seu lado à direita. Além disto, como é mostrado na Figura 17 é ε'' versus ε' uma curva que não tem mais o formato de um arco de um semicírculo.

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



Fonte: (TERUYA, 2008).

2.4.2.3 Equação empírica de Havriliak-Negami

A equação empírica de Havriliak-Negami é mais geral e englobou as equações Cole-Cole e Cole-Davidson. A equação de Havriliak-Negami é escrita como:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{\left[1 + (j\omega\tau)^{(1-\alpha)}\right]^\beta} \quad (2.39)$$

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

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

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{M^\beta} \cos(\beta\phi) \quad (2.40)$$

$$\varepsilon'' = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{M^\beta} \text{sen}(\beta\phi) \quad (2.41)$$

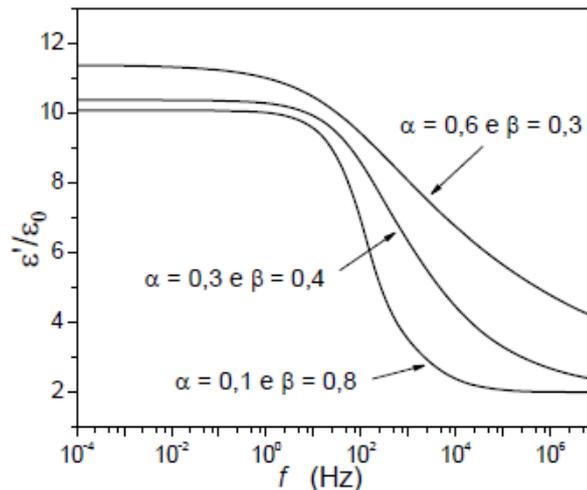
em que o ângulo ϕ e M são:

$$\phi = \arctan \frac{(\omega \tau)^{(1-\alpha)} \cos(\pi\alpha/2)}{1 + (\omega \tau)^{(1-\alpha)} \operatorname{sen}(\pi\alpha/2)} \quad (2.42)$$

$$M = \left[\left(\left(1 + (\omega \tau)^{(1-\alpha)} \right) \cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) \right)^2 + \left((\omega \tau)^{(1-\alpha)} \operatorname{sen}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) \right)^2 \right]^{1/2} \quad (2.43)$$

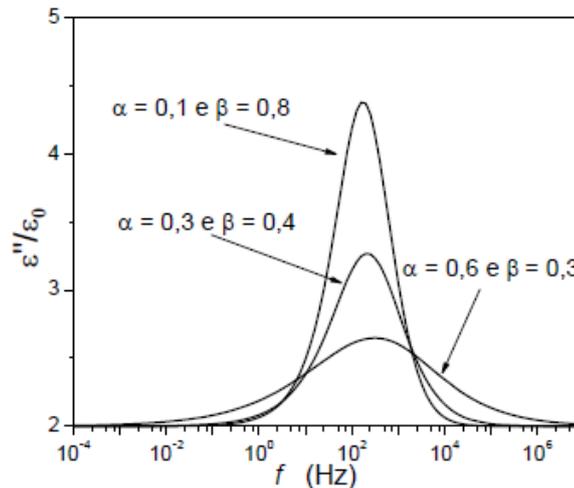
As figuras 18 e 19 mostram respectivamente as curvas da permissividade real e imaginária em função da frequência.

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



Fonte: (TERUYA, 2008).

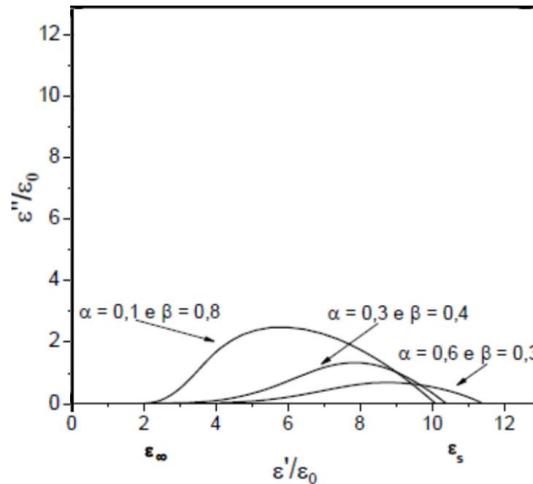
Figura 19- Permissividade imaginária em função da frequência associada ao modelo Havriliak-Negami.



Fonte: (TERUYA, 2008).

Na Figura 20, as curvas de ε'' versus ε' apresentam formatos que dependem dos valores dos expoentes α e β .

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



Fonte: (TERUYA, 2008).

As funções de Havriliak-Negami e os seus casos particulares (Cole-Cole e Cole-Davidson) são frequentemente utilizadas na interpretação de resultados experimentais de medidas dielétricas.

2.5 Espectroscopia de Impedância

Ferramenta de extrema importância na pesquisa e no desenvolvimento de materiais, a Espectroscopia de Impedância envolve medidas elétricas relativamente simples, cujos resultados podem ser frequentemente relacionados com variáveis físicas complexas, tais como: transporte de massa, taxas de reações químicas, propriedades dielétricas e efeitos de polarização, defeitos, microestrutura e influências composicionais na condutividade de sólidos. Esta correspondência é possível devido à utilização de medidas da condutividade total em corrente alternada (*ac*) em uma faixa de frequência que pode se estender de milihertz até gigahertz. Como resultado, é possível separar as propriedades elétricas e dielétricas específicas do material e dos defeitos microestruturais, e também obter informações adicionais sobre os mecanismos de condução e de polarização dielétrica que apenas as medidas de condutividade em corrente contínua (*dc*) não seriam capazes de fornecer. Medidas *dc* fornecem apenas o valor da condutividade total, não permitindo informações sobre as diferentes contribuições e mecanismos de relaxação que podem existir em um material. Para

materiais policristalinos ou cerâmicos, por exemplo, podem ser observadas contribuições intragranular e intergranular; para materiais vítreos, pode existir a contribuição de uma segunda fase precipitada; ou também, efeitos de eletrodo podem ser evidenciados. Finalmente, tem-se que a condutividade total é dependente das características da amostra, tais como: composição química, pureza, homogeneidade microestrutural, distribuição e volume de poros e defeitos, tamanho de grãos etc. (MARTINEZ, 2006).

Para avaliar a resposta dielétrica de um material submetido a tensões ou correntes alternadas, utilizando o método da espectroscopia de impedância, são medidas a amplitude e o deslocamento de fase, ou seja, as componentes real e imaginária da impedância, utilizando-se circuitos analógicos, ou através da análise por transformada rápida de Fourier (BARSOUKOV; MACDONALD, 2005). Podem ocorrer fenômenos de relaxação dielétrica e por isso esta resposta não é imediata. É possível associar os efeitos de relaxação dielétrica identificados com processos em escala atômica e microestrutural (KAO, 2004).

A técnica de espectroscopia de impedância caracteriza processos elétricos em materiais, circuitos, dispositivos eletrônicos, processos eletroquímicos, entre outros (BARTNIKAS, 1987; DORF; SVOBODA, 2003; CHATTERJEE; KUO; LU, 2008; PINGREE, 2007; BRETT; BRETT 1993). Ressalta-se que a medida de impedância elétrica é não destrutiva e possui uma precisão adequada para o estudo de materiais e dispositivos (BARSOUKOV; MACDONALD, 2005).

2.5.1 Grandezas Analisadas nas Medidas de Espectroscopia de Impedância

A tensão e a corrente elétricas alternadas são escritas como grandezas complexas:

$$V^*(t) = V_0 e^{j\omega t} \quad \text{e} \quad I^*(t) = I_0 e^{j(\omega t - \phi)} \quad (2.44)$$

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

$$Z^* = Z' + jZ'' = \frac{V^*(t)}{I^*(t)} \quad (2.45)$$

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

$$\phi = \tan^{-1}\left(\frac{Z''}{Z'}\right) \quad (2.46)$$

Sob uma tensão alternada, as amostras dielétricas descrevem seus resultados através da permissividade elétrica complexa. Os valores das partes real, ε' , e imaginária, ε'' , da permissividade elétrica são obtidos a partir da capacitância elétrica complexa da amostra, definida como:

$$C^* = C' - jC'' \quad (2.47)$$

Temos que a corrente elétrica através de um capacitor é $I^* = C^* \frac{dV^*}{dt}$ e as equações 2.45, 2.46 e 2.47, as partes real e imaginária da capacitância elétrica complexa, em termos da impedância, são escritas como:

$$C' = \frac{1}{\omega} \left(\frac{-Z''}{(Z')^2 + (Z'')^2} \right) \quad (2.48)$$

$$C'' = \frac{1}{\omega} \left(\frac{Z'}{(Z')^2 + (Z'')^2} \right) \quad (2.49)$$

A partir destas relações, é possível calcular os valores das partes real e imaginária da capacitância complexa e posteriormente os valores das permissividades real e imaginária. Por exemplo, se for usado um capacitor de placas paralelas de área A e a separação entre os eletrodos, d , tem-se:

$$\varepsilon' = \frac{d}{A} C' \text{ e } \varepsilon'' = \frac{d}{A} C'' \quad (2.50)$$

No estudo de dielétricos se utilizam as curvas da permissividade elétrica real, ε' , e a imaginária, ε'' , em função da frequência. Entretanto, muitas vezes as curvas experimentais são representadas através das curvas de ε' e a tangente do ângulo de perda é determinada por:

$$\tan \delta_e = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (2.51)$$

esta grandeza fornece a energia dissipada na amostra em cada ciclo da tensão elétrica.

Para estudar a dependência dos processos de relaxação do material com a temperatura e com a frequência, às vezes é conveniente expressar os resultados em termos do módulo elétrico M^* , particularmente quando há dispersão na parte imaginária da constante dielétrica, pois neste caso, haverá surgimento de pico na parte imaginária do módulo. O

modulo elétrico é definido da seguinte forma(MACEDO; MOYNIHAN; BOSE, 1972):

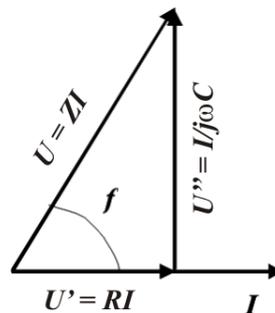
$$M^* = \frac{1}{\varepsilon^*} = \frac{1}{\varepsilon' - j\varepsilon''} = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} + j \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} = M' + jM'' \quad (2.52)$$

2.5.2 Circuitos Equivalentes

A maneira usual de análise de dados experimentais obtidos através de espectroscopia de impedância é fazendo aproximações à impedância de um circuito elétrico equivalente, constituído de resistores, capacitores e em alguns casos, indutores ideais. A analogia entre os sinais de impedância de sistemas materiais e componentes eletrônicos ideais torna essa técnica bastante versátil, pois é possível construir circuitos equivalentes, os quais facilitam o entendimento dos processos de condução e polarização ocorridos durante a aplicação do campo(MARTINEZ, 2006).

A impedância é tida como uma quantidade complexa e indica que existe uma defasagem entre a voltagem e a corrente. Fisicamente, é possível compreender melhor em termos de uma corrente de referência fixa, dividindo uma voltagem através de um sistema, que pode ser representado por uma componente U' em fase com I e outra componente U'' perpendicular a I , como mostra a Figura 21:

Figura 21- Diagrama de fasores de uma voltagem U , defasada da corrente I por um ângulo φ .



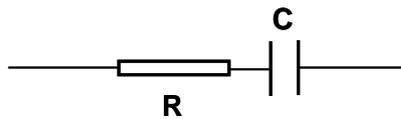
Fonte: Próprio autor.

Ilustrado na Figura 22, o circuito equivalente R-C em série é representado pelo diagrama de fasores apresentado na Figura 21, onde uma mesma corrente percorre os dois elementos de circuito, para o qual podemos escrever:

$$U(\omega) = (R_0 + 1/j\omega C_0)I(\omega) = Z(\omega)I(\omega) \quad (2.53)$$

os elementos dos circuito são considerados ideais ou independentes da frequência. No caso de C_0 , isso significa que não existe nenhuma perda dielétrica associada a ele, uma vez que qualquer perda que possa estar presente em um capacitor real será representada pela resistência R .

Figura 22- Associação em série de um resistor R com um capacitor ideal C .



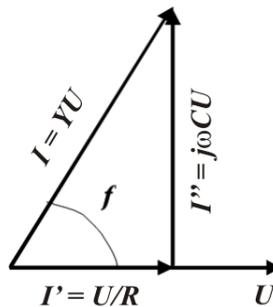
Fonte: Próprio autor.

Na admitância, tem-se o inverso da impedância:

$$Y(\omega) = 1/Z(\omega) = I(\omega)/U(\omega) \quad (2.54)$$

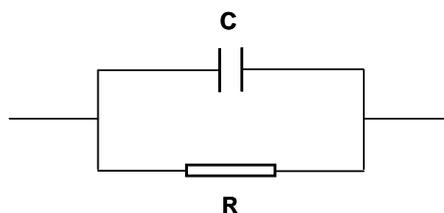
a qual pode ser compreendida em termos de uma voltagem de referência fixa que divide uma corrente através de um sistema representado na Figura 23, correspondente a um circuito R-C paralelo, como mostra a Figura 24.

Figura 23- Diagrama de fasores de uma corrente I , defasada da voltagem U por um ângulo ϕ .



Fonte: Próprio autor.

Figura 24- Associação em paralelo de um capacitor ideal C , independente da frequência, com um resistor R .



Fonte: Próprio autor.

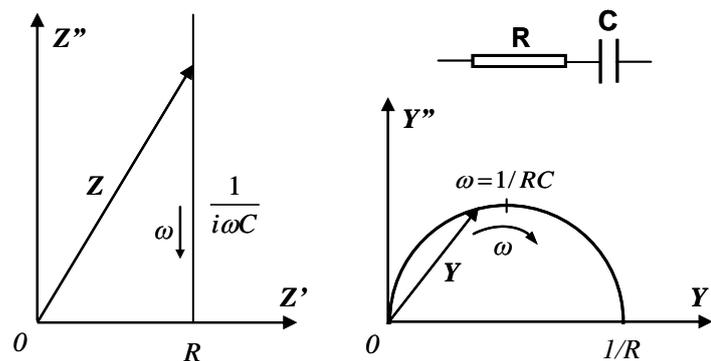
A corrente desse sistema pode ser escrita como:

$$I(\omega) = (1/R_0 + j\omega C_0)U(\omega) \quad (2.55)$$

Na visualização da Figura 21, fica evidente que a representação através da impedância é o modo natural de descrever situações onde duas regiões fisicamente diferentes estão em série uma com a outra, de modo que a mesma corrente de referência causa duas voltagens separadas em regiões diferentes, enquanto, na Figura 23, evidencia-se a representação através da admitância, que é utilizada para a descrição de dois mecanismos em paralelo, de modo que a mesma voltagem divide duas componentes de corrente através do sistema. Um exemplo típico da primeira situação é um sistema onde uma região de barreira está presente, adjacente a um *bulk* de material condutor ou semicondutor, a barreira está empobrecida de portadores de carga e aparece como uma capacitância, enquanto o *bulk* aparece como uma resistência em série. A segunda situação, associação em paralelo, é encontrada quando um mecanismo de condução DC finito existe em paralelo com a polarização dielétrica, que está inevitavelmente presente em todos os materiais.

Tomando a admitância $Y(\omega)$ como o inverso da impedância $Z(\omega)$, a transformação de uma em outra pode ser feita tanto de modo analítico ou graficamente, seguindo as regras de inversão no plano complexo (JONSCHER, 1983). A equação 2.53 é representada como uma linha cheia no diagrama complexo de Z e sua inversão é visualizada como um semicírculo de diâmetro $1/R$ no plano complexo de Y , como mostra a Figura 25.

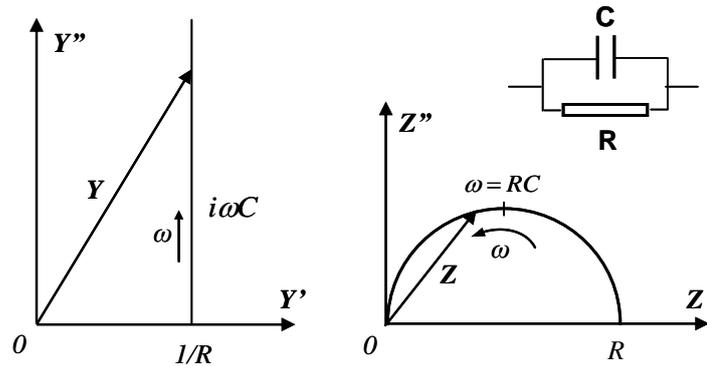
Figura 25- Diagrama de impedância para um circuito R-C série e sua correspondente inversão no plano complexo da admitância. Setas indicam a direção da frequência.



Fonte: Próprio autor.

De forma semelhantemente, a associação em paralelo representada pela equação 2.55, corresponde a uma linha cheia no plano complexo de Y e sua inversão, corresponde a um semicírculo no plano complexo de Z , como mostra a Figura 26.

Figura 26- Diagrama de admitância para um circuito R-C paralelo e sua correspondente inversão no plano complexo da impedância. Setas indicam a direção da frequência.



Fonte: Próprio autor.

As correspondentes expressões analíticas são dadas por:

$$Y = j\omega C_0(1 - j\omega\tau / 1 + (\omega\tau)^2)(\text{circuito R-C série}) \quad (2.56)$$

$$Z = R_0(1 - j\omega\tau / 1 + (\omega\tau)^2)(\text{circuito R-C paralelo}) \quad (2.57)$$

onde, $\tau = R_0 C_0$.

Outras combinações de elementos de circuitos podem ser utilizadas para a representação de outros padrões de resultados. Um caso de particular interesse e que representa bem o comportamento de muitos materiais dielétricos é o de dois circuitos R-C paralelo em série. A representação com dois circuitos em série pode ser utilizada para estudar materiais onde há uma possível existência de duas diferentes regiões onde, cada uma, é caracterizada por uma condutância DC e uma capacitância.

Podemos escolher as seguintes condições para exemplificar duas regiões:

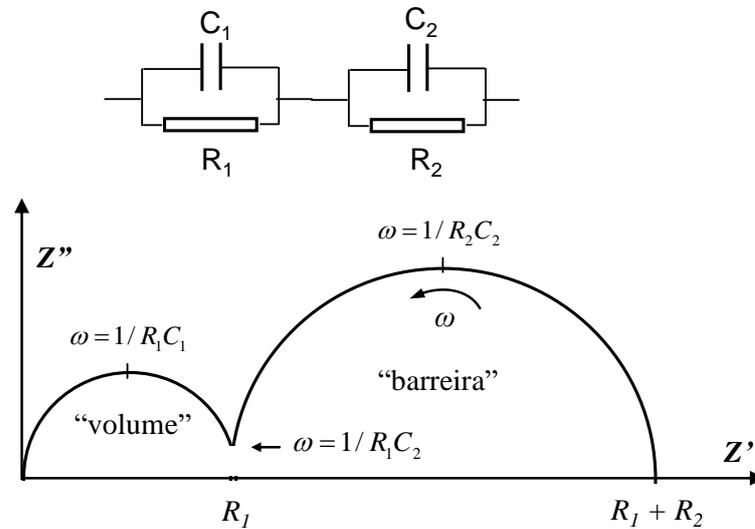
$$C_1 \ll C_2 \text{ e } R_1 \ll R_2 \quad (2.58)$$

O significado físico da escolha desses parâmetros é que a região 1 corresponde ao volume relativamente condutor da amostra e a região 2, representa uma barreira altamente capacitiva e levemente condutora. A impedância pode ser escrita exatamente na forma:

$$Z(\omega) = (R_1/1 + j\omega\tau_1) + (R_2/1 + j\omega\tau_2) \quad (2.59)$$

a qual representa uma soma vetorial de dois semicírculos no plano complexo. No limite representado pelas condições, os dois semicírculos estão bem separados, como está mostrado na Figura 27, com o menor arco correspondendo à resposta do volume presumido e o arco maior, descrevendo a barreira ou, em outras palavras, fronteira de grão e grão, respectivamente.

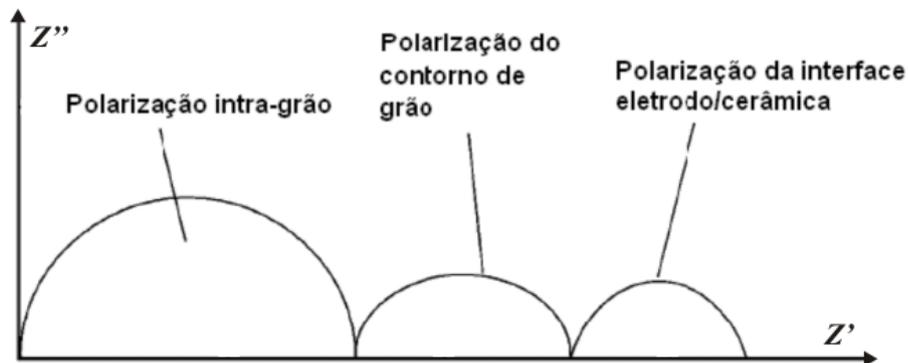
Figura 27- Diagrama de impedância complexa para uma combinação de dois circuitos R-C paralelo em série, mostrado no topo da figura, para o caso em que $1/R_1C_1 \gg 1/R_2C_2$, o qual produz uma clara separação entre os dois semicírculos.



Fonte: Próprio autor.

A Figura 28 representa o padrão com três semicírculos. Nesta figura há a indicação dos tipos respectivos de polarização para cada região do gráfico.

Figura 28- Diagrama de impedância complexa com três semicírculos e seus respectivos tipos de polarização.



Fonte: Próprio autor.

Vale salientar que os circuitos apresentados constituem o que há de mais básico para a representação de mecanismos físicos reais em termos de elementos ideais, e que estes não possuem qualquer dispersão inerente em frequência. É muito comum o uso de circuitos elétricos equivalentes que possam representar o comportamento dielétrico do material na análise dos resultados de espectroscopia de impedância e a escolha de um determinado circuito elétrico é feita de acordo com os dados experimentais obtidos. É importante ressaltar que o circuito elétrico representa um modelo físico, e assim sendo, temos a possibilidade da

existência de vários circuitos elétricos equivalentes que ajustem o mesmo espectro experimental. Portanto, não se deve assumir que um determinado circuito equivalente, que produz um bom ajuste aos dados experimentais, representa o modelo exato da amostra (GRAÇA, 2006). Quanto mais heterogêneo for o material, mais difícil será associar aos dados de espectroscopia de impedância, um modelo físico baseado em circuitos elementares. O ajuste dos dados experimentais a funções teóricas é, normalmente, realizado através de processos computacionais, associados a métodos numéricos. Existem alguns softwares comerciais que permitem a realização destes ajustes. Entre eles, *LEVM*, escrito por R.S. Macdonald (BARSOUKOV; MACDONALD, 2005); *Equivalent circuit*, escrito por B. A. Boukamp (BOUKAMP, 1993); *Curvefit*, escrito por GraphPad Software, Inc. (MOTULSKY; CHRISTOPOULOS, 2003).

2.6 Antenas Ressonadoras Dielétricas (DRA)

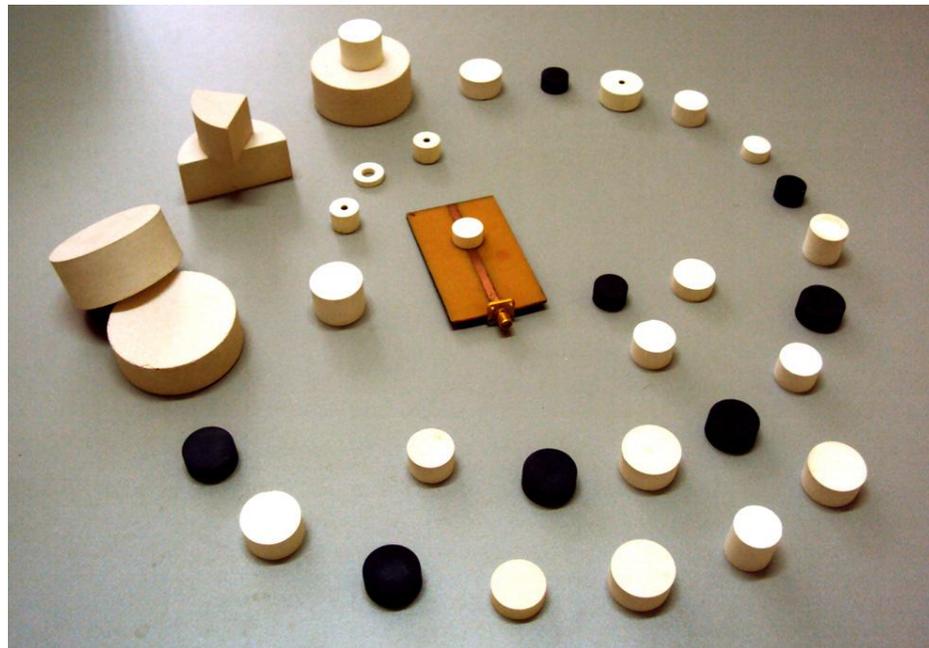
Uma antena é um dispositivo que irradia ou capta ondas eletromagnéticas no espaço, portanto é uma estrutura intermediária entre o espaço livre e uma linha de transmissão. A linha de transmissão pode ter a forma de um cabo coaxial ou um guia de onda (tubo oco), sendo usada para transportar a energia eletromagnética da fonte de transmissão à antena ou da antena ao receptor (BALANIS, 2009). Recentemente, a investigação a respeito de duas classes de antenas tem sido extensivamente reportada na literatura. São elas: *microstrip* (antena de microlinha) e as antenas ressoadoras dielétricas. Estas duas classes de antenas despertam um grande interesse por serem adequadas ao desenvolvimento da moderna telecomunicação sem fio (*wireless*).

Uma das maiores vantagens das antenas ressoadoras dielétricas é o fato de não possuírem perdas por condução elétrica como ocorre nas antenas metálicas tradicionais. As perdas pequenas na prática são referentes a imperfeições nos materiais dielétricos, nos quais as antenas são fabricadas. Com isso, as antenas ressoadoras dielétricas possuem grande eficiência de radiação por haver poucas perdas devido à ausência de metais, tornando possível a utilização em aplicações acima de microondas, próximas de ondas milimétricas, onde as perdas por condução se tornam muito grande (LUCK; LEUNG, 2003).

Um trabalho com o uso de um ressonador dielétrico como antena ressonante foi proposto pelo professor S. A. Long e aceito em 1983 através da publicação do estudo de antenas ressoadoras cilíndricas (LONG; MCALLISTER; SHEN, 1983). Antes desse estudo,

estes dispositivos eram usados somente para armazenamento de energia. Além disto, nesse período, as aplicações para o range de frequências muito altas (100 – 300 GHz), eram impraticáveis já que o uso de antenas metálicas tinha grandes perdas por condução. De acordo com Long *et al.* (1983, p.406), uma nova estrutura, as antenas de cavidade ressonante cilíndrica dielétrica, tinha, aparentemente, a possibilidade de irradiar eficientemente neste range de frequências e isto favoreceu o uso das DRs por possuírem perdas muito pequenas. Logo após o estudo da DRA cilíndrica, estudos posteriores para DRAs retangulares (MCALLISTER; LONG; CONWAY, 1983) e semi-esféricas (MCALLISTER; LONG, 1984) foram realizados pela comunidade científica. Outras formas também acabaram sendo estudadas, incluindo a triangular (ITTIPIBOON *et al.*, 1993), esférica (LEUNG; LUK; YUNG, 1994) e anel-cilíndrico (MONGIA *et al.*, 1993; LEUNG *et al.*, 1997). Na Figura 29, são apresentadas exemplos de geometrias de DRAs que, independente da sua forma, irradiam conforme os dipolos magnéticos quando operam no seu modo fundamental, e quando comparadas com as antenas microstrip levam vantagens devido sua maior largura de banda (*BW*). Isso porque a antena microstrip irradia somente em duas linhas estreitas, enquanto que as DRAs irradiam através de toda sua superfície, exceto a superfície em contato com o plano aterrado. Outra vantagem em relação à microstrip é a anulação de ondas na superfície.

Figura 29– Exemplo de formas geométricas para as DRAs.



Fonte: Próprio autor.

O trabalho de Mongia (p.230, 1994) faz 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 para aplicações práticas como 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, Mongia destaca ainda 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 (SOUSA, 2014).

Existem diversas características das DRAs e antenas *microstrip* que são comuns porque ambas comportam-se como cavidades ressonantes. As características que tornam as DRAs adequadas potencialmente para aplicações são:

- a) Possuem geometria simples: cilíndrica, esférica, retangular, fáceis de serem fabricadas;
- b) Muito compactas em alta frequência, com largo valor de ϵ_r' (30 a 100). E possuem dimensão proporcional a $\lambda_0/\sqrt{\epsilon_r'}$, em que λ_0 é o comprimento de onda no espaço livre na frequência de ressonância (f_0) da DRA;
- c) Têm grande eficiência de radiação por não apresentarem perdas por condução;
- d) Possuem mecanismo de excitação simples, flexíveis e fáceis de controlar;
- e) Diferentes padrões de radiação de campo distante são permitidos. Para uma dada geometria do ressoador, o padrão de radiação pode ser alterado simplesmente por meio da mudança do modo de ressonância excitado.

Existem especificações que os vários tipos de DRA's devem satisfazer, dentre elas a frequência de ressonância (f_0), a distribuição de campo dentro do ressoador, o campo radiado e a largura de banda (BW). Estas características mostram que as DRAs são elementos muito versáteis e que podem ser adaptadas a numerosas aplicações pela escolha apropriada dos parâmetros de projeto.

2.6.1 *Frequências de operação das DRAs*

Muitos são os fatores que determinam o range prático de frequências sobre a qual uma antena pode operar. Em baixas frequências, as propriedades físicas das antenas, como tamanho e peso, são muitas vezes fatores que limitam sua aplicação, enquanto em altas frequências, são as tolerâncias mecânicas e perdas elétricas que diversas vezes dominam os projetos de antenas. A dimensão máxima (D) de uma antena ressoadora dielétrica está relacionada ao comprimento de onda do espaço livre (λ_0) por uma relação aproximada dada por:

$$D \propto \lambda_0 \varepsilon_r^{-0.5} \quad (2.60)$$

onde ε_r é a constante dielétrica da antena ressoadora dielétrica.

A eficiência de radiação da antena ressoadora dielétrica não é significativamente afetada pela constante dielétrica, e desta uma extensa gama de valores pode ser usada. Por exemplo, materiais dielétricos de baixa perda em microondas são comercialmente avaliados com valores que variam entre $2 < \varepsilon_r < 140$. Porém, a largura de banda da antena ressoadora dielétrica é inversamente relacionada com a constante dielétrica, o que pode limitar a escolha de valores para uma dada aplicação. Em contrapartida, a miniaturização do dispositivo demanda o uso de um material com uma alta constante dielétrica, 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 (PETOSA, p.91, 2010).

2.6.2 *Alimentação e acoplamento das DRAs*

O acoplamento da DRA é uma dos pré-requisitos mais importantes do estudo experimental, já que um bom acoplamento elimina as possíveis interferências ocasionadas pela alimentação ou pelo *plano de terra*. No acoplamento, utiliza-se uma fonte de corrente elétrica ou magnética, dependendo da associação desta fonte e do modo a ser excitado. A DRA terá fortes campos elétricos ou magnéticos em seu interior e por isso é necessário ter uma boa compreensão das estruturas de campo da DRA isolada, e desta forma poder ser determinada onde a alimentação deve ser colocada para excitar o modo apropriado na DRA (LEUNG, 2003).

Para a montagem da antena, um *plano terra* é usado como um suporte para a DRA. Sua circuitaria é colocada do outro lado, de maneira a não interferir nos campos propagados, e dessa forma estudar os parâmetros de antena, tendo em vista que este plano metálico se comportará como uma parede elétrica no plano de simetria da DRA. O acoplamento é feito muitas vezes por uma sonda que esta localizada de forma adjacente a DRA ou envolvida por ela, 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. Neste tipo de acoplamento existe a grande vantagem da DRA ser diretamente acoplada a um sistema de 50Ω , sem a necessidade de uma rede de adaptação. Desta forma podemos estudar as características ressonantes da DRA, analisando os modos a partir de um ressonador isolado equivalente.

Como medidas adotadas em projetos de antenas, com vista a minimizar as perdas indesejáveis, procura-se acoplar a antena a uma linha de transmissão de baixa perda e reduzir a resistência de perda da antena. Uma forma de redução de perdas é a redução de ondas estacionárias na linha de transmissão. Para isto é necessário um 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 é usada para representar, no modo recepção, a energia transferida da onda no espaço livre para a antena.

Além de transferência de energia, o mecanismo de acoplamento para a DRA 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 dado por:

$$Q_{ext} = \frac{Q}{k} \quad (2.61)$$

O fator de carga Q_L , chamado de fator de qualidade carregado da DRA pode então ser expresso como:

$$Q_L = \left(\frac{1}{Q} + \frac{1}{Q_{ext}} \right)^{-1} = \frac{Q}{1+k} \quad (2.62)$$

Caso o fator de acoplamento seja $k = 1$, a potencia máxima será transferida da porta de acoplamento para a DRA. Este é o chamado *estado de acoplamento crítico*. Quando $k < 1$, a DRA é dita estar subacoplada, enquanto que, quando $k > 1$, a DRA está sobre acoplada (LEUNG, 2003).

A antena é um dos elementos mais críticos e por isto deve-se ter o cuidado no projeto prévio para melhor adaptá-la aos outros componentes. Durante as etapas, o projeto passa desde o estudo do material dielétrico a ser sintetizado nas suas melhores condições de síntese até a etapa de simulação numérica.

2.6.3 *Análise da DRA cilíndrica*

Para analisar uma DRA cilíndrica, representa-se um ressonador dielétrico por uma cavidade cilíndrica, com o seu volume preenchido por material dielétrico. A solução das equações de Maxwell para a propagação de ondas eletromagnéticas numa cavidade cilíndrica é simplificada considerando-se os modos de propagação de um guia de onda circular.

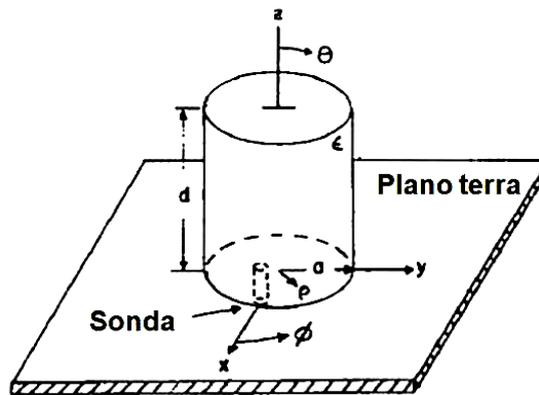
Os modos do ressonador dielétrico cilíndrico que foram estudados por Kobayashi (1980, p.1077) foram divididos em três tipos distintos: TE (transversal elétrico na direção z), TM (transversal magnético na direção z) e o modos híbridos (azimutalmente dependentes). Snitzer (1961, p.491) subdividiu os modos híbridos em dois grupos: HE e EH. Foram adicionadas as representações dos modos, TE, TM, HE e HM, subscritos que denotam as variações de campos internos na DR ao longo das direções z, radial e azimutal. Desta forma, os modos no ressonador dielétrico podem ser classificados como: $TE_{0mp+\delta}$, $TM_{0mp+\delta}$, $HE_{nmp+\delta}$ e $EH_{nmp+\delta}$. O primeiro índice (0 ou n) 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 $p+\delta$ ($p=0, 1, 2, 3, \dots$) diz respeito à variação dos campos ao longo da direção z. Outras representações foram criadas, algumas porque sugeriram inconsistências quando se referiam a ressonadores dielétricos em ambientes metálicos fechados. Porém, a representação acima é bem consistente com a ideia de um ressonador dielétrico isolado que são de interesse para aplicações de antenas.

Constituídos de dois ou mais condutores, as linhas de transmissão podem suportar ondas eletromagnéticas transversais híbridas (HEM) e estas são caracterizadas pela ausência de componentes longitudinais dos campos. Uma característica das ondas eletromagnéticas transversais híbridas é possuírem valores únicos e bem definidos para voltagem, corrente e impedância característica. Já os guias de onda frequentemente consistem de um único condutor e suporta ondas transversais elétricas (TE) e/ou ondas transversais magnéticas (TM), caracterizadas pela presença de uma componente longitudinal de campo elétrico ou magnético, respectivamente. Para esses tipos de onda, a definição de uma única impedância

característica não é possível, embora definições possam ser escolhidas de modo que o conceito impedância característica possa ser usado para guias de onda com resultados significativos (POZAR, 1998).

Uma ilustração da geometria de uma DRA cilíndrica é apresentado na Figura 30, com raio a , e altura d . Esta geometria permite a propagação de três tipos de modos: TE e TM (em relação a z) e o modo híbrido (HEM), dependente de ϕ .

Figura 30- DRA cilíndrico com plano de terra em $z = 0$.



Fonte: LONG (1983).

Os modos TE e TM podem ser entendidos como aqueles modos cuja componente de campo elétrico e magnético, respectivamente, em um dado eixo é nula. O modo HEM com relação a um eixo de propagação é um modo híbrido que possui os campos elétricos e magnéticos transversais ao eixo de propagação. Geralmente, os modos que são utilizados para aplicações em que o ressonador é o elemento radiante são os modos $TM_{01\delta}$, $TE_{01\delta}$ e $HEM_{11\delta}$ (PETOSA, 2007).

Tomando coordenadas cilíndricas e o modelo de cavidades ressonantes, e assumindo que as condições de contorno são paredes perfeitamente magnéticas, é possível se obter uma solução aproximada para os campos dentro do ressonador. Essa solução é dada pelas equações 2.63 e 2.64, onde podemos escrever as funções de ondas para os modos TE e TM na direção de z , como (LUCK; LEUNG, 2003; LONG; MCALLISTER; SHEN, 1983):

$$\psi_{TE_{npm}} = J_n \left(\frac{X_{np}}{a} \rho \right) \begin{cases} \text{sen}(n\phi) \\ \text{cos}(n\phi) \end{cases} \text{sen} \left[\frac{(2m+1)\pi z}{2d} \right] \quad (2.63)$$

$$\psi_{TM_{npm}} = J_n \left(\frac{X'_{np}}{a} \rho \right) \begin{Bmatrix} \text{sen}(n\phi) \\ \cos(n\phi) \end{Bmatrix} \cos \left[\frac{(2m+1)\pi z}{2d} \right] \quad (2.64)$$

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

A equação de separação é dada por:

$$k_\rho^2 + k_z^2 = \varepsilon_r \left(\frac{2\pi f}{c} \right)^2 \quad (2.65)$$

onde k_ρ e k_z são os números de onda dentro do ressonador nas direções ρ e z , respectivamente, f é a frequência de ressonância, e c a velocidade da luz. Os números de onda, assumindo superfícies condutoras perfeitamente magnéticas, são:

$$k_\rho = \frac{1}{a} \begin{Bmatrix} X_{np}^{TE} \\ X_{np}^{TM} \end{Bmatrix} \quad (2.66)$$

$$k_z = \frac{(2m+1)\pi}{2d} \quad (2.67)$$

Para encontrar a frequência de ressonância as equações 2.66 e 2.67 são substituídas na equação 2.65:

$$f_{npm} = \frac{1}{2\pi a \sqrt{\mu \varepsilon}} \sqrt{\begin{Bmatrix} X_{np}^{TE} \\ X_{np}^{TM} \end{Bmatrix}^2 + \left[\frac{\pi a}{2d} (2m+1) \right]^2} \quad (2.68)$$

O ressonador dielétrico cilíndrico oferece grande flexibilidade, já que através da razão raio (a) e altura (d), pode-se controlar a frequência de ressonância e o fator de qualidade com boa precisão, uma vez que a permissividade (ε) e a permeabilidade (μ) são características do próprio material em estudo.

Existem alguns mecanismos de excitação para as DRAs, entre eles: abertura, microlinha, sonda coaxial, coplanar, etc (COSTA, 2007). Pode-se excitar diferentes modos de ressonância, dependendo da posição da sonda. Quando o excitador é colocado no centro da

DRA, o modo $TM_{11\delta}$ é excitado. Se posicionarmos o alimentador lateralmente, teremos a excitação do modo $HEM_{11\delta}$. Esta segunda técnica é bastante utilizada, pois evita a perfuração da antena (PETOSA, 2007 *apud* COSTA, 2007). O inconveniente, neste caso, é a existência de *gaps* de ar entre a sonda e a DRA e entre o plano terra e a DRA, o que pode alterar drasticamente a sua permissividade efetiva, mudando as características de banda da antena.

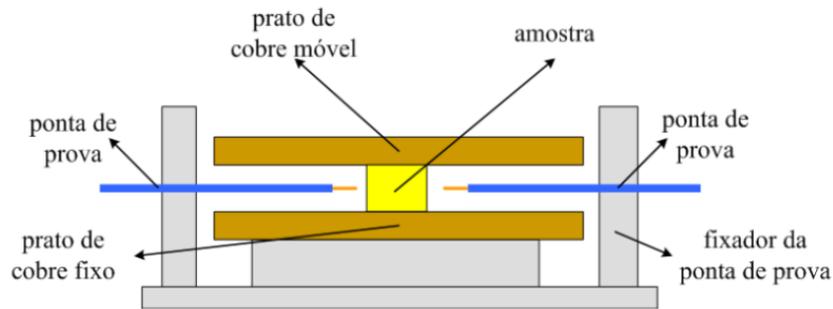
2.7 O método Hakki-Coleman

Muitas técnicas foram desenvolvidas para medir a permissividade complexa de materiais em frequências de microondas, revisadas por Courtney (1970, p.476) que analisou vários métodos. Dentre eles, pode-se citar o método que depende dos campos de onda estacionários dentro do dielétrico, o método que depende de uma onda refletida pelo dielétrico, o método que depende de uma onda transmitida e os métodos ressonantes. A escolha de cada método 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 ou pesquisa. Por exemplo, o método que depende dos campos de onda estacionários dentro do dielétrico era usado para líquidos, portanto esta dependente do estado do material. Os métodos ressonantes usam a técnica da cavidade perturbada e, em geral são adequados apenas para medidas de constante dielétrica menor que 10. Porém, a desvantagem do método é que requer amostras precisamente preparadas e depende muito dos parâmetros do ressonador, principalmente dos *gap*'s de ar.

Courtney elegeu em seus estudos, a técnica chamada “Hakki-Coleman” como a melhor para medir permissividade complexa de materiais em frequências de microondas. Esta técnica, que foi publicada por Hakki e Coleman (1960, p. 402) e utiliza um método de medição onde a amostra é fabricada em formato cilíndrico e é posicionada entre duas placas de cobre. Usando os modos TE_{0np} , o efeito dos *gap*'s de ar entre o dielétrico e as placas torna-se desprezível desde que os campos elétricos tendem a zero nestes locais. Em um estudo para *gap*'s de ar usando a técnica, Kobayashi e Katoh (1985, p.586) demonstraram que a medida da permissividade por meio da frequência de ressonância do modo TE_{011} não foi afetada pelos *gap*'s de ar, visto que apenas para *gap*'s de ar maiores que $100\mu\text{m}$ era que a permissividade decrescia.

A Figura 31 ilustra o esquema da montagem de Courtney para a medição de materiais cerâmicos dielétricos usando a técnica Hakki-Coleman:

Figura 31– Esquema do sistema de medição de propriedades dielétricas utilizando o método de Hakki e Coleman.



Fonte: (COURTNEY, 1970)

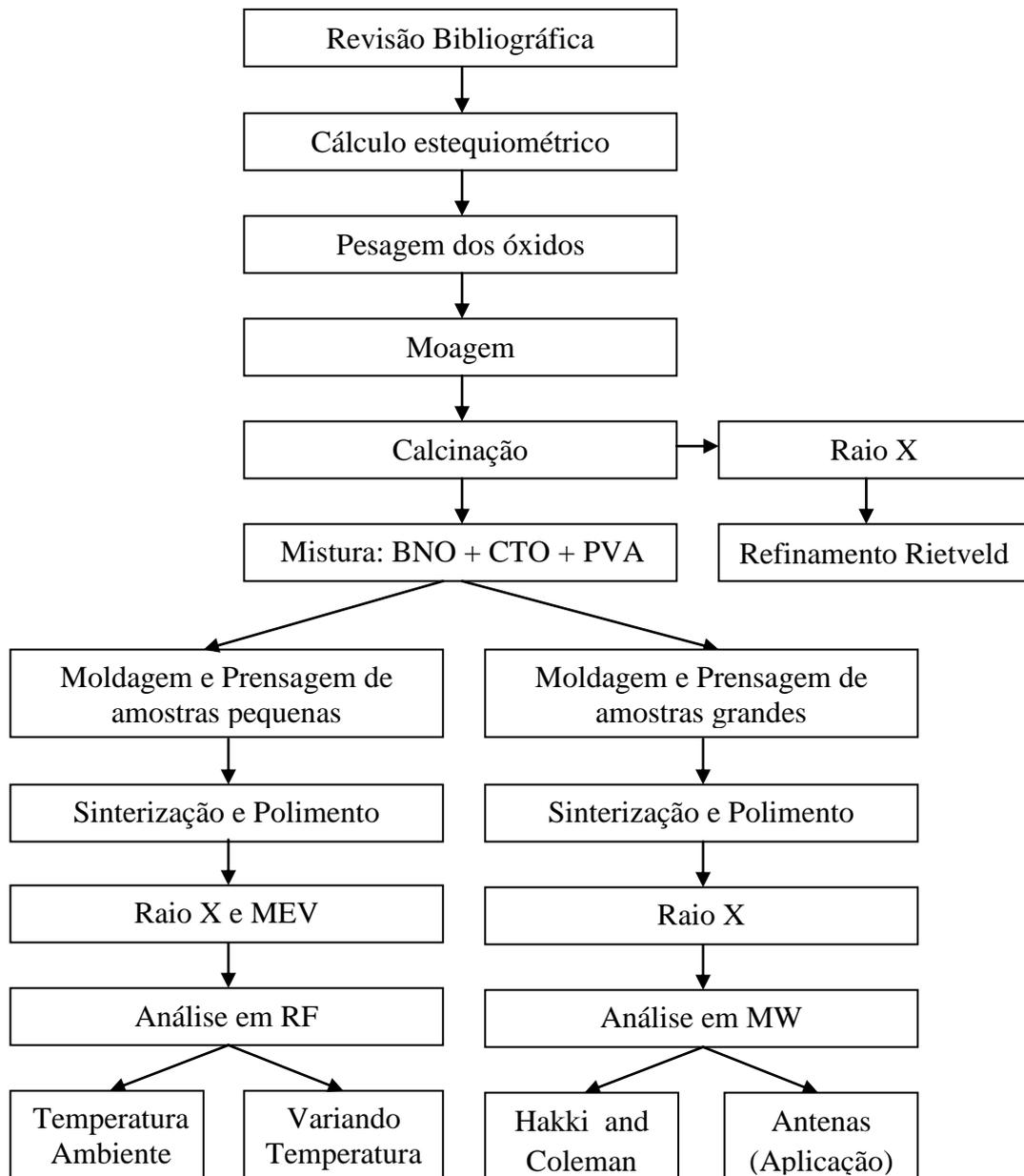
Em termos experimentais, o método apresenta precisão e sensibilidade tanto no método original de Hakki e Coleman (1960), como o adaptado por Courtney (1970). Um pré-requisito importante a ser levado em conta é a razão geométrica das amostras cilíndricas submetidas às medidas. Essa razão correlaciona diâmetro e a altura da peça e 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. Caso a relação entre o raio e a altura seja próxima de 1, deixará de existir a competição entre os modos $TE_{01\delta}$, $TM_{01\delta}$ e $HE_{11\delta}$ na DRA cilíndrica dielétrica. Esta condição favorece a predominância do modo $TE_{01\delta}$ como o dominante na estrutura ressonante. Contudo, quando uma maior separação entre este modo e os outros dois é exigida, uma relação maior que 2 poderá ser usada (COURTNEY, 1970). Hakki e Coleman consideraram para amostras dielétricas a permeabilidade igual a do vácuo para o cálculo da permissividade através do modo TE_{mnp} . Essa condição de contorno é adequada para amostras cerâmicas dielétricas isotrópicas.

Quando um sinal de microonda produzido por um analisador de rede interage com o material e as frequências produzidas pelo analisador coincidem com as frequências de ressonância naturais da amostra, a amostra passa a ressoar e por isso é chamada de ressoador dielétrico. O analisador de rede interpreta os sinais detectados pela antena receptora e, com auxílio de um *software* é analisado o espectro característico da amostra para determinar os modos de ressonância do ressoador, a permissividade dielétrica (ϵ), a tangente de perda dielétrica ($tg\delta$) e o fator de qualidade do material ($Q = 1/tg\delta$).

3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Esta seção descreve os procedimentos experimentais praticados neste trabalho, incluindo materiais, equipamentos e métodos para o processamento e caracterização dos materiais cerâmicos sob investigação, bem como a metodologia de preparação de espécies para cada tipo de medição. O fluxograma ilustrado na Figura 32 apresenta as etapas da metodologia experimental utilizada para produção do material, caracterização e verificação do desempenho do material dielétrico sob radiofrequência e microondas.

Figura 32– Fluxograma do procedimento experimental.



Fonte: Próprio autor.

3.1 Preparação das fases cerâmicas

Para a preparação das amostras foi usada a síntese de materiais cerâmicos, que quando realizada pela submissão de uma mistura de óxidos em moinho e levada a elevadas temperaturas, é denominada processo de reação de estado sólido, ou ainda, método cerâmico convencional.

3.1.1 Síntese do Niobato de Bismuto (BiNbO_4)

Através do método cerâmico convencional, foi preparado o BiNbO_4 (BNO) onde houve a seleção e homogeneização dos reagentes e um tratamento térmico subsequente, denominado calcinação, visando à síntese da fase α do BNO.

Para a preparação do BNO, foram utilizados os óxidos Bi_2O_3 (Vetec, 98%) e Nb_2O_5 (Aldrich, 99,9%). Os óxidos de partida foram pré-calcinados a 500 °C por 2 horas a uma taxa de 5 °C/min, para retirada de possível umidade, posteriormente foram pesados em uma balança de precisão, obedecendo à estequiometria necessária para obtenção da fase α do BNO. A reação química que melhor descreve a síntese, ignorados outros mecanismos que possam envolver reações intermediárias e laterais, é representada pela Equação 3.1.



Em seguida, os reagentes foram misturados e colocados em invólucros de poliacetal cujo volume aproximado é de 221,69 cm³, acrescido de esferas de zircônia. Obedecendo a proporção de 98g de esferas para cada 10g de reagentes. Os invólucros lacrados foram colocados em um moinho planetário *Fritsch Pulverisette 6* com o objetivo de realizar a moagem mecânica de alta energia, melhorando a homogeneização dos reagentes de partida e promovendo uma diminuição do tamanho das partículas do pó. A moagem foi feita em temperatura ambiente com tempo de 6 h e velocidade de 360 rpm, promovendo maior homogeneização dos reagentes de partida, ativação do pó e aumentando a área superficial do material a partir da diminuição do tamanho da partícula, tornando o pó mais reativo.

Após a moagem mecânica de alta energia, o pó resultante foi transferido para um cadinho de alumina e levado ao forno resistivo da marca “Jung” modelo LF0912 para sofrer calcinação. Um patamar de 400 °C por 2 horas foi acrescido a rampa antes da temperatura de

calcinação, com o intuito de evitar a possível contaminação de poliacetal oriundo dos invólucros da moagem. A temperatura de calcinação foi de 850°C durante 3h, com uma taxa de aquecimento e resfriamento de 5°C/min.

3.1.2 Síntese do Titanato de Cálcio ($CaTiO_3$)

De maneira semelhante, através do método cerâmico convencional, foi preparado o $CaTiO_3$ (CTO) onde houve a seleção, homogeneização dos reagentes e calcinação, visando à síntese da fase CTO.

Na preparação do CTO foram utilizados os óxidos CaO (Vetec, 99,9%) e TiO_2 (Vetec, 99,9%). A pré-calcinação dos óxidos de partida foi realizada 500 °C por 2 horas a uma taxa de 5 °C/min, para retirada de possível umidade, posteriormente foram pesados em uma balança de precisão, obedecendo à estequiometria necessária para obtenção da fase ortorrômbica do CTO. A reação química que melhor descreve a síntese é representada pela Equação 3.2.



De forma semelhante ao BNO, os reagentes foram misturados e colocada em invólucros de poliacetal, acrescida de esferas de zircônia. A moagem foi feita em temperatura ambiente com tempo de 2h e velocidade de 360 rpm.

Posteriormente, depois da moagem mecânica de alta energia, o pó resultante foi transferido para um cadinho de alumina e levado ao forno resistivo da marca “Jung” modelo LF0912 para sofrer calcinação. Um patamar de 500 °C por 2 horas foi acrescido a rampa antes da temperatura de calcinação. A temperatura de calcinação foi de 1100 °C durante 4 h, com uma taxa de aquecimento e resfriamento de 5°C/min.

3.2 Caracterização estrutural

Depois da calcinação do BNO e do CTO, usou-se a técnica de Difractometria de Raios-X para análise estrutural dos pós. Essa análise foi feita utilizando o software *Philips X'Pert HighScore* para comparação dos picos obtidos com a literatura. O software *DBWS9807a* foi utilizado para o refinamento dos dados.

3.2.1 Difractometria de Raios-X

Com os pós calcinados das fases BNO e CTO, foi realizada, em temperatura ambiente, a difratometria de raios-X onde foi usado um difratômetro de Raios-X *PANalytical* modelo *Xpert Pro MPD* na geometria parafocal Bragg-Brentano, com um passo de 0,013° sobre uma faixa angular de 20° a 80° (2θ) e velocidade angular do feixe igual a 0,5°/min em modo contínuo. O modelo do difratômetro usado é composto por um monocromador, um tubo convencional de Raios-X com alvo de cobre ajustado para operar com 40 kV e 45 mA, um goniômetro, um conjunto de fendas e um sistema de detecção. Foi utilizada radiação das linhas $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$ do cobre, as quais possuem comprimentos de onda aproximadamente igual a 1,540562Å e 1,54439Å respectivamente. Os pós foram colocados em um porta-amostra de silício por colagem com graxa de silicone e foram submetidos à incidência dos feixes.

3.2.2 Identificação estrutural e refinamento

O difratômetro gerou os dados de saída e assim foi possível verificar as fases pelo programa *Philips X'Pert HighScore*. Este software usa um conjunto com o banco de dados do *Joint Committee for Powder Diffraction Studies* (JCPDS) e do *International Center for Diffraction Data* (ICDD). Com isso, foi possível comparar os difratogramas obtidos com padrões difratométricos das fases individuais disponibilizados nestes bancos de dados. Os difratogramas obtidos foram refinados pelo método Rietveld (1969, p. 65-71) utilizando o programa *DBWSTOOS2.3* (YOUNG; LARSON; SANTOS, 2000), no intuito de calcular a concentração das fases e os parâmetros de rede do material.

Para o refinamento foram selecionadas instruções no arquivo de controle de entrada de dados (CIF) do programa *DBWSTOOS 2.3*. Tais instruções estão descritas a seguir:

- a) Tipo de difração: Difração de raio-x;
- b) Tipo de perfil: Função perfil *pseudo-voigt* (nprof = 5);
- c) Número de fases: igual a um para a fase isolada identificada;
- d) Modelo de background: Refinado com polinômio de 5ª ordem (nbckgd = 0);
- e) Nº de regiões excluídas: (nexcrg = 0);
- f) Numero de conjuntos Espalhados: (nscat = 0);

- g) Função Orientação Preferencial: Função *March-Dollase* (ipref = 1);
- h) Tipo De Assimetria: (iasim = 0);
- i) Correção de rugosidade de superfície: Modelo de Suortti (iabsr = 3);
- j) Tipo de radiação: Radiação de cobalto Co-K α com $\lambda = 1,78896 \text{ \AA}$ e K α 1/K α 2 = 0;
- k) Coeficiente de correção do monocromador: (cthm = 0,12889);
- l) Formato de entrada de dados: Livre;
- m) Correção de coeficiente de absorção: 1000 cm^{-1} ;
- n) Valores dos fatores de relaxação: 0,95.

Os parâmetros instrumentais e estruturais, em sua maioria, foram refinados e para isso, as informações indispensáveis acerca da estrutura do material contidas no arquivo de entrada foram coletadas no banco de dados do *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) da Capes. Neste arquivo de entrada, em formato de texto, há todos os dados da estrutura de um material similar ao da amostra identificada, com sequências de *codewords* que determinam quais os parâmetros instrumentais e estruturais a serem refinados. A Tabela 1 mostra a sequência usada no processo de refinamento.

Tabela 1– Sequência de parâmetros no refinamento das amostras.

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

Fonte: Próprio autor.

A sequência de procedimentos é padronizada. Porém vale a pena ressaltar que as posições atômicas especiais não foram refinadas, visto que isso é um parâmetro intrínseco da amostra.

3.3 Fabricação das Amostras Cerâmicas

Confirmada a obtenção das fases BNO e CTO com a análise por DRX, partiu-se para a preparação dos compósitos cerâmicos com proporções distintas. A série cerâmica produzida comportou as duas fases puras e quatro compósitos. A fabricação se deu em dois tamanhos, um tamanho de altura menor para a análise em RF e outro de altura maior para análise em MW. As amostras para análise em RF são moldadas em uma fôrma cilíndrica de aproximadamente 15 mm de diâmetro, onde recebem a pressão de 111 MPa em uma prensa hidráulica, ficando com altura entre 1,5 a 2mm. Para a análise em MW as amostras foram moldadas também em fôrma cilíndrica de aproximadamente 15 mm de diâmetro, porém recebem a pressão de 194 MPa em prensa hidráulica assim como também foi usada mais massa para que as mesmas ficassem mais altas, ficando com altura entre 7 a 8,6 mm. A maior altura nas amostras para análise em MW é justificada pela necessidade de se seguir a proporção geométrica de 2:1 em suas dimensões, ou seja, o diâmetro corresponder ao dobro da altura, para ser possível a identificação do modo TE_{011} na técnica de *Hakki and Coleman*. Foi acrescentado, para todas as amostras, cerca de 5% em massa do ligante PVA (Álcool polivinil, 10 % Vol.) para promover plasticidade ao pó cerâmico, reduzindo a fragilidade, facilitando a sua compactação no molde e posterior retirada. Depois das amostras prensadas, seguiu-se o processo para sinterização em um forno resistivo, onde todas as amostras foram colocadas em um refratário de alumina e sinterizadas na temperatura de 925 °C por 4 horas com taxa de 2 °C/min para o aquecimento e resfriamento. Um degrau intermediário na subida da temperatura, com patamar de 450° C por 2 horas, foi colocado para eliminação de umidade e do PVA colocado para facilitar a prensagem. A Tabela 2 apresenta as nomenclaturas de toda a série cerâmica produzida:

Tabela 2- Identificação da série cerâmica produzida.

Amostra	Descrição da Amostra	Temperatura e tempo de sinterização
BNO	$BiNbO_4$	925 °C - 3h
BC20	$(BiNbO_4)_{0,80} + (CaTiO_3)_{0,20}$	925 °C - 3h
BC40	$(BiNbO_4)_{0,60} + (CaTiO_3)_{0,40}$	925 °C - 3h
BC60	$(BiNbO_4)_{0,40} + (CaTiO_3)_{0,60}$	925 °C - 3h
BC80	$(BiNbO_4)_{0,20} + (CaTiO_3)_{0,80}$	925 °C - 3h
CTO	$CaTiO_3$	925 °C - 3h

Fonte: Próprio autor.

3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As amostras foram submetidas a uma análise de superfície através de micrografias que foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura *Vega XMU/TeScan*. Para isto, as amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro de poucos nanômetros de espessura para facilitar a interação de um fino feixe de elétrons focalizado sobre a área ou microvolume estudado. Essa interação gera sinais que são convertidos em imagens de excelente nitidez e resolução, utilizadas para caracterizar morfologicamente as espécies sob investigação.

A morfologia das espécies estudadas, ou seja, formato, tamanho e maneira de aglomeração das partículas que as compõem, tem grande importância e reflete diretamente nas propriedades dielétricas do material. Com isso, torna-se possível relacionar e entender os dados obtidos através de outras técnicas experimentais.

3.5 Método de Arquimedes

Para medida de densidade, foi utilizado o método de Arquimedes para monólitos porosos. A precisão do método de Arquimedes pode ser alcançada por meio do método da picnometria, método utilizado neste trabalho para determinação da massa úmida aparente. As amostras cerâmicas foram submetidas previamente a um tratamento térmico a 400°C por 2 horas e medidas a massa seca (m_s) em uma balança analítica de precisão. Posteriormente, foram submergidas em água destilada por 24 horas. A massa do *becker* com água destilada foi anteriormente medida na mesma balança analítica. Com a temperatura da água em torno de 21°C, as amostras submersas foram submetidas à nova pesagem para aquisição da massa úmida (m_u). Na sequência, as amostras foram colocadas uma a uma no picnômetro com água destilada para a determinação da massa aparente úmida (m_{apu}).

Com os valores da massa seca, massa úmida e massa úmida aparente de cada uma das amostras sinterizadas, foi possível determinar a densidade experimental ρ_{exp} a partir da equação 3.3:

$$\rho_{exp} = \frac{m_s}{m_u - m_{apu}} \cdot \rho_{H_2O} \quad (3.3)$$

onde ρ_{H_2O} é a densidade da água na temperatura a qual aconteceu a medida.

3.6 Medidas em Rádio Frequência

As medidas em rádio frequência, através da espectroscopia de impedância, foram realizadas em temperatura variável (300 a 733 K). As amostras foram polidas com lixas finas para que ficassem com espessura abaixo de 1 mm, no intuito de reduzir a impedância a níveis possíveis de medição. As amostras tiveram suas faces pintadas com cola de prata e posteriormente foram submetidas à secagem. A secagem teve o intuito da retirada da água superficial e laminar.

As medidas foram realizadas em um analisador de impedância *Solartron SI 1260*, controlado por computador e varrendo faixas de frequências que foram de 1Hz a 2MHz. O programa *Impedbeta*, da *Solartron* foi utilizado para operação do analisador e aquisição de dados. As amostras foram conectadas aos terminais e inseridas dentro da estufa de medição, a fim de se realizar as medidas de capacitância, perdas dielétricas ($tg \delta$), impedância real e imaginária, e condutividade AC.

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

$$C(\omega) = C'(\omega) - jC''(\omega) = \left(\frac{A}{t} \right) [\epsilon'(\omega) - j\epsilon''(\omega)] \quad (3.3)$$

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

$$tg \delta = C''(\omega)/C'(\omega) = \epsilon''(\omega)/\epsilon'(\omega) \quad (3.5)$$

Foi usado um controlador eletrônico digital microprocessador *COEL HW4200*, interligado a uma estufa, e acoplada ao analisador. O estudo com a variação de temperatura, pôde obter propriedades como a energia de ativação (E_a), obtida a partir da construção do gráfico de Arrhenius,

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left[-\frac{E_a}{KT}\right] \quad (3.6)$$

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

$$TCC = \frac{(C_{T_2} - C_{T_1})}{C_{T_1}(T_2 - T_1)} \quad (3.7)$$

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

3.7 Medidas em Microondas

A exploração das propriedades dielétricas em microondas, assim também como a experimentação do material como uma antena ressoadora dielétrica, tiveram o auxílio de um analisador de rede HP8719ET da *Hewlett-Packard (HP)*, com faixa de frequência que vai de 10 MHz a 20 GHz, munido de dois cabos coaxiais conectados aos respectivos “*probes*” de transmissão e recepção.

3.7.1 Propriedades Dielétricas

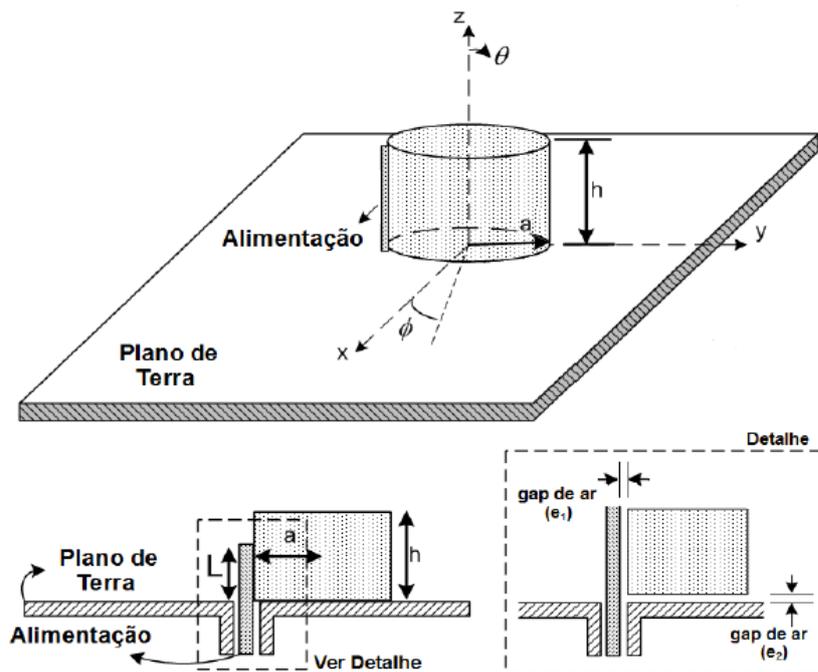
Para a aquisição das propriedades dielétricas em microondas, além do analisador de rede citado, foi usado um sistema Hakki-Coleman, modelo “300C Courtney Resonator” da Damaskos, Inc. Os valores de constante dielétrica (ϵ), da tangente de perda dielétrica ($\text{tg}\delta$) e do fator de qualidade (Q) foram obtidos da frequência de ressonância do modo TE_{011} , para cada amostra em temperatura ambiente, utilizando-se o *Software Courtney* da Damaskos, Inc. O modo TE_{011} foi usado por ser o mais utilizado na literatura e por sua fácil identificação (DUBE et al., 1997).

3.7.2 Antena Ressoradora Dielétrica

3.7.2.1 Medida Experimental

As amostras foram excitadas por uma sonda conectado a uma das portas do analisador. Este “probe” é situado na superfície de um plano de terra de cobre que tem dimensões de 35,4cm de largura, 30cm de comprimento e 2,14mm de espessura. As amostras foram colocadas junto ao “probe” sobre o plano de terra e excitado por um eletrodo coaxial de comprimento de 9mm. O “probe” coaxial fixado ao plano de terra é conectado ao cabo do analisador de rede por um conector SMA. A figura 33 mostra esquematicamente a antena ressoadora dielétrica cilíndrica, que possui raio a e altura h e permissividade dielétrica ϵ_r . O ‘probe’ foi colocado sobre o eixo $x = a$ e $\phi = 0$.

Figura 33– Esquema da antena ressoadora cilíndrica.



Fonte: (PIRES JÚNIOR, 2014).

3.7.2.2 Simulação Numérica

Os dados experimentais obtidos da perda de retorno de toda a série cerâmica, foram simulados através do programa HFSS (*High Frequency Structure Simulator*),

desenvolvido pela ANSYS Inc, onde é calculado os parâmetros S de estruturas passivas e a distribuição tridimensional dos campos dentro de uma estrutura. Os parâmetros S são relações entre ondas que entram e saem nos portos do dispositivo e o S_{11} é o coeficiente de reflexão usado na simulação numérica para extração das principais características da antena. A frequência em que a perda de retorno é mínima é tida como a frequência de operação do ressoador na antena ($f_r = f_0$). Os valores de perda de retorno indicam a razão do quanto de energia fornecida para o ressoador é devolvida ao analisador de rede. Valores de perda de retorno próximos de 0 (zero) dB indicam que toda energia é devolvida à fonte (BALANIS, 1989; KAJFEZ; GUILLON, 1986; LUCK; LEUNG, 2003).

O método matemático usado no HFSS é o de elementos finitos, onde o objeto analisado, no caso a antena, é dividida em pequenas regiões. Utilizado o programa, diversos parâmetros de uma antena podem ser estimados, como diagramas de radiação, diretividade, ganho, eficiência, etc.

Um dos parâmetros que se pode calcular é a largura de banda (BW) da DRA, relacionada com o fator de qualidade Q através da equação:

$$BW = \frac{\Delta f}{f_0} = \frac{s-1}{\sqrt{sQ}} \quad (3.8)$$

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

3.7.2.3 Coeficiente de Temperatura da Frequência de Ressonância

Um ressoador dielétrico, quando submetido à variação de temperatura, pode alterar sua frequência de ressonância. Essa alteração é medida através do coeficiente de temperatura da frequência de ressonância (τ_f). Os circuitos e dispositivos eletrônicos, assim como os ressoadores, podem sofrer variações térmicas a depender de fatores externos. Com isso, caso o coeficiente de temperatura da frequência de ressonância seja alto, grandes variações poderão ocorrer na frequência de operação do dispositivo, acarretando imprecisão operacional. Neste sentido é requerido que os ressoadores de microondas tenham valores de τ_f mais próximo de zero, o que dá aos dispositivos maior estabilidade térmica. A origem desta grandeza está relacionada ao coeficiente de expansão linear τ_L , o afetando as dimensões do ressoador e sua constante dielétrica com a temperatura (SEBASTIAN, 2008).

A expressão que representa matematicamente τ_f é dada por:

$$\tau_f = -\alpha_L - \frac{\tau_\epsilon}{2} \quad (3.9)$$

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

Experimentalmente pode-se medir τ_f através do deslocamento do pico de frequência de ressonância. Para a obtenção dos dados do τ_f , pode-se submeter o aparato da antena ressoadora dielétrica a uma variação de temperatura e verificar o deslocamento da frequência de ressonância. Com a variação da frequência de ressonância em função da temperatura, é possível obter o τ_f a partir da inclinação da curva usando a expressão a seguir:

$$\tau_f = \frac{f_{tf} - f_{ti}}{f_{ti}(tf - ti)} = \frac{1}{f_{ti}} \cdot \frac{\Delta f}{\Delta t} \cdot 10^6 \quad (3.10)$$

onde f_{ti} é a frequência medida na temperatura inicial, f_{tf} é a frequência medida na temperatura final, ti é a temperatura inicial, tf é a temperatura final, Δf é a variação da frequência medida na temperatura final e inicial e Δt é a variação da temperatura final e inicial. O valor de τ_f é dado em ppm/°C (partes por milhão por grau Célsius).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos ao longo de toda a pesquisa são apresentados nesta seção. Estes resultados são fundamentados em referências bibliográficas atualizadas, trabalho empírico em laboratório, medidas usando técnicas específicas ao que se dispõe e análise dos dados com suas discussões.

A caracterização estrutural, fundamental nesta pesquisa, dá início a sequência de resultados. No tópico 4.1 é descrito a caracterização estrutural e dividido em subtópicos. No subtópico 4.1.1 são descritos e comentados os resultados do raio-X das duas fases puras, base para os compósitos, BNO e CTO, sendo identificado e descrito seus parâmetros de rede obtidos a partir do refinamento de Rietveld. Ainda neste subtópico, é apresentado e comentado o raio-X das amostras após o processo de sinterização, onde são analisadas tanto as amostras puras BNO e CTO, quanto os compósitos oriundo das mesmas. No subtópico 4.1.2 são apresentadas micrografias que são relevantes na análise de superfície e distribuição de grãos, tais micrografias foram obtidas através da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). O subtópico 4.1.3 fecha a análise estrutural com a apresentação dos resultados da densidade pelo uso da técnica de Arquimedes. A caracterização dielétrica é apresentada no tópico 4.2 e a técnica de Espectroscopia de Impedância em radiofrequência (RF), dá início a essa caracterização no subtópico 4.2.1, o estudo é apresentado em temperatura ambiente e com variação de temperatura. O subtópico 4.2.2 descreve as medidas dielétricas feitas na região de Microondas (MW) com o uso da técnica de *Hakki and Coleman*. O tópico 4.3 apresenta os resultados obtidos para uma possível aplicação do material como uma antena ressoadora dielétrica. O subtópico 4.3.1 apresenta as análises experimentais e simulação numéricas para a comprovação da aplicabilidade do novo material como antena. O subtópico 4.3.2 finaliza o estudo da aplicação com a caracterização do coeficiente de temperatura da frequência de ressonância (τ_f).

4.1 Caracterização Estrutural

A caracterização estrutural das fases puras (BNO e CTO) a serem usadas nos compósitos, foi necessária para nos assegurar, com a máxima convicção, estarmos trabalhando com as fases desejadas de forma majoritária. Já a caracterização estrutural nos

compósitos, nos revelar o comportamento estrutural da mistura das duas fases, no tocante a possíveis reações entre estas e o aparecimento de fases secundárias.

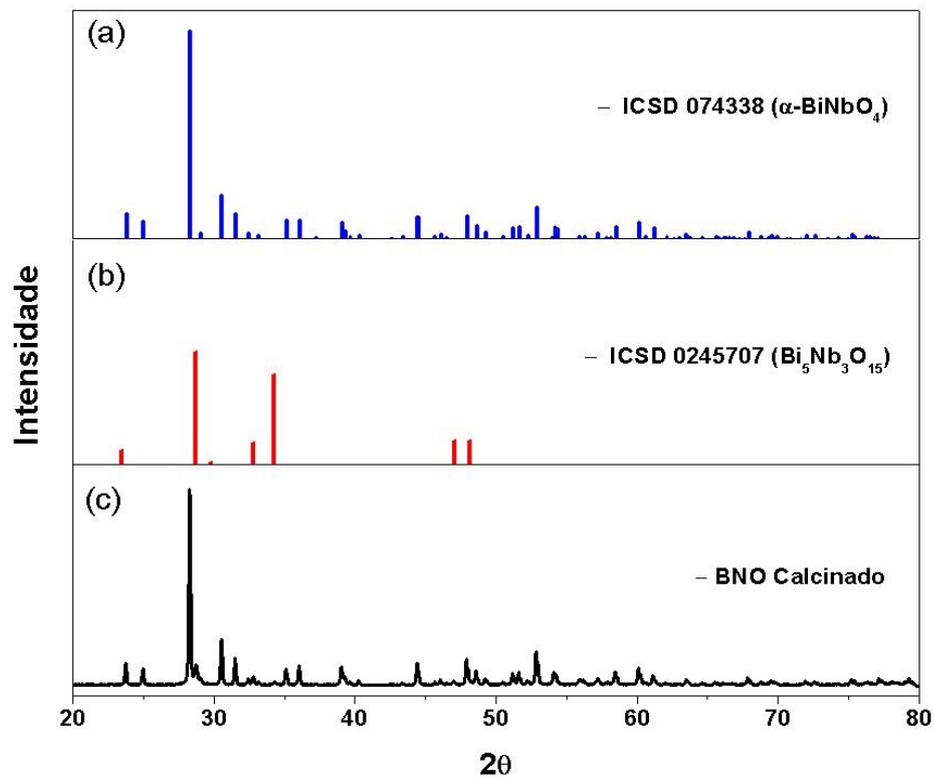
4.1.1 Difração de Raio-X e Refinamento

4.1.1.1 BNO Calcinado

Todo o processo de fabricação do BNO foi feito com o intuito de obtermos a fase α -BNO, estrutura cristalina ortorrômbica, indicada na literatura como a fase do BiNbO_4 que pode ser produzida em baixas temperaturas, ou seja, temperaturas abaixo de $1000\text{ }^\circ\text{C}$ (HUANG, 2001).

O difratograma do pó do BNO calcinado a $850\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h, foi submetido a análise no software *Philips X'Pert HighScore* para comparação dos picos obtidos com os difratogramas padrões (ICSD) da literatura. Os difratogramas são apresentados na Figura 34.

Figura 34– Gráfico comparativo do (a) Difratograma padrão α - BiNbO_4 , (b) Difratograma padrão $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ e (c) o do pó calcinado BNO.

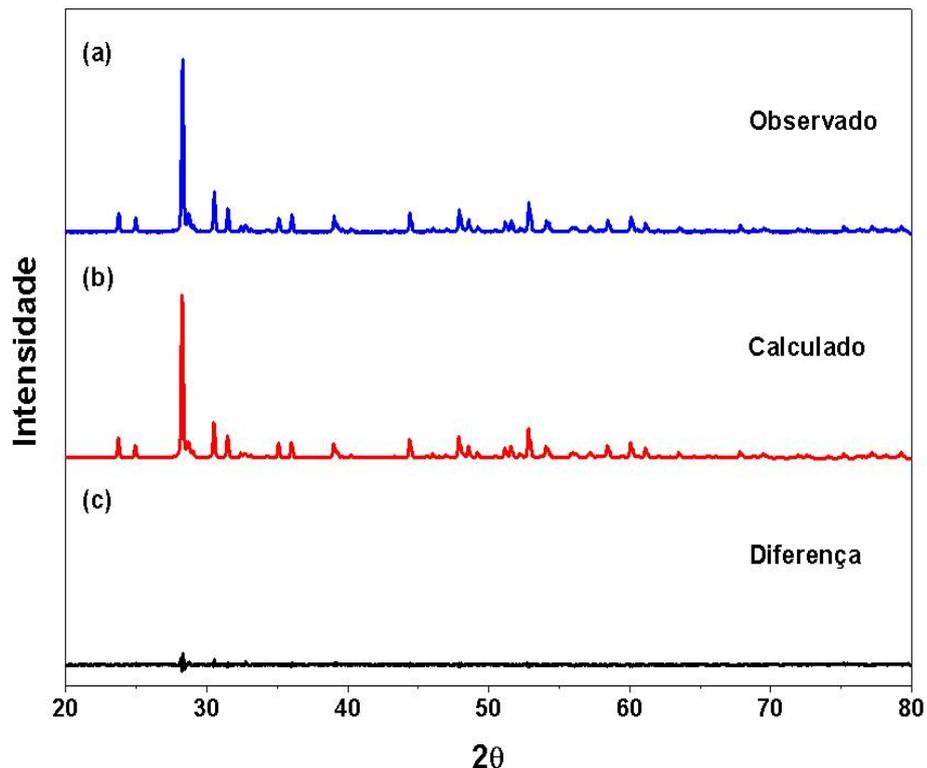


Fonte: Próprio autor.

A comparação do pó calcinado com os padrões da literatura no software *Philips X'Pert HighScore*, mostrou que a fase calcinada estava composta de duas fases cristalinas, a fase desejada α -BiNbO₄(SUBRAMANIAN, 1993) e uma fase espúria, Bi₅Nb₃O₁₅ (FIRSOV, 1985). Visualmente, os padrões de difração apresentam a presença da fase α -BNO aparentemente majoritária na fase do pó calcinado, visto que a maioria dos picos de difração do pó calcinado encontra-se em concordância com a difração padrão α -BNO da literatura, porém a confirmação desta majoritariedade somente é comprovada no refinamento, onde as fases foram quantificadas.

O refinamento Rietveld traçou, a partir do difratograma obtido na difração de raios-x (observado), o difratograma calculado, de onde são retiradas todas as informações de parâmetros das fases e quantificações. A Figura 35 (a-c) apresenta o difratograma observado, calculado e a diferença respectivamente para o refinamento Rietveld da análise de DRX feita para o pó calcinado do BNO.

Figura 35– (a) Difratograma padrão observado, (b) Difratograma padrão calculado e (c) a diferença entre os padrões observado e calculado do pó calcinado BNO.



Fonte: Próprio autor.

Na figura 35, é observado que a diferença entre o difratograma observado e calculado é mínima. Isso mostra que o refinamento teve um bom nível de ajuste e que a os

dados produzidos tem boa confiabilidade. Esta confiabilidade também foi comprovada pelos *índices de confiança*.

O refinamento de Rietveld mostrou que a fase α -BNO apresentou 96,33% em massa molar de toda a estrutura analisada, sendo portanto a fase majoritária e garantindo o sucesso na fabricação da fase desejada. Além da quantificação, obtivemos os parâmetros de rede que são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Parâmetros de rede do refinamento da amostra em pó do BNO calcinado.

a	5.6806Å	b	11.7120Å	c	4.9841Å
α	90	β	90	γ	90
Densid. (g/cm ³)	7.332	Massa (%)	86.01	Massa Molar (%)	96.33
R-P (%)	8.66	R-WP (%)	11.87	R-EXP. (%)	8.76
S	1.35	D – W	0.36	Grupo Espacial	P N N A (52)

Fonte: Próprio autor.

Os parâmetros de rede apresentados na Tabela 3 comprovam que a fase majoritária α -BNO é ortorrômbica, uma vez que $a \neq b \neq c$ e $\alpha = \beta = \gamma = 90$. O indicativo de um refinamento de boa qualidade acontece quando existe uma proximidade dos parâmetros de rede com os padrões ICSD. Esta proximidade é confirmada pelos gráficos observado e calculado e também pelos índices de confiança R-P, R-WP (*Weighted Residual Error*), R-EXP, S (*Goodness-of-fit*) e D-W (estatística de *Durbin-Watson*) (Durbin, 1950; 1951; 1971; HILL, 1987). Dos indicadores de erros residuais, R-WP é o de maior significado (Young, 1995) e aquele que melhor reflete o progresso de um refinamento, uma vez que é requerido que ele baixe em conjunto com o avanço do refinamento, até o menor valor possível. O parâmetro S ou “adequação do ajuste” (*Goodness of fit*), é a razão do valor do erro residual R-WP pelo R-EXP, e caso o R-WP seja mínimo e o S esteja próximo de 1, o refinamento será considerado satisfatório (TOBY, 2006). Portanto, os valores da Tabela 4.1 se enquadram nas condições expostas, e assim, pode-se afirmar que o refinamento teve um bom grau de ajuste.

A Tabela 4 mostra os sítios, as posições atômicas (x, y, z) e fator de ocupação (S_0) dos átomos da fase majoritária α -BNO do pó calcinado.

Tabela 4- Parâmetros de sítio, posições atômicas e fator de ocupação, refinados para a fase α -BNO.

Átomos	Sítio	x	y	z	So
Bi1	4 c	0.25	0.5	0,78079	1
Nb1	4 d	0,34555	0.25	0.25	1
O1	8 e	0,14409	0,30090	0,50076	1
O2	8 e	0,40978	0,09561	0,40834	1

Fonte: Próprio autor.

A Tabela 5 mostra os sítios, as posições atômicas (x , y , z) e fator de ocupação (S_0) dos átomos da fase secundária $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ do pó calcinado.

Tabela 5- Parâmetros de sítio, posições atômicas e fator de ocupação, refinados para a fase $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$.

Átomos	Sítio	x	y	z	So
Bi1	2 a	0.0	0.5	0,0	1
Bi2	4 c	0.2476	0.03574	0.50622	1
Bi3	4 c	0.3675	0.526	0.484	1
Nb1	4 c	0,10303	0.503	0.48	1
Nb2	2 b	0.5	0.0	0.56982	1
O1	2 a	0,0	0,5	0,393	1
O2	4 c	0.1949	0.55	0.426	1
O3	4 c	0.097	0.187	0.28	1
O4	4 c	0.0844	0.754	0.234	1
O5	4 c	0.413	0.02	0.395	1
O6	4 c	0.505	0.218	0.19	1
O7	4 c	0.305	0.263	0.229	1
O8	4 c	0,305	0,748	0,211	1

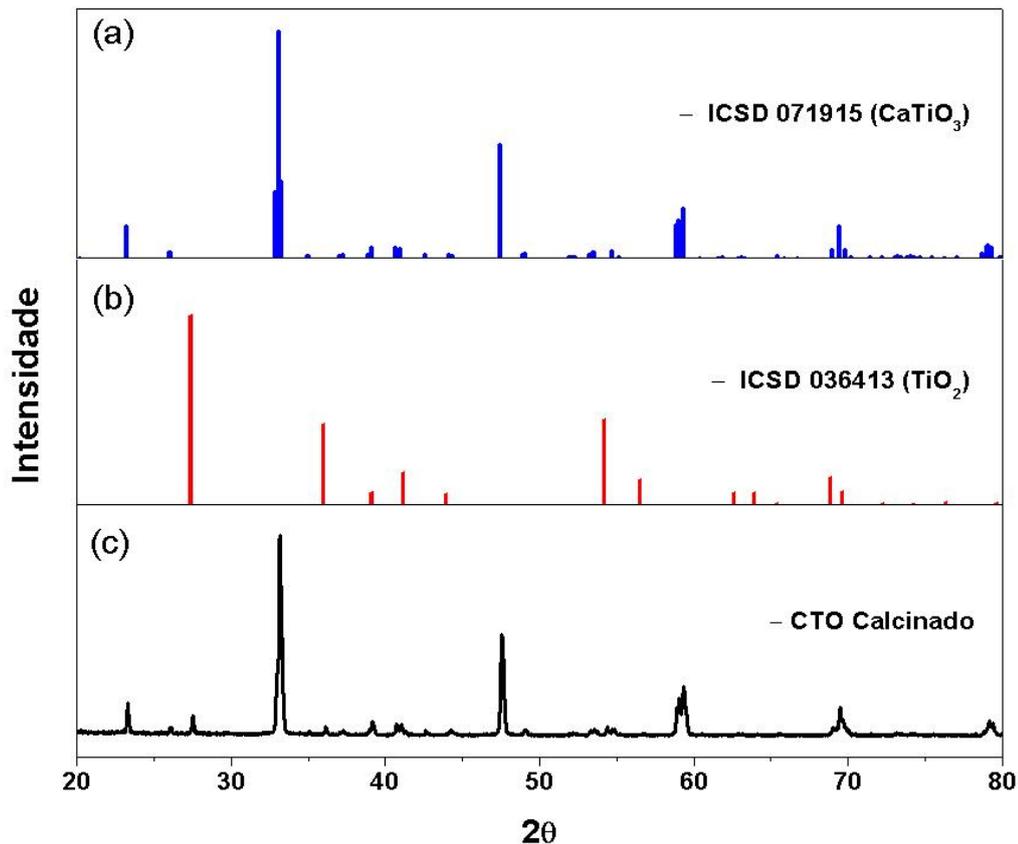
Fonte: Próprio autor.

4.1.1.2 CTO Calcinado

O processo de fabricação do CTO foi feito com o propósito na obtenção da fase ortorrômbica do CTO, indicada na literatura como a fase do CaTiO_3 que pode ser produzida na menor das temperaturas (1100 °C) de obtenção de possíveis fases do CTO.

Os dados do difratograma do pó do CTO calcinado a 1100 °C por 4 h, obtido pela difração de raio-X, também foram submetido a análise no software *Philips X'Pert HighScore* com a finalidade de comparação dos picos obtidos com o difratogramas padrões (ICSD). Os difratogramas são apresentados na Figura 36.

Figura 36– Gráfico comparativo do (a) Difratograma padrão CaTiO_3 , (b) Difratograma padrão TiO_2 e (c) o do pó calcinado CTO.



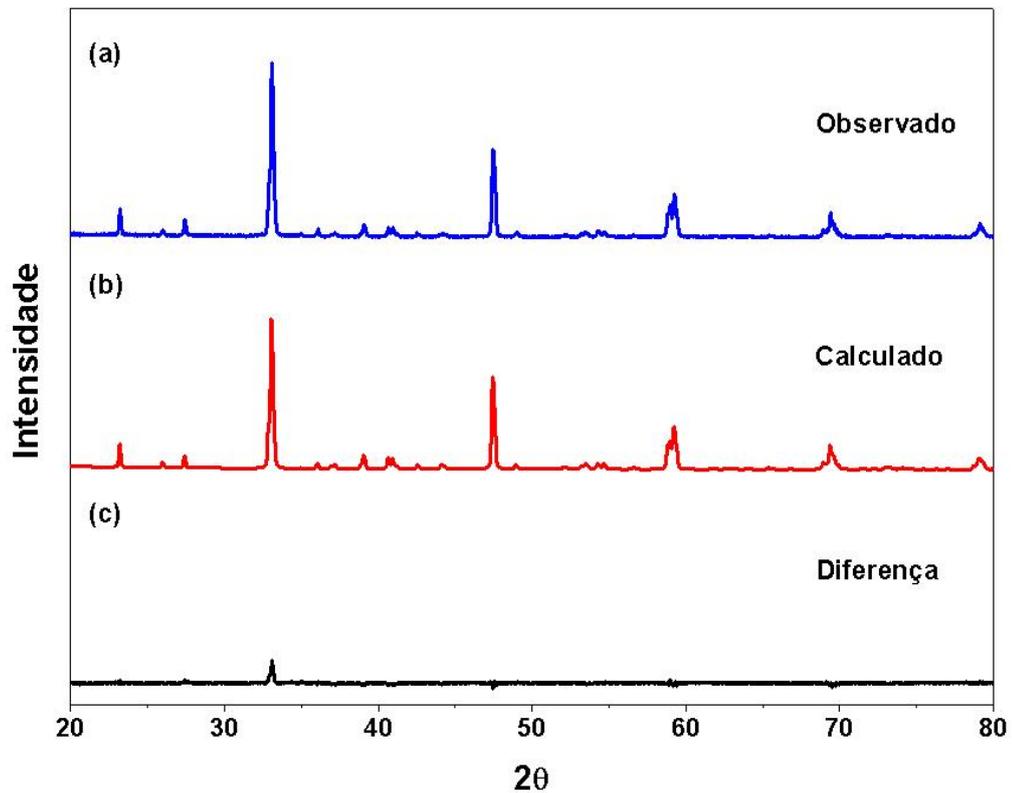
Fonte: Próprio autor.

A comparação dos difratogramas mostrou que o pó calcinado é composto de duas fases, a fase desejada CaTiO_3 (BUTTNER, R.H, 1992) e uma fase espúria, TiO_2 (MEAGHER, 1979). Na inspeção visual da Figura 36, o padrão de difração do CTO calcinado apresenta de forma clara a presença da fase ortorrômbica CaTiO_3 . Além disto, a fase parece

ser majoritária, visto que a maioria dos picos de difração do difratograma padrão encontram-se em concordância com a difração do pó calcinado, porém, a confirmação desta majoritariedade somente é comprovada no refinamento Rietveld, quando estimada a quantificação de fases.

Os resultados obtidos no refinamento Rietveld e a inspeção visual dão uma ideia sobre a qualidade do refinamento, porém os índices de confiança é que revelam e mensuram com mais precisão sobre a qualidade do ajuste. A Figura 37 (a-c) apresenta o difratograma observado, calculado e a diferença respectiva para o refinamento Rietveld da análise de DRX feita para o pó calcinado do CTO.

Figura 37– (a) Difratograma padrão observado, (b) Difratograma padrão calculado e (c) a diferença entre os padrões observado e calculado do pó calcinado CTO.



Fonte: Próprio autor.

Na figura 37, é possível verificar que a diferença entre o difratograma observado e calculado é mínima, o que comprova que o refinamento teve um bom ajuste.

O refinamento de Rietveld para os dados do raio-x do pó calcinado do CTO mostra que a fase ortorrômbica CaTiO_3 apresenta 91,04% em massa molar, o que garantiu o sucesso da fabricação da fase desejada. Os parâmetros de rede do refinamento são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6– Parâmetros de rede do refinamento da amostra em pó do CTO calcinado.

a	5.3852Å	b	5.4397Å	c	7.6451Å
α	90	β	90	γ	90
Densid. (g/cm ³)	4.034	Massa (%)	94.54	Massa Molar (%)	91.04
R-P (%)	12.08	R-WP (%)	16.84	R-EXP. (%)	16.00
S	1.05	D – W	0.16	Grupo Espacial	P B M N (62)

Fonte: Próprio autor.

Na Tabela 6, os parâmetros de rede comprovam que a fase majoritária CTO é ortorrômbica, uma vez que $a \neq b \neq c$ e $\alpha = \beta = \gamma = 90$. Os indicadores de erros residuais, R-WP, R-EXP e o parâmetro S (*Goodness of fit*), se enquadram nas condições de um refinamento que teve um bom grau de ajuste.

A Tabela 7 mostra os sítios, as posições atômicas (x, y, z) e fator de ocupação (S_0) dos átomos da fase majoritária CaTiO₃ do pó calcinado.

Tabela 7- Parâmetros de sítio, posições atômicas e fator de ocupação, refinados para a fase CTO.

Átomos	Sítio	x	y	z	S_0
Ti1	4 b	0.0	0.5	0,0	1
Ca1	4 c	0,99513	0.03158	0.25	1
O1	4 c	0,06647	0,47675	0,25	1
O2	8 d	0,7097	0,29359	0,03987	1

Fonte: Próprio autor.

A Tabela 8 mostra os sítios, as posições atômicas (x, y, z) e fator de ocupação (S_0) dos átomos da fase secundária TiO₂ do pó calcinado.

Tabela 8- Parâmetros de sítio, posições atômicas e fator de ocupação, refinados para a fase TiO₂.

Átomos	Sítio	x	y	z	S_0
Ti1	2 a	0.0	0.0	0,0	1
O1	4 f	0,30021	0,30021	0,0	1

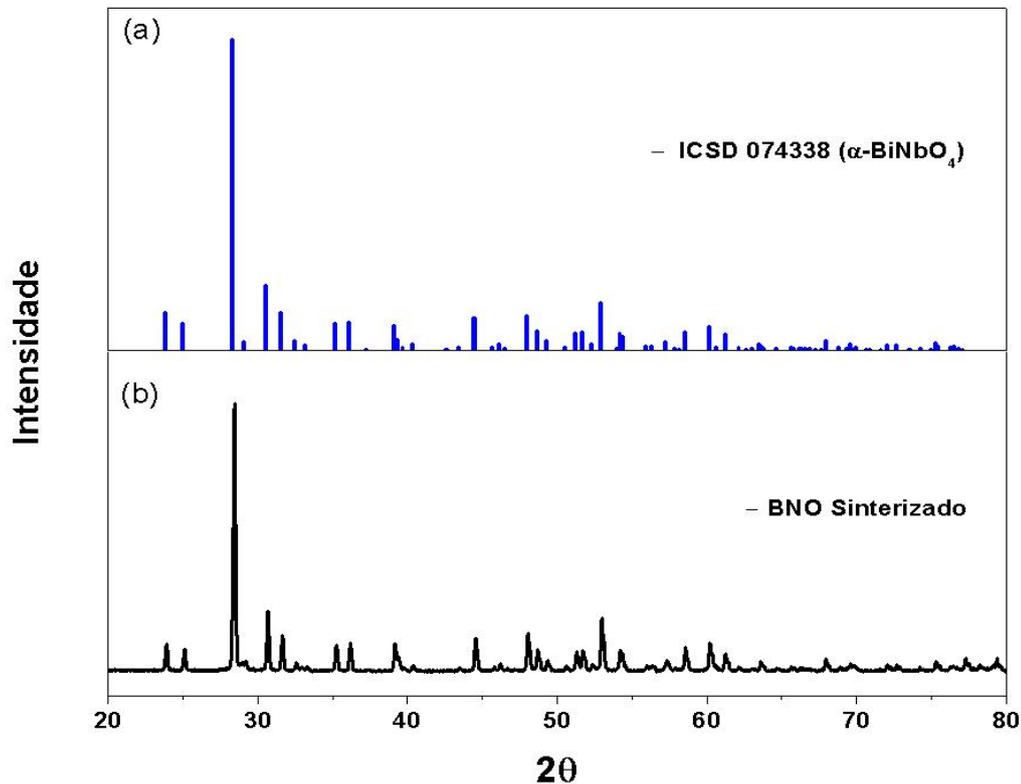
Fonte: Próprio autor.

4.1.1.3 BNO Sinterizado

Para as amostras sinterizadas a 925 °C, tanto as puras (BNO e CTO) como também para os compósitos (BC20, BC40, BC60 e BC80), os padrões de difração de Raios-X foram obtidos e comparados com os padrões de referência ICSD com o auxílio do programa *X'Pert HighScore Plus*. O intuito desta análise é verificar visualmente se as fases BNO e CTO calcinadas anteriormente estão presentes nos difratogramas das amostras sinterizadas puras e compósitos, e se houve ou não a formação de fases secundárias.

Na Figura 38 é apresentado o padrão de difração obtido da amostra BNO sinterizada e esta é comparada com o padrão α -BiNbO₄ da literatura.

Figura 38– Gráfico comparativo do (a) Difratograma padrão α -BiNbO₄ e (b) Difratograma obtido da amostra sinterizada de BNO.



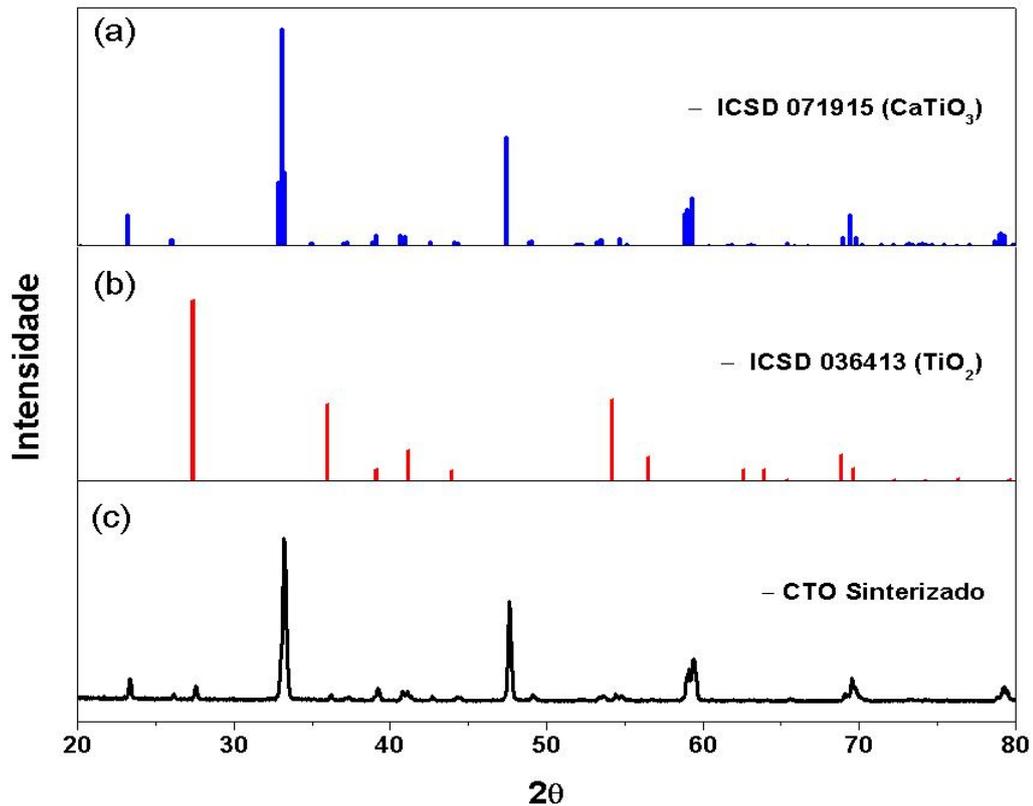
Fonte: Próprio autor.

Os resultados mostram o aparecimento da fase única α -BiNbO₄, com todos os picos comparativos contemplados. O gráfico do BNO sinterizado (Figura 38) se apresenta diferente do gráfico do BNO calcinado (Figura 31), onde é mostrado o aparecimento da fase Bi₅Nb₃O₁₅, além da fase α -BiNbO₄. O desaparecimento ou a minimização da fase Bi₅Nb₃O₁₅ ficou por conta da maior temperatura a que as amostras foram expostas (925 °C) em comparação ao pó calcinado (850 °C).

4.1.1.4 CTO Sinterizado

Na Figura 39 é apresentado o padrão de difração obtido da amostra CTO sinterizada e esta é comparada com o padrão CTO da literatura.

Figura 39– Gráfico comparativo do (a) Difratoograma padrão CaTiO_3 , (b) Difratoograma padrão TiO_2 e (c) o da amostra sinterizada de CTO.



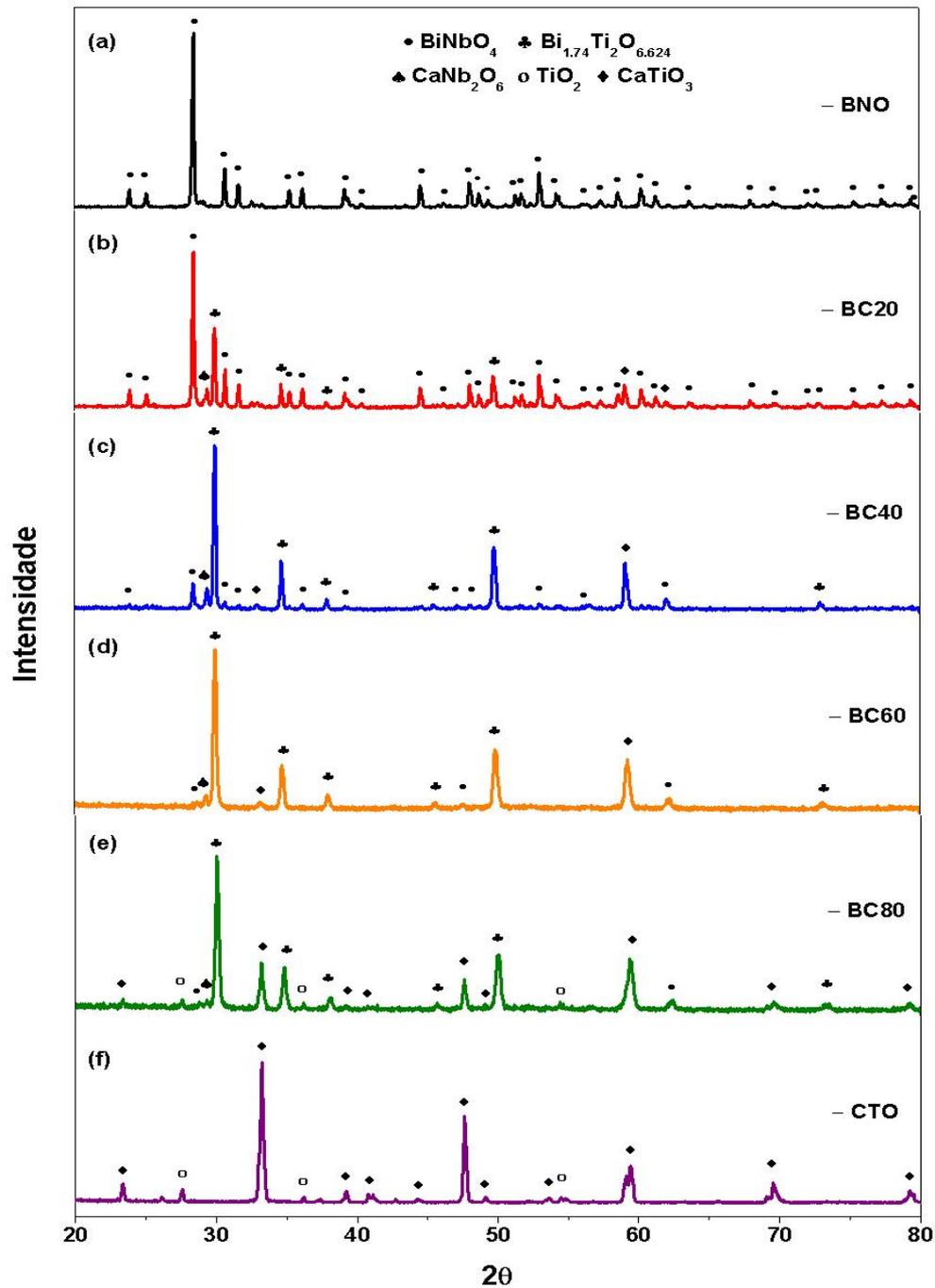
Fonte: Próprio autor.

O software mostra visualmente o aparecimento das fases CaTiO_3 e TiO_2 . O gráfico do CTO sinterizado (Figura 39) apresenta-se semelhante ao gráfico do CTO calcinado (Figura 36), onde a fase TiO_2 aparece como fase secundária. Portanto a sinterização do CTO não promoveu alterações nas fases do pó previamente calcinado.

4.1.1.5 Compósitos Sinterizados

Na Figura 40 são apresentados os padrões de difração de todas as amostras sinterizadas com a finalidade de comparar as amostras dos compósitos com as amostras puras, verificando o possível surgimento de fases secundárias que por ventura apareçam por uma eventual reação nas fases do CTO e do BNO.

Figura 40– Gráfico comparativo dos difratogramas das amostras sinterizadas (a) BNO, (b) BC20, (c) BC40, (d) BC60, (e) BC80 e (f) CTO.



Fonte: Próprio autor.

A comparação das amostras de compósitos (b), (c), (d) e (e), com as amostras puras (a) e (f), revelam que todos os compósitos apresentam picos da fase CaTiO_3 e $\alpha\text{-BiNbO}_4$, porém os compósitos apresentaram também fases secundárias, o que indica uma possível reação envolvendo as fases contidas no BNO e no CTO. Todos os compósitos apresentam as fases secundárias $\text{Bi}_{1.74}\text{Ti}_2\text{O}_{6.624}$ e CaNb_2O_6 e tanto a evolução das fases puras como a evolução das secundárias podem ser vistas na Figura 40 onde é apresentado com detalhes os picos de todas as fases. O compósito BC80, além de apresentar as fases puras e

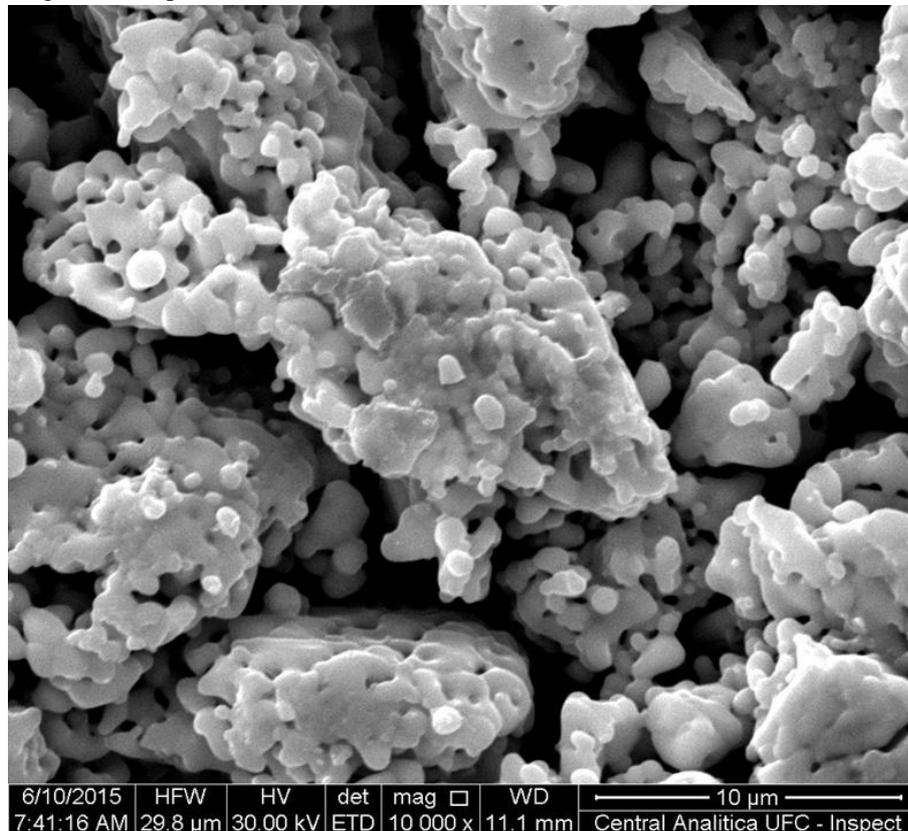
secundárias já mencionadas, apresenta a fase TiO_2 que aparece no CTO puro calcinado e sinterizado. Conclui-se, portanto, que para todos os compósitos, as fases $\alpha\text{-BiNbO}_4$, CaTiO_3 , $\text{Bi}_{1.74}\text{Ti}_2\text{O}_{6.624}$ e CaNb_2O_6 estão presentes na estrutura, além de todas estas fases, a amostra BC80 apresentou a fase TiO_2 .

4.1.2 Microestrutura

As microestruturas foram analisadas através de micrografias obtidas por Microscópio Eletrônico de Varredura, onde as superfícies das amostras sinterizadas são apresentadas com fator de ampliação de 10.000X. As microestruturas de todas as amostras revelam a presença de grãos de tamanhos variados com contornos bem definidos, indicando a natureza policristalina do material.

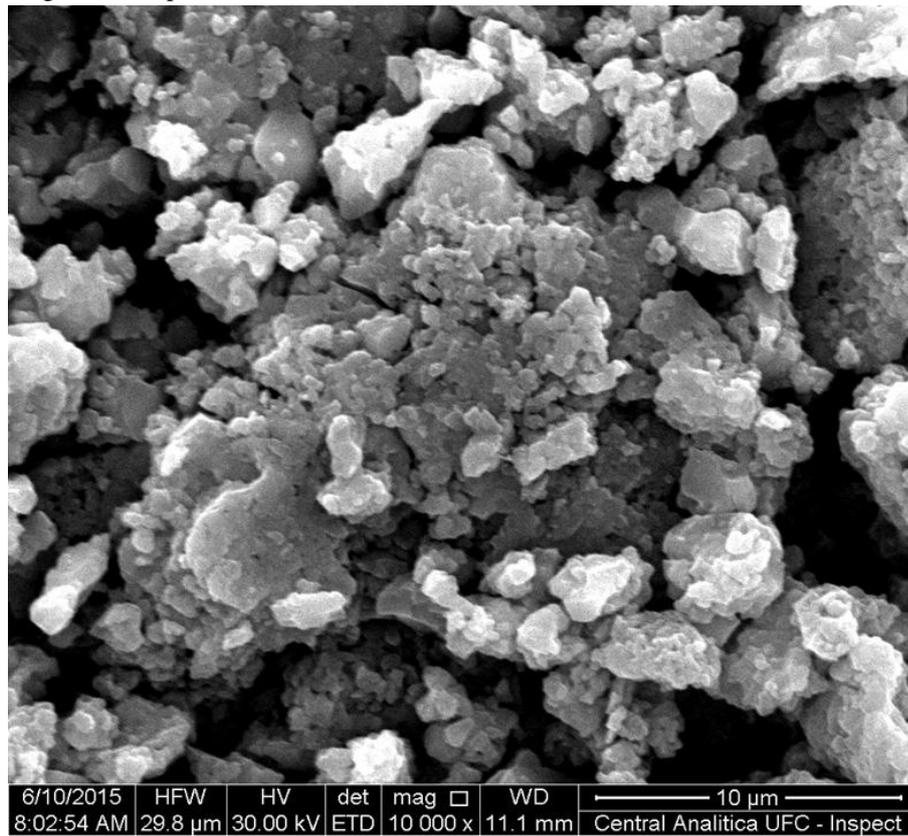
A Figura 41 e 42 apresenta a micrografia da amostras puras BNO e CTO, e as Figuras 43, 44, 45 e 46 apresentam respectivamente as micrografias das superfícies dos compósitos BC20, BC40, BC60 e BC80.

Figura 41– Micrografia da superfície da amostra BNO.



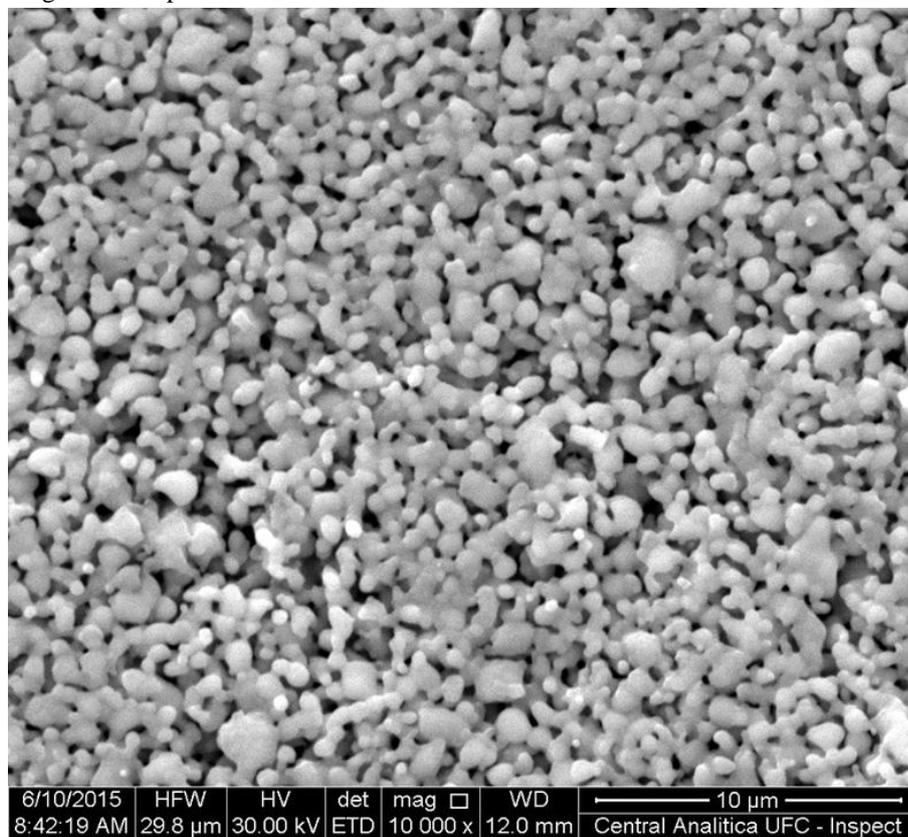
Fonte: Próprio autor.

Figura 42– Micrografia da superfície da amostra CTO.



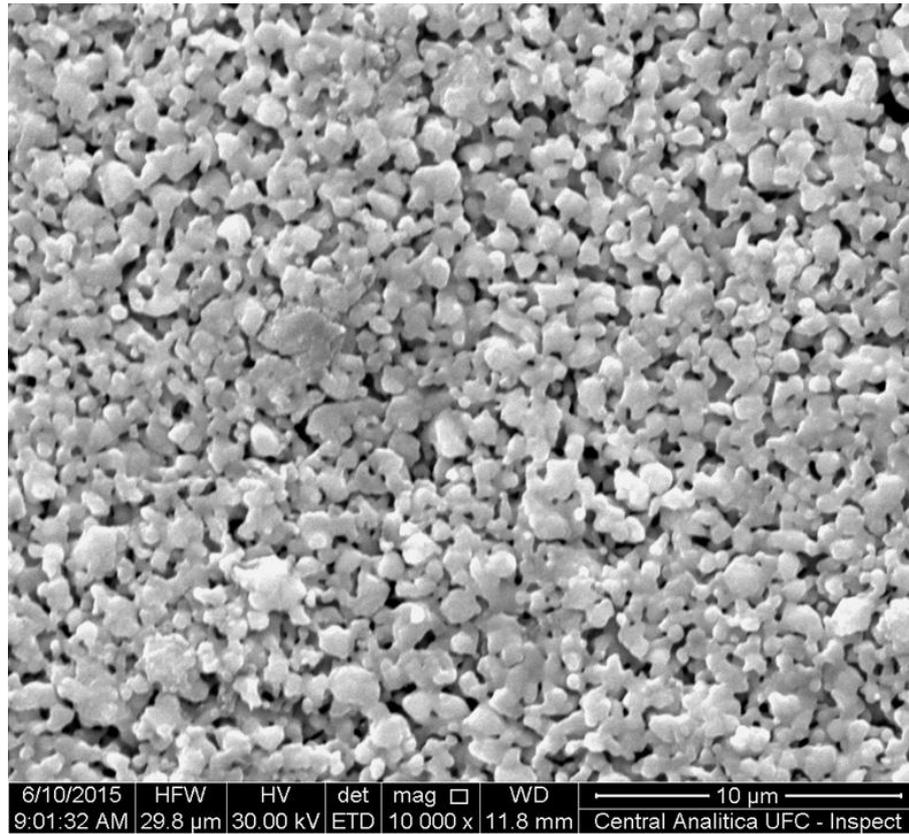
Fonte: Próprio autor.

Figura 43– Micrografia da superfície da amostra BC20.



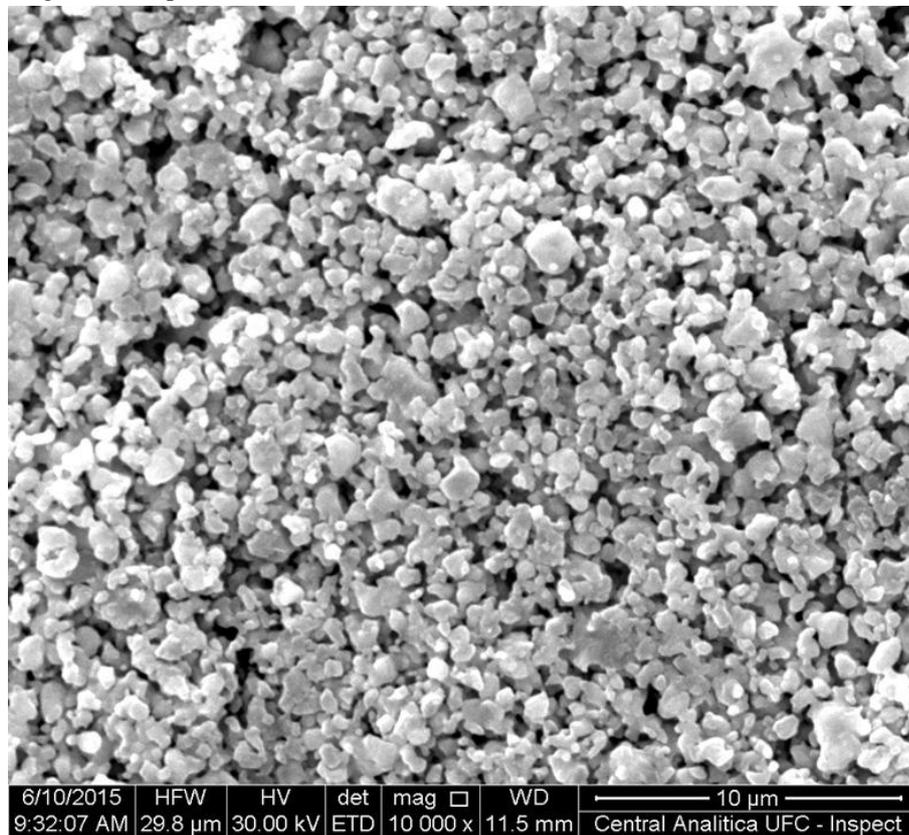
Fonte: Próprio autor.

Figura 44– Micrografia da superfície da amostra BC40.



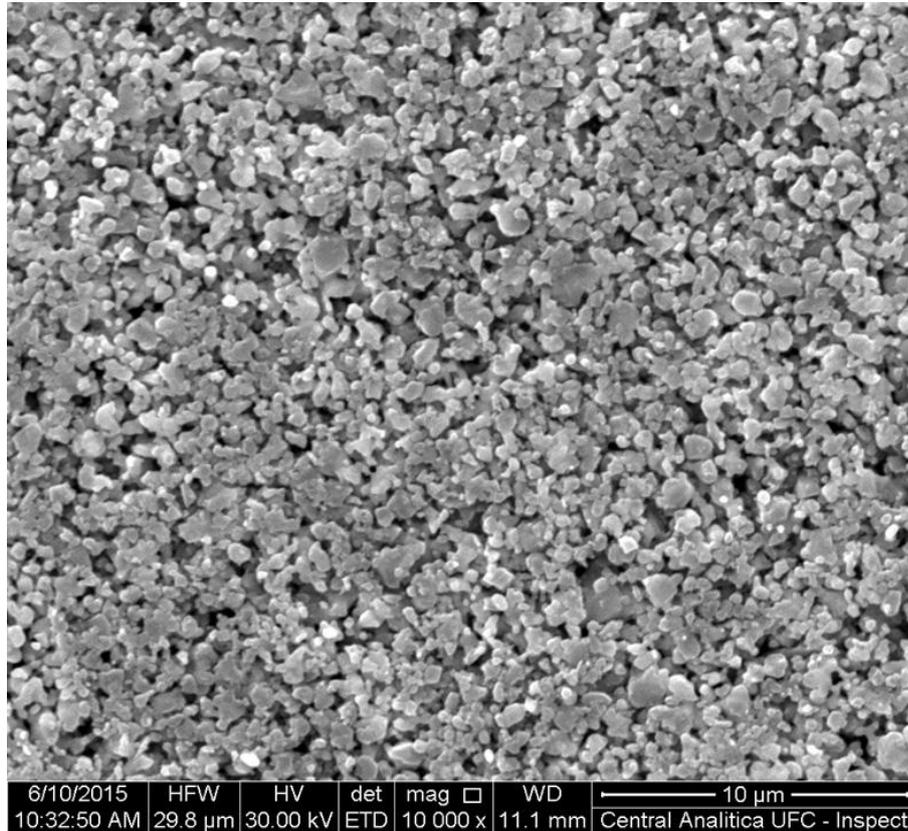
Fonte: Próprio autor.

Figura 45– Micrografia da superfície da amostra BC60.



Fonte: Próprio autor.

Figura 46– Micrografia da superfície da amostra BC80.



Fonte: Próprio autor.

4.1.2.1 Análise de Morfologia

A amostra BNO apresenta uma superfície porosa com distribuição de grãos uniforme e com formação de aglomerados. Os grãos apresentam morfologia globular e seus tamanhos variam aproximadamente de 1 a 4 µm. Os poros do BNO apresentam-se com dimensões superiores aos dos tamanhos de grãos, o que reflete uma amostra de baixa densificação microestrutural.

A amostra CTO apresenta em sua superfície tamanhos de grãos que variam de 1 a 6 µm aproximadamente. A morfologia dos grãos é bastante irregular na presença de aglomerados, seus poros, assim como no BNO, apresentam-se com dimensões superiores aos dos tamanhos de grãos.

Nos compósitos, é perceptível e já esperada uma evolução morfológica quanto da diminuição do BNO e aumento do CTO. A medida que a porcentagem do BNO, com sua morfologia globular, vai diminuindo, a morfologia mais irregular do CTO vai crescendo. É notória também para os compósitos, a diminuição dos aglomerados de grãos e uma melhor distribuição na superfície quando comparado com os aglomerados de grãos das amostras

puras de BNO e CTO. Entre os compósitos, o tamanho de grão parece ser maior para a amostra BC40 e BC60, e menor para a amostra BC80, isto se deve ao fato da dependência de tamanho de grão estar ligada a concentração do BNO e CTO, assim como também, à suas fases secundárias. Isso implica que existe uma concentração ideal onde o balanço de todas as fases implicará em um maior tamanho de grão. No geral, os grãos dos compósitos apresentaram distribuição similar e considerável complexidade por conta da diversidade de estruturas de difícil comparação.

4.1.2.2 Análise de Densificação através das Micrografias

As amostras puras têm um padrão de densificação semelhante, de forma que olhando para as micrografias, é difícil fazer qualquer previsão de nível de porosidade, ficando esta análise a ser elucidada no tópico seguinte através do método de Arquimedes, onde foi possível calcular as densidades relativas das amostras puras, quando comparadas as densidades obtidas pelo método ao encontrado no refinamento estrutural de raio-x com os pós calcinados.

Por outro lado, é possível prever o melhoramento na densificação dos compósitos, visto que apresentam diferentes padrões de densificação em comparação com as puras. É visível que para os compósitos, houve redução de porosidade e um melhor arranjo dos grãos quando comparado com as puras, o que aumentou a densificação cerâmica. Isso tem reflexo nas características mecânicas do material e para além, nas características elétricas onde as perdas são reduzidas para as amostras mais densas.

4.1.3 Densidades pelo Método de Arquimedes

O método de Arquimedes foi utilizado através do uso de picnômetro para determinar a densidade das amostras cerâmicas sinterizadas. Os resultados de densidade serão utilizados para corroborar os resultados microestruturais já apresentados e os resultados dielétricos no tópico seguinte.

A Tabela 9 apresenta os resultados das amostras puras BNO e CTO. Segundo KAGATA (1992, p. 3152) a cerâmica de fase pura BiNbO_4 tem difícil densificação. Isto se deve ao fato do seu alto grau de porosidade. Por esse motivo, a maioria dos estudos com a fase BiNbO_4 se encontram atrelados a dopagens, que tem o intuito de promover a fase líquida para aumentar a densificação.

Tabela 9– Densidade experimental, teórica e densificação (%) das amostras puras.

Amostra	Densidade Experimental (g/cm ³)	Densidade Teórica (g/cm ³)	Densificação (%)
BNO	4.20	7,332	57,28
CTO	2.42	4,034	60

Fonte: Próprio autor.

A baixa densificação do BNO (57,28% da teórica) apresentada na Tabela 9 confirma o que outros autores já afirmavam sobre essa difícil densificação do BiNbO₄. A amostra de fase pura CTO, também apresentou baixa densificação (60%) quando correlacionada com a densidade teórica da fase refinada no raio-x. O motivo é que baixamos a temperatura de sinterização tradicional para esta cerâmica, o que promoveu mais porosidade a amostra. Na literatura, é comum ver a sinterização do CaTiO₃ com temperatura de 1300°C, porém com o intuito de que tivéssemos uma mesma temperatura para todas as amostras, o CTO foi sinterizada a 925 °C, temperatura essa que garante a fase ortorrômbica tanto do CaTiO₃, quanto do BiNbO₄, fases estas de baixas temperaturas (< 1000 °C) requeridas no início do projeto de estudo e com vistas ao menor gasto de energia possível. Vale lembrar que acima da temperatura de 925 °C, a fase ortorrômbica do BiNbO₄ começa a transitar para a fase triclínica, o que aumentaria o grau de fase secundária na amostra, comprometendo as características dielétricas.

A Tabela 10 apresenta os resultados experimentais das densidades medidas através do método de Arquimedes, para todas as amostras sinterizadas, tanto puras quanto as amostras de compósitos.

Tabela 10– Densidades experimentais das amostras puras e compósitos.

Amostra	Densidade Experimental (g/cm ³)
BNO	4,20
BC20	4,33
BC40	3,89
BC60	3,24
BC80	2,81
CTO	2,42

Fonte: Próprio autor.

Repetem-se aqui as densidades experimentais obtidas para as amostras puras, no intuito de comparar estas com as densidades experimentais dos compósitos. Em um primeiro momento podemos analisar as amostras puras, onde é verificado que a amostra CTO tem densidade menor que a densidade da amostra de BNO. Este resultado é graças colaboração da maior densidade atômica dos constituintes do BNO, constatado na densidade teórica da Tabela 9. Os dados apresentado também mostram que compósitos como o BC20, têm densidade maior que as amostras puras BNO e CTO. Esta afirmação é confirmada pelo resultado obtido nas micrografias, onde a redução de poros e a melhora na distribuição destes foram visíveis para todos os compósitos quando comparado com as amostras puras. Os compósitos também mostram que de acordo com a entrada de maior quantidade de CTO, a densidade vai caindo, o que era de se esperar uma vez que a densidade do CTO foi menor que a do BNO.

4.2 Caracterização Dielétrica

A caracterização dielétrica foi realizada na região de radiofrequência e Microondas, onde características dielétricas foram reveladas para as amostras puras e os compósitos, em temperatura ambiente e com variação de temperatura. O estudo detalha os efeitos das fases nos compósitos assim como também a influência da temperatura nas propriedades dielétricas.

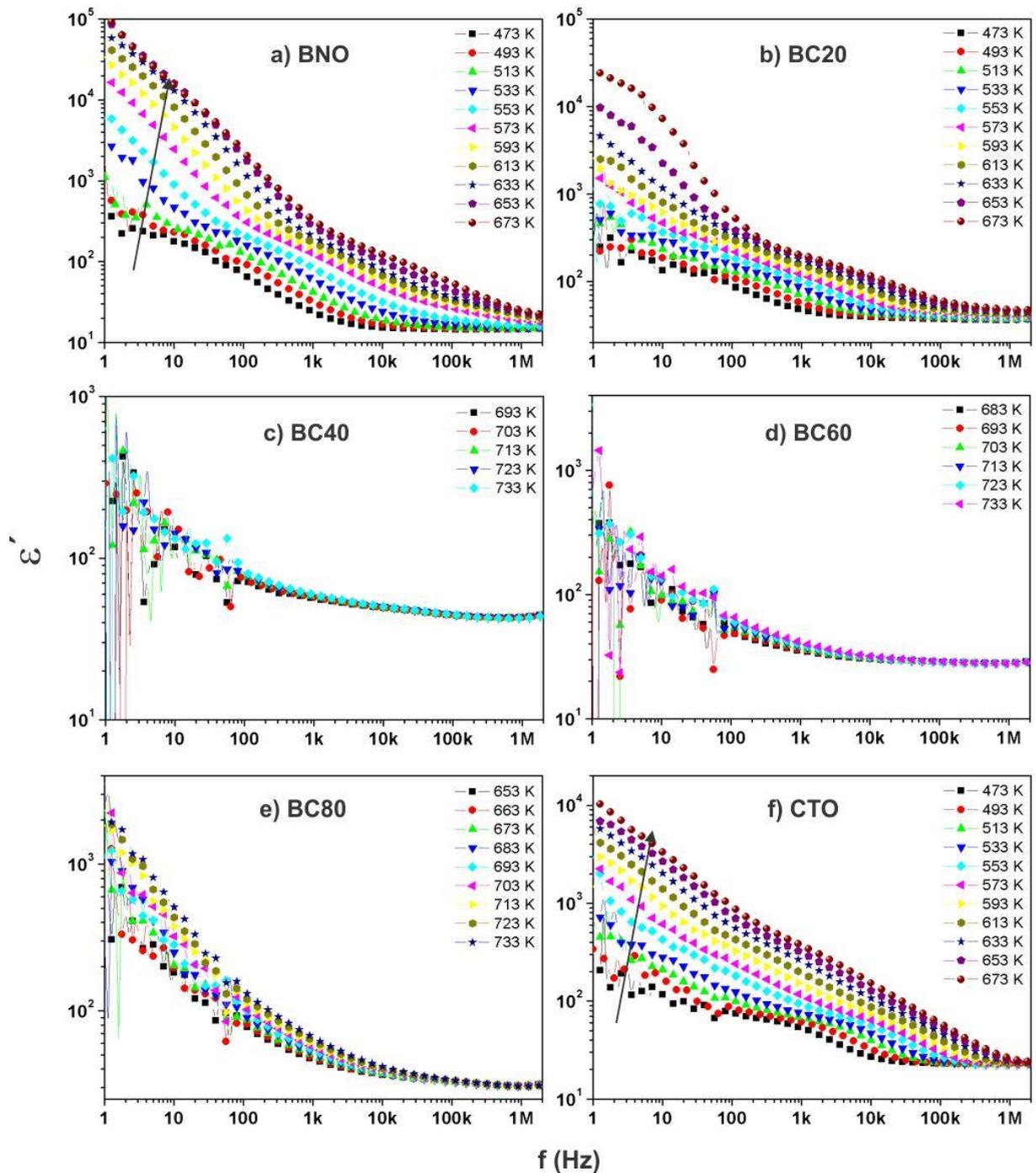
4.2.1 Análise dielétrica em Radiofrequência

A análise em radiofrequência das amostras ocorreu com variação de temperatura de 300 a 733 K e as medidas foram realizadas de forma ascendente na escala de temperatura. Apesar de terem sido executadas, dois fatores limitaram a apresentação das curvas de temperaturas abaixo de 473 K: o primeiro, devido aos altos valores de impedância das amostras, onde as curvas apresentam muito ruído inviabilizando a análise; o segundo fator foi à alta higroscopicidade que conduziu as análises a serem realizadas acima de 473 K, onde a influencia da umidade não foi evidenciada. Estes fatores, apesar de limitar a escala de temperatura apresentada, não comprometeram a finalidade do estudo. Portanto, tendo em vista as limitações, os resultados das amostras BNO, CTO e BC20, são apresentados com temperatura entre 473 a 673 K, a BC40 de 693 a 733 K, a BC60 de 683 a 733 K e a BC80 de

653 a 733 K. As respostas elétricas em função da frequência (1 Hz a 2 MHz) são apresentadas em diagramas de Bode e as análises de grão e contorno de grão, em diagrama de Argand.

A permissividade complexa ($\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$) foi estudada a partir do formalismo do plano complexo $Z^* = 1/(j\omega C_o \epsilon^*)$. A Figura 47 apresenta as medidas da parte real da permissividade dielétrica das amostras puras e dos compósitos em função da frequência. A faixa de frequências considerada vai de 1 Hz a 2 MHz.

Figura 47– Parte real da permissividade dielétrica (ϵ_r') em função da frequência e da temperatura para as amostras (a) BNO, (b) BC20, (c) BC40, (d) BC60, (e) BC80 e (f) CTO.

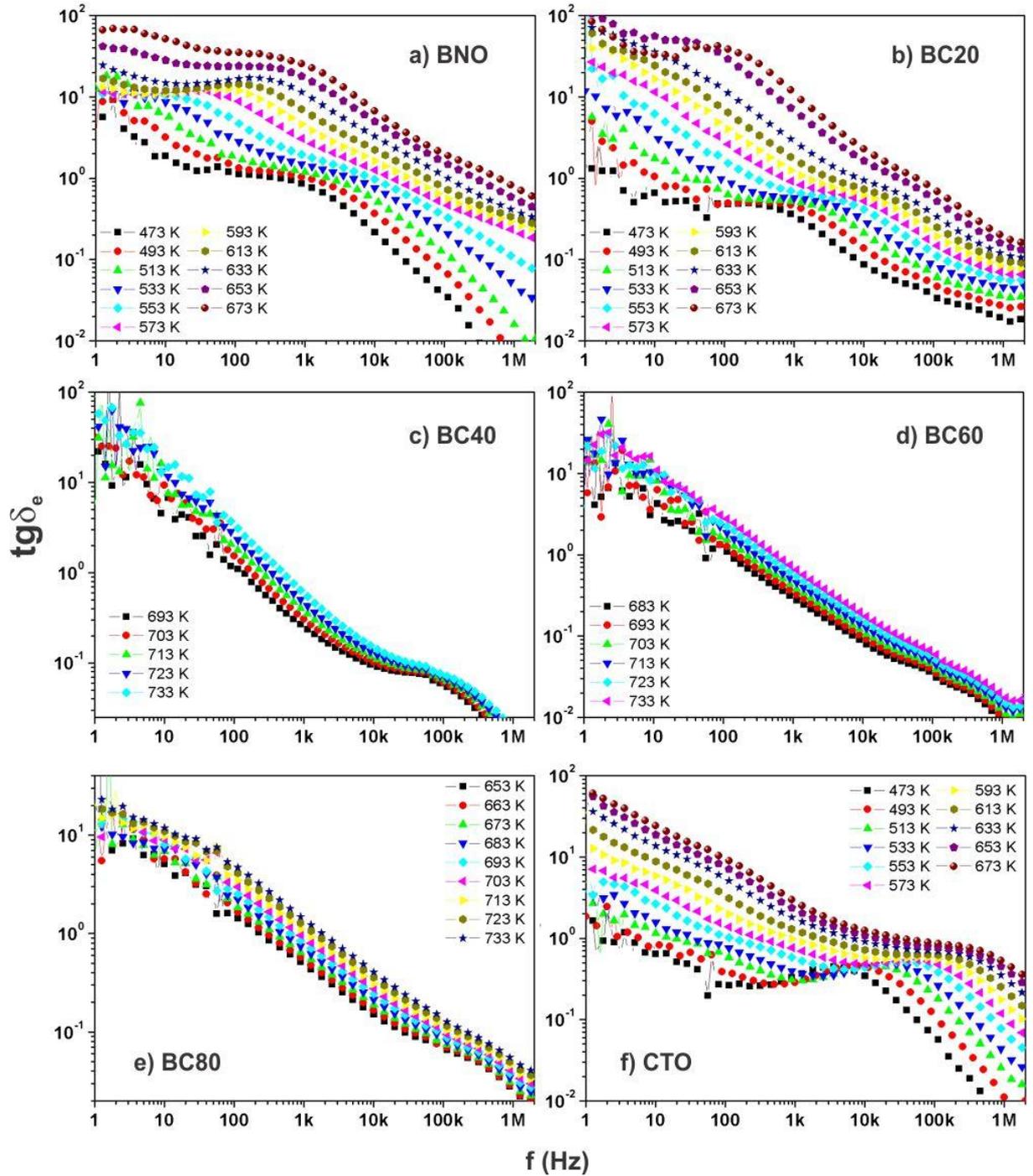


Fonte: Próprio autor.

A dispersão da constante dielétrica real com a frequência é característica de fenômenos de relaxação dielétrica (JONSCHER, 1983). A Figura 47 mostra que, para todas as amostras, a constante dielétrica diminui à medida que cresce a frequência e aumenta com a temperatura, o que é explicado pelo fenômeno da relaxação de dipolos, no qual em baixas frequências os dipolos seguem a frequência do campo aplicado (KUMAR *et al.*, 2006). O comportamento das dispersões nas curvas sugere que os processos de relaxação típicos de orientação rotacional de dipolos livres que acontecem com intensidades diferentes para cada amostra, este efeito tem menor intensidade nas amostras BC40, BC60 e BC80. As setas nas Figuras 47(a) e (f) evidenciam um maior efeito dispersivo em baixas frequências nas curvas das amostras BNO e CTO, atribuído a possíveis cargas espaciais no processo de polarização interfacial de Maxwell (MAXWELL, 1973). Fica claro que a influência da mistura das fases puras nos compósitos muda a permissividade real de forma evidente. Percebe-se também que, ao contrário do que se esperava, as curvas dos compósitos têm o comportamento das curvas bastante distinto quando comparado as amostras puras, o que denota que as fases secundárias tiveram grande influência sobre o comportamento da permissividade. Esta afirmação corrobora com o resultado da análise de raio-x, onde por exemplo, nas amostras BC40, BC60 e BC80, a fase secundária $\text{Bi}_{1.74}\text{Ti}_2\text{O}_{6.624}$ aparece com intensidades de pico maior que as fases precursoras BiNbO_4 e CaTiO_3 .

A Figura 48 mostra a variação da tangente de perdas dielétricas em função da frequência e da temperatura para todas as amostras estudadas. Em baixas frequências, as amostras apresentam perdas dielétricas maior que 1, o que significa que, nestas frequências, as energias armazenada nas cargas são menores que as energias dissipadas, uma vez que $\text{tg } \delta = \epsilon''/\epsilon'$. Em todos os gráficos desta figura, o valor da tangente de perda tende a diminuir com o aumento da frequência e a aumentar com o aumento da temperatura. É visto também que, assim como a análise feita na permissividade, não houve um comportamento linear dos compósitos para a tangente de perdas dielétrica. Essa não linearidade de comportamento, principalmente para as amostras BC40, BC60 e BC80, evidencia novamente o aparecimento da fase secundária $\text{Bi}_{1.74}\text{Ti}_2\text{O}_{6.624}$ já citada nos resultados de permissividade.

Figura 48– Tangente de perdas ($\text{tg } \delta$) em função da frequência e da temperatura para as amostras (a) BNO, (b) BC20, (c) BC40, (d) BC60, (e) BC80 e (f) CTO.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 11- Valores de permissividade dielétrica e tangente de perdas dielétricas em função da temperatura em 1 MHz .

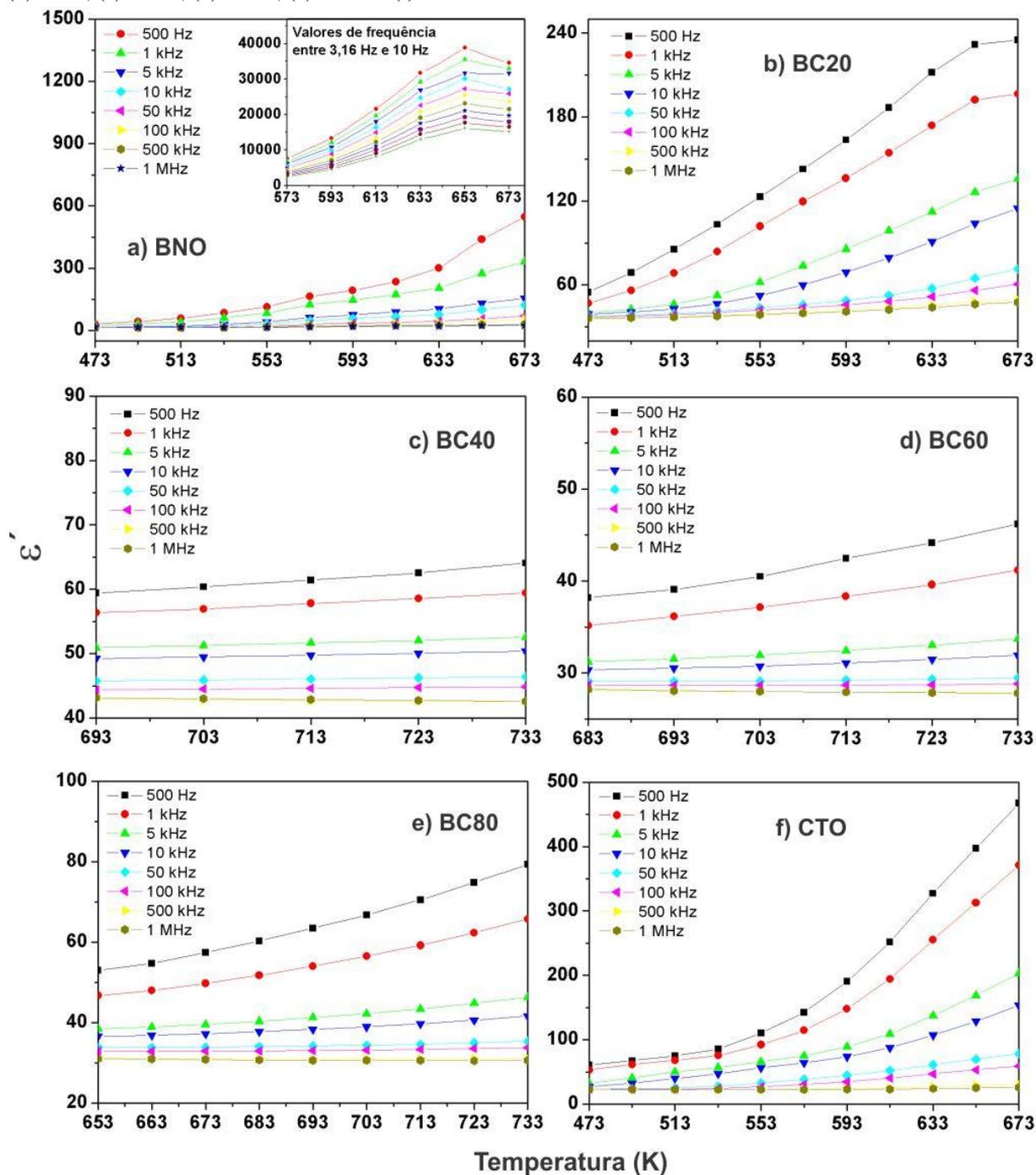
Amostras	BNO		BC20		BC40		BC60		BC80		CTO	
Temp. (K)	ϵ_r'	$tg\delta$										
473	14,62	0,0017	36,04	0,019	48,44	0,00005	31,27	0,0015	33,76	0,00049	23,19	0,0045
493	14,71	0,0046	36,40	0,027	47,72	0,00015	30,86	0,0012	33,33	0,00034	22,92	0,011
513	14,85	0,016	36,90	0,035	47,15	0,00035	30,50	0,00095	32,90	0,0013	22,68	0,023
533	15,26	0,048	37,71	0,046	46,56	0,00065	30,15	0,00048	32,53	0,0028	22,55	0,039
553	16,09	0,105	38,80	0,057	46,03	0,0011	29,82	0,00018	32,18	0,0049	22,55	0,070
573	18,71	0,225	39,88	0,069	45,52	0,0016	29,52	0,00096	31,87	0,0077	22,61	0,107
593	20,54	0,281	40,98	0,082	45,05	0,0024	29,22	0,0021	31,59	0,011	22,84	0,160
613	21,84	0,328	42,43	0,098	44,59	0,0035	28,96	0,0035	31,34	0,016	23,31	0,231
633	22,87	0,399	43,97	0,117	44,17	0,0048	28,72	0,0049	31,14	0,021	24,15	0,326
653	23,95	0,564	46,17	0,153	43,78	0,0064	28,48	0,0066	30,96	0,026	25,11	0,420
673	24,99	0,782	47,66	0,193	43,43	0,0086	28,26	0,0082	30,77	0,029	26,05	0,505

Fonte: Próprio autor.

A Tabela 11 apresenta os valores da permissividade dielétrica e da tangente de perdas dielétricas para as amostras analisadas em função da temperatura (473-673 K) e na frequência de 1 MHz. A escolha da faixa de temperatura e frequência se deu em virtude da melhor aquisição de dados, uma vez que tivemos limitações de medidas já mencionadas anteriormente. Pode-se afirmar que, na frequência de 1 MHz, as amostras BNO, BC20 e CTO, tem um aumento de permissividade com o aumento de temperatura. Os compósitos BC40, BC60 e BC80 tiveram uma diminuição da permissividade com o aumento da temperatura. O aumento da fase $\text{Bi}_{1.74}\text{Ti}_2\text{O}_{6.624}$ nos compósitos BC40, BC60 e BC80, provavelmente é um contribuinte para o comportamento inverso dos valores de permissividade, quando comparados com os valores das amostras do BNO e do CTO. De modo geral, percebe-se o aumento dos valores da tangente de perdas dielétricas com o aumento da temperatura para todas as amostras estudadas. Os maiores valores de permissividade, assim como os menores valores de tangente de perda dielétrica, foram conseguidos nas amostras BC40, BC60 e BC80. Isto se deve ao fato não só do surgimento da fase $\text{Bi}_{1.74}\text{Ti}_2\text{O}_{6.624}$, mas também da maior compactação granular e aumento de grão destes compósitos, como visto na análise da microestrutura.

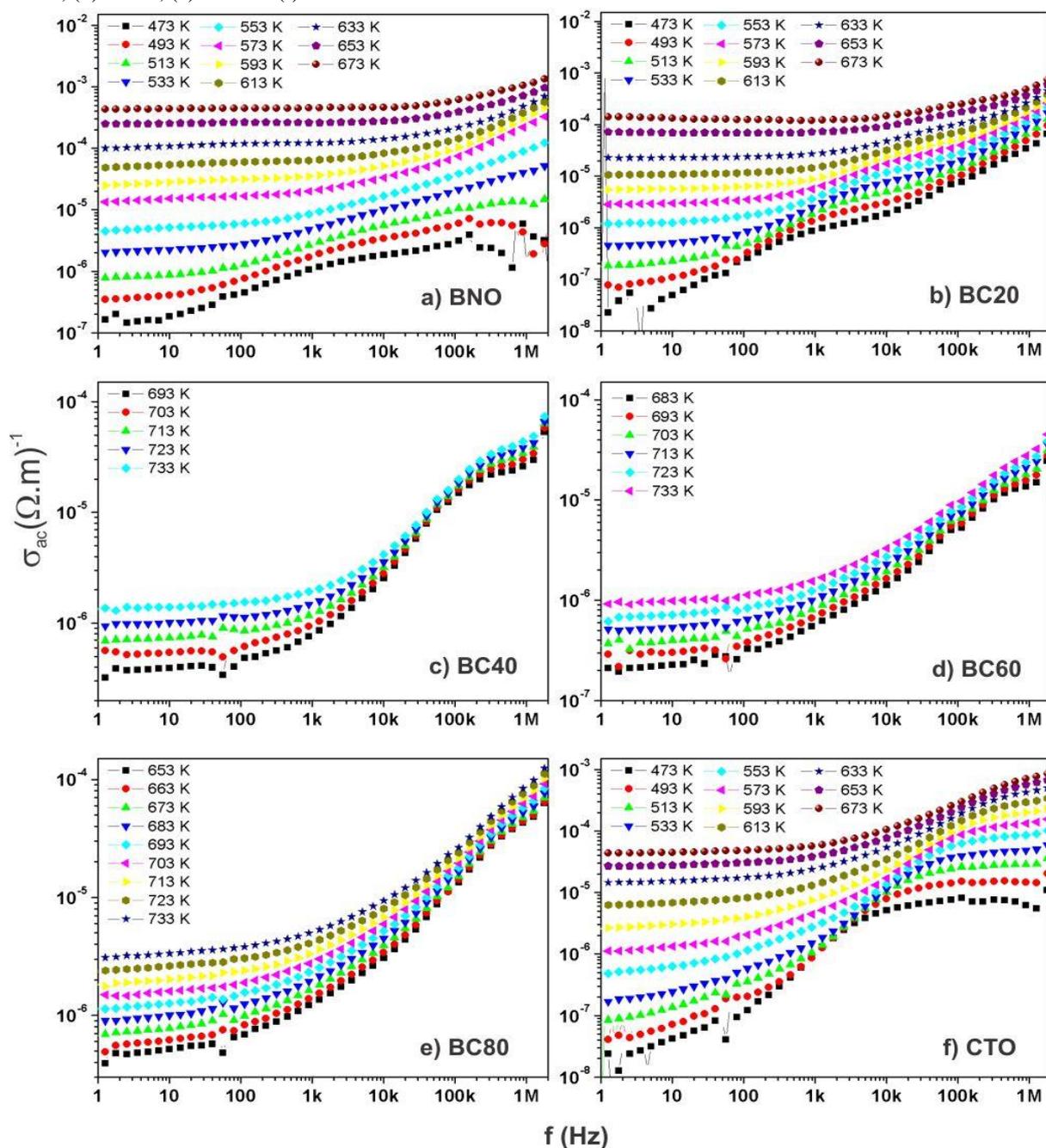
A Figura 49 apresenta a variação da permissividade dielétrica em função da temperatura, de maneira geral apresenta-se as curvas de 500 Hz à 1 MHz para todas as amostras. Na Figura 4.16(a), a amostra do BNO apresenta um pico de transição nas curvas de 3,16 Hz a 10 Hz, por volta da temperatura de 653 K. Ayyub *et al.* (1986, p. 8137–8140) cita em seu trabalho que o BNO é antiferroelétrico à temperatura ambiente, torna-se ferroelétrico a 640 K e paraelétrico a 840 K, portanto, a transição vista no BNO é uma transição antiferroelétrica para ferroelétrica conforme literatura. Segundo Dole *et al.* (1978, p. 277), o CTO é paraelétrico em temperatura ambiente e este estado parece perdurar, pelo menos até a temperatura de 673 K, onde, em nosso estudo, o CTO não apresenta picos de transição (Figura 4.16(f)). Assim como o CTO, os compósitos não apresentaram picos na permissividade em função da temperatura e frequência, portanto não apresentaram transições.

Figura 49– Permissividade dielétrica em função da temperatura e da frequência para as amostras (a) BNO, (b)BC20, (c) BC40, (d) BC60, (e) BC80 e (f) CTO.



A Figura 50 mostra a variação da condutividade em função da frequência e da temperatura para todas as amostras. A condutividade (σ) foi calculada a partir dos dados dielétricos usando a relação empírica, $\sigma = \omega \epsilon_0 \epsilon_r'' = \omega \epsilon_0 \epsilon_r' \tan \delta$, onde ω é a frequência angular, e ϵ_0 é a permissividade livre do espaço.

Figura 50– Condutividade ac em função da frequência e da temperatura para as amostras (a) BNO, (b) BC20, (c) BC40, (d) BC60, (e) BC80 e (f) CTO.



Fonte: Próprio autor.

A Figura 50 revela a existência de dispersão na condutividade com relação à frequência para todas as amostras, e de maneira geral, a partir de 100 Hz, a dispersão fica mais visível. Para todas as amostras, a condutividade aumenta com a temperatura. A amostra de BNO apresenta a maior condutividade em frequências dc a partir de 1 Hz, quando

comparada com as outras amostras. É possível afirmar também que a condutividade reduziu em todos os compósitos, tendo as amostras BC40, BC60 e BC80, uma redução mais significativa por conta da maior densificação obtida. Todas as amostras apresentam um aumento no valor de σ com o aumento da frequência, comportamento este esperado no regime frequências em ac.

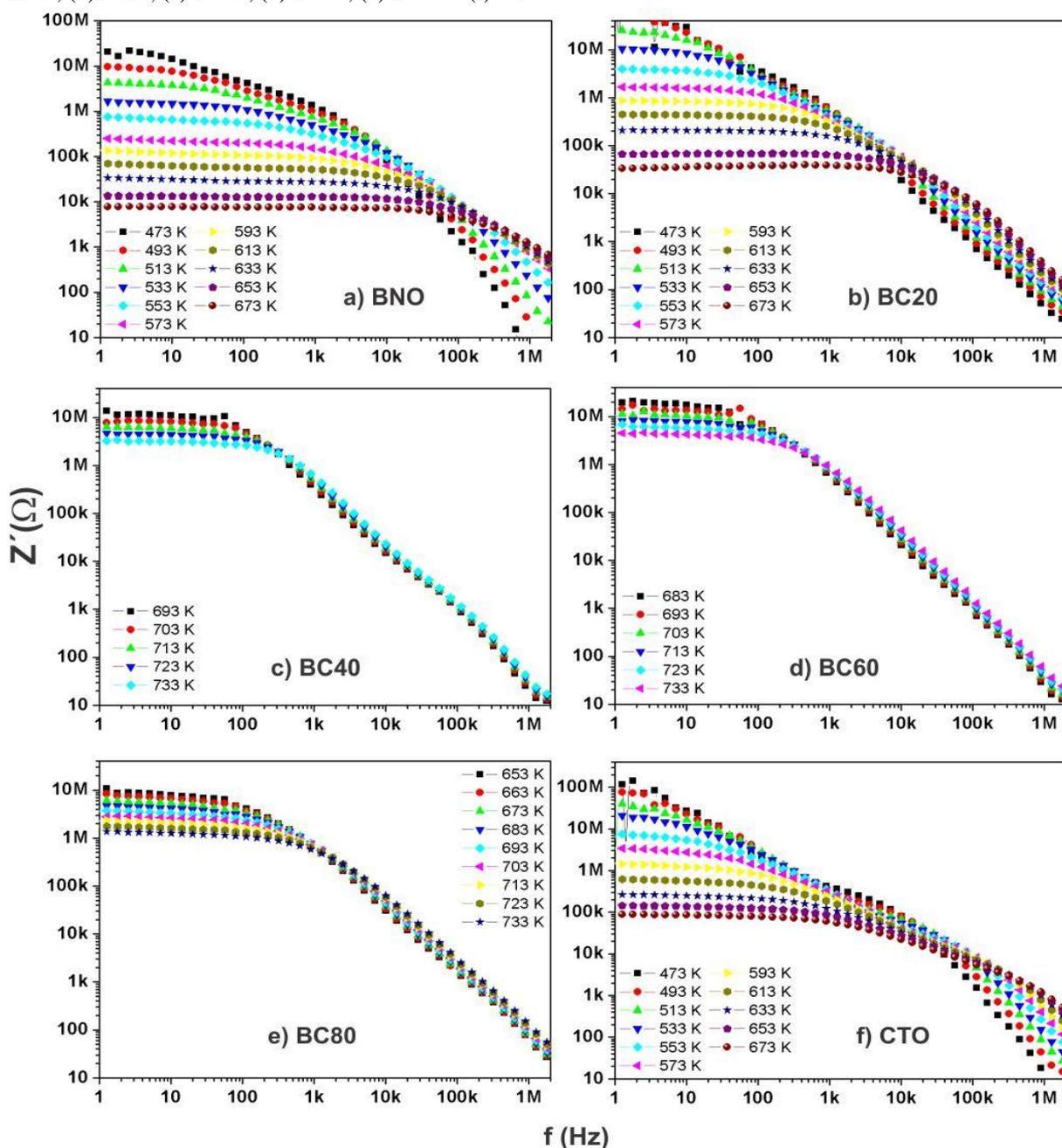
A Figura 51 e 52, mostram respectivamente, a variação da parte real e imaginária da impedância complexa em função da frequência e da temperatura para todas as amostras estudadas. Para a parte real da impedância, há uma clara diminuição nos valores de impedância com o aumento da frequência, isso ocorre devido o aumento da condutividade. Os valores da parte real da impedância ou resistência diminuem com o aumento da temperatura em todas as amostras analisadas. Isso acontece porque com o aumento da temperatura, há uma maior mobilidade aos portadores de carga no interior do material e isso faz com que a impedância diminua. A convergência dos valores da impedância real no domínio de alta frequência acontece devido à liberação de possíveis cargas espaciais, ou conseqüentemente a diminuição da barreira de energia de separação dos portadores de cargas nos materiais (PIRES JÚNIOR, 2014 apud KUMAR *et al.*, 2006).

A variação da parte imaginária da impedância (Z'') em função da frequência e em diferentes temperaturas é representada na Figura 52 para todas as amostras estudadas. Para a maioria dos componentes resistivos em RF, este gráfico é de suma importância, pois exibe a frequência de relaxação. Foram observados picos em todas as amostras, onde estes se deslocam para frequências de maior valor de acordo com o aumento de temperatura. Estes picos, sinalizados pelas setas nos gráficos, sugerem a quantidade de processos de polarização envolvidos no material em cada curva de temperatura. Outro aspecto que podemos citar é a diminuição dos valores de Z'' , tanto com o aumento de temperatura. A convergência de todas as curvas em maiores frequências deve-se, provavelmente, devido à liberação de cargas espaciais.

A Tabela 12 apresenta os valores de Z' e σ_{dc} para as amostras BNO, BC20, BC40, BC60, BC80 e CTO, na frequência de 1 Hz. Como o intuito é apresentar a condutividade dc nas baixas frequências, optou-se por temperaturas mais altas (553 a 673 K), mais distante do ruído nas amostras de maior impedância. É observado que com o aumento de temperatura, fica evidente a existência de uma diminuição dos valores de impedância e de um aumento nos

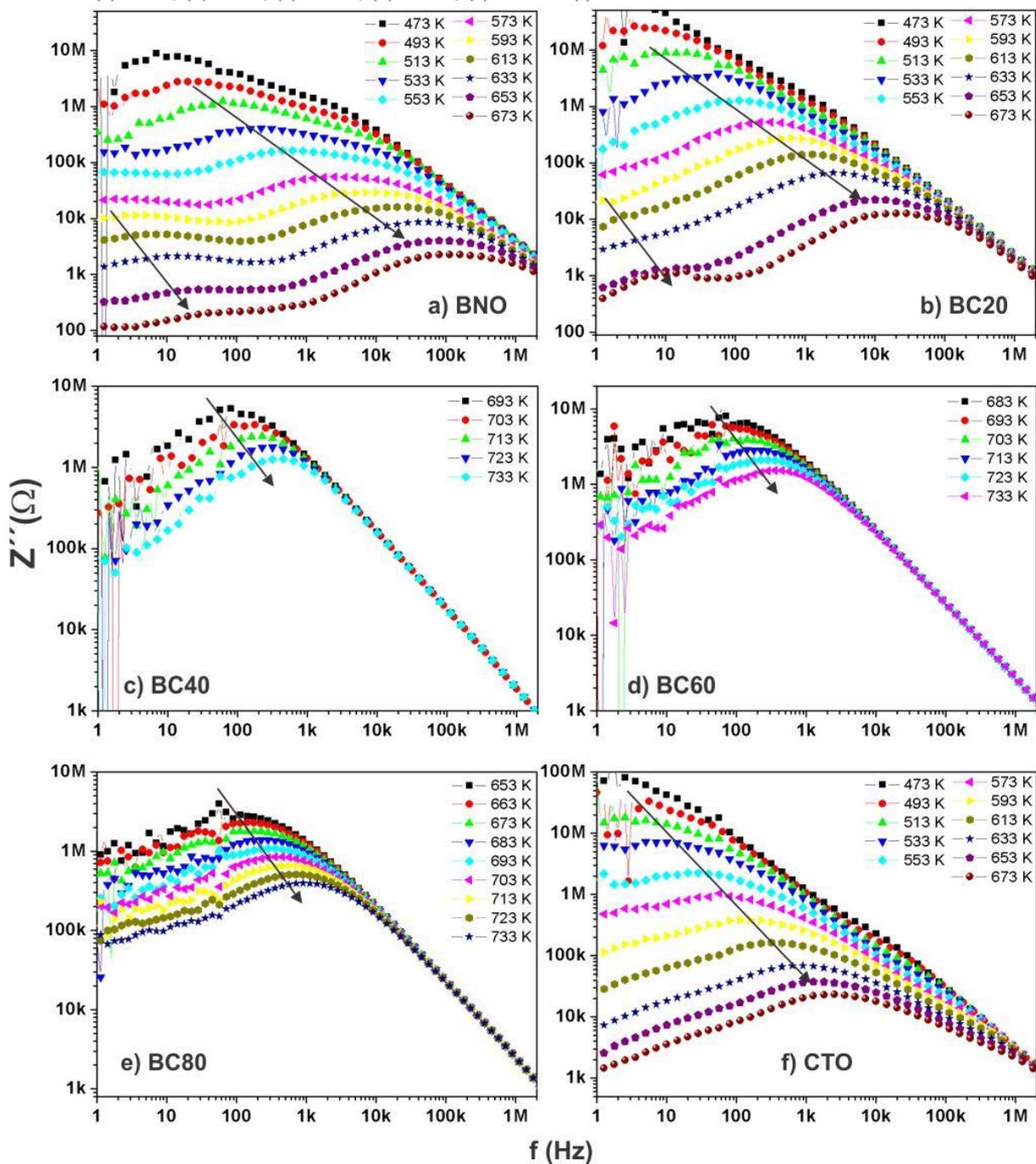
valores da condutividade. Evidencia-se também que os valores de maior impedância e de maior condutividade foram para as amostras BC40, BC60 e BC80, este resultado pode ser associado a maior densificação destas amostras.

Figura 51– Parte Real da Impedância complexa em função da frequência e da temperatura para as amostras (a) BNO, (b) BC20, (c) BC40, (d) BC60, (e) BC80 e (f) CTO.



Fonte: Próprio autor.

Figura 52– Parte Imaginária da Impedância complexa em função da frequência e da temperatura para as amostras (a) BNO, (b) BC20, (c) BC40, (d) BC60, (e) BC80 e (f) CTO.



Fonte: Próprio autor.

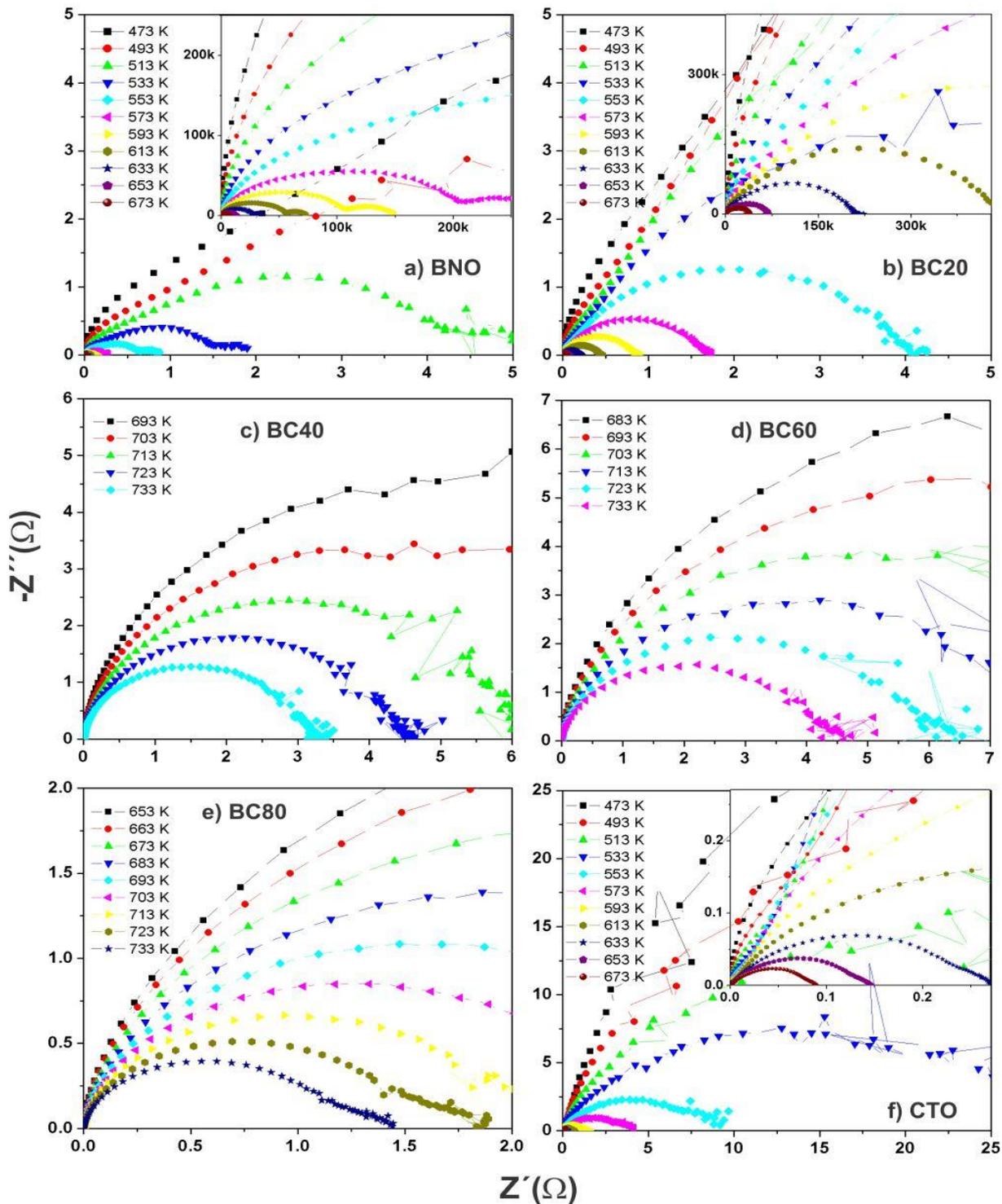
Tabela 12- Valores da parte real da impedância complexa e da condutividade dc em função da temperatura em 1 Hz .

Amostras	BNO		BC20		BC40		BC60		BC80		CTO	
Temp. (K)	Z'	σ_{dc}										
	(M Ω)	($\Omega.m$) ⁻¹	(M Ω)	($\Omega.m$) ⁻¹	(M Ω)	($\Omega.m$) ⁻¹	(M Ω)	($\Omega.m$) ⁻¹	(M Ω)	($\Omega.m$) ⁻¹	(M Ω)	($\Omega.m$) ⁻¹
553	0,76	4,42E-6	1,75	1,20E-6	448,14	4,83E-9	824,78	2,42E-9	111,93	3,64E-8	7,70	4,91E-7
573	0,25	1,33E-5	0,50	2,85E-6	424,75	4,83E-9	220,73	7,51E-9	67,86	5,89E-8	3,60	1,06E-6
593	0,14	2,46E-5	0,20	5,50E-6	292,82	4,28E-9	71,97	1,87E-8	40,16	1,03E-7	1,46	2,64E-6
613	0,070	4,85E-5	0,078	1,07E-5	149,59	2,87E-8	16,57	3,15E-8	23,38	1,77E-7	0,61	6,30E-6
633	0,034	9,97E-5	0,027	2,28E-5	100,28	1,86E-8	12,61	4,88E-8	15,73	2,66E-7	0,27	1,45E-5
653	0,013	2,51E-4	0,006	7,29E-5	42,88	8,07E-9	4,49	9,04E-8	9,49	4,42E-7	0,14	2,69E-5
673	0,008	4,36E-4	0,003	1,43E-4	23,78	1,29E-8	1,01	1,99E-8	4,87	8,48E-7	0,088	4,38E-5

Fonte: Próprio autor.

A Figura 53 apresenta os diagramas de Argand da Impedância complexa em função da temperatura, para todas as amostras estudadas.

Figura 53– Parte Real da Impedância em função da parte Imaginária e da temperatura para as amostras (a) BNO, (b) BC20, (c) BC40, (d) BC60, (e) BC80 e (f) CTO.



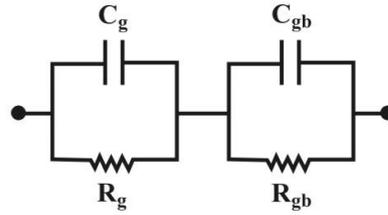
Fonte: Próprio autor.

Neste tipo de gráfico, é possível separar os efeitos de grão e contorno de grão, quando existem dois semicírculos resultantes das curvas da função $-Z''$ versus Z' . O primeiro semicírculo, a esquerda do gráfico, é associado à região de alta frequência e representa a contribuição do grão. O segundo semicírculo, a direita do gráfico, é associado a baixas frequências e representa a contribuição do contorno de grão (fenômeno de condução) (PADMASREE; KANCHAN; KULKARNI, 2006).

Todos os gráficos na Figura 53 apresentam forte influencia do aumento de temperatura, na qual promove uma diminuição nos valores das partes real e imaginária da impedância. As amostras BNO, BC20 e CTO, apresentam de forma clara dois semicírculos em todas as curvas de temperaturas, mostrando assim a influencia do grão e do contorno de grão na impedância. É visto também que a maior contribuição do efeito de condução, evidenciado na amplitude do contorno de grão, se deu na amostra do BNO. Com a grande impedância das amostras BC40, BC60 e BC80, a faixa de baixas frequências ficou comprometida pelo ruído, não sendo possível afirmar a existência de um segundo semicírculo na análise do plano complexo da impedância. Porém, verificando as micrografias, podemos afirmar sobre a diminuição dos contornos de grão em virtude do aumento do grão, e por consequência, apesar de não apresentados nos gráficos do plano complexo da impedância, pode-se dizer que a amplitude destes segundos semicírculos tenha diminuído quando comparado com as amostras puras.

A variação de Z'' vs. Z' em diferentes temperaturas para todas as amostras sugerem a existência do padrão de modelo de relaxação não Debye, com curvas de tipo de relaxação Havriliak-Negami. Uma forma de representação dos dados de impedância pode ser feita por meio de circuitos elétricos equivalentes, os quais descrevem os processos de polarização que ocorrem no material. A Figura 54 apresenta uma representação dos dois semicírculos por meio de duas combinações de componentes elétricos em paralelo, tendo uma resistência R e uma capacitância C cada combinação, conectadas em série. Uma combinação representa a ramificação relacionada com grão e outra com o contorno de grão da amostra.

Figura 54- Representação dos dados de impedância por meio de circuito equivalente onde os dois semicírculos são representados por duas combinações em paralelo, de resistência R e capacitância C .



Fonte: Próprio autor.

Os elementos correspondentes no circuito são, C_g e R_g , para grão e C_{gb} e R_{gb} para contorno de grão.

As respectivas impedâncias são dadas por:

$$Z_g = \frac{R_g}{1 + i\omega R_g C_g} \quad (4.1)$$

$$Z_{gb} = \frac{R_{gb}}{1 + i\omega R_{gb} C_{gb}} \quad (4.2)$$

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

$$Z' = \frac{R_g}{1 + (\omega R_g C_g)^2} + \frac{R_{gb}}{1 + (\omega R_{gb} C_{gb})^2} \quad (4.3)$$

$$Z'' = \frac{\omega R_g C_g}{1 + (\omega R_g C_g)^2} + \left(R_{gb} \frac{\omega R_{gb} C_{gb}}{1 + (\omega R_{gb} C_{gb})^2} \right) \quad (4.4)$$

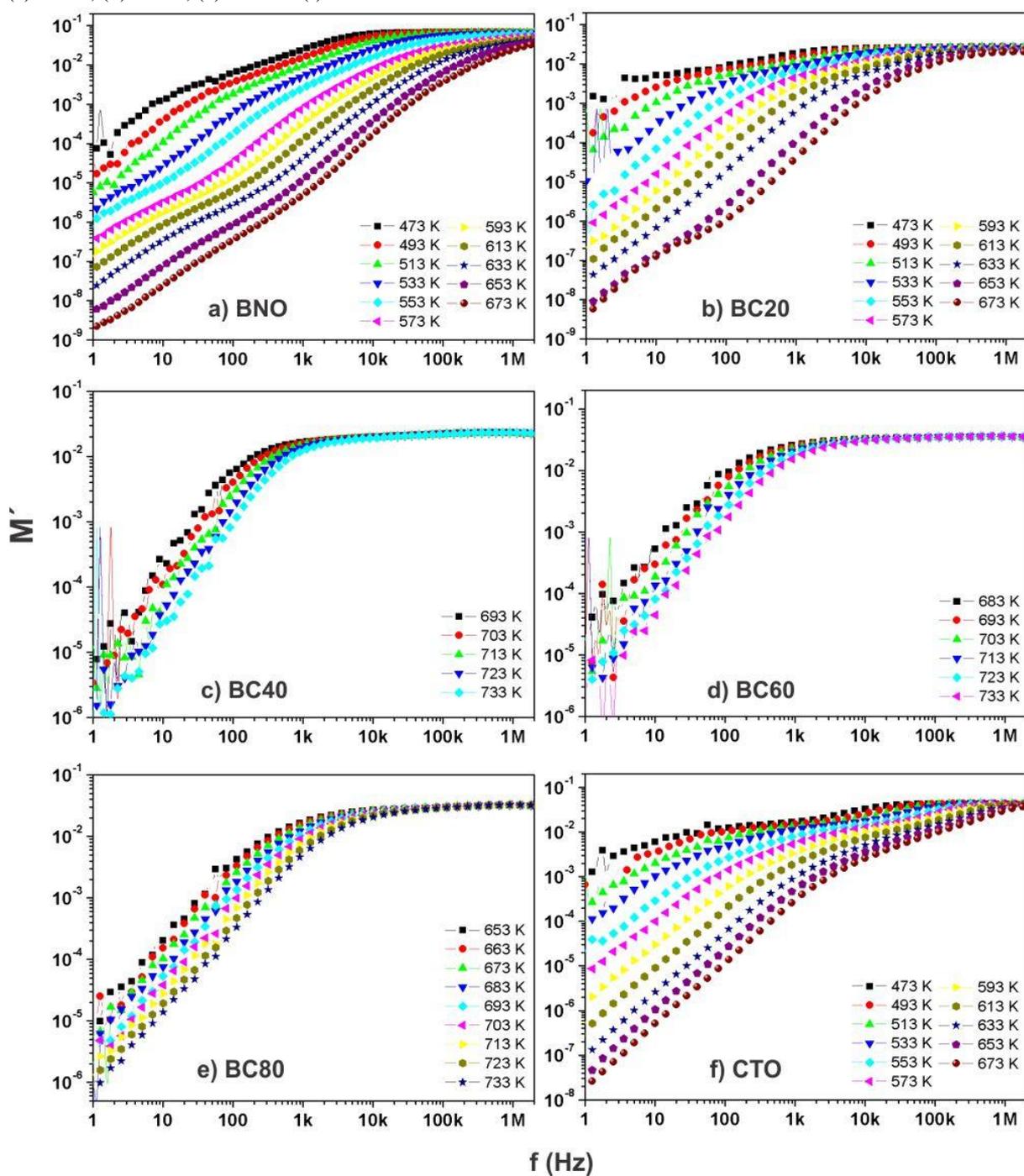
A análise do módulo complexo representa uma boa aproximação baseada na análise de polarização, onde se verifica parâmetros do processo de transporte elétrico no material em nível de volume (grão). As curvas do módulo dielétrico são mais expressivas para sistemas dielétricos com menores valores de capacitância. As variações da parte real e imaginária do módulo complexo, M' e M'' em função da frequência e da temperatura, para todas as amostras, são mostradas nas Figuras 55 e 56, respectivamente, usando-se as Eqs. (4.5 e 4.6).

$$M' = \frac{\epsilon_r'}{a}, \quad (4.5)$$

$$M'' = \frac{\varepsilon_r''}{a}, \quad (4.6)$$

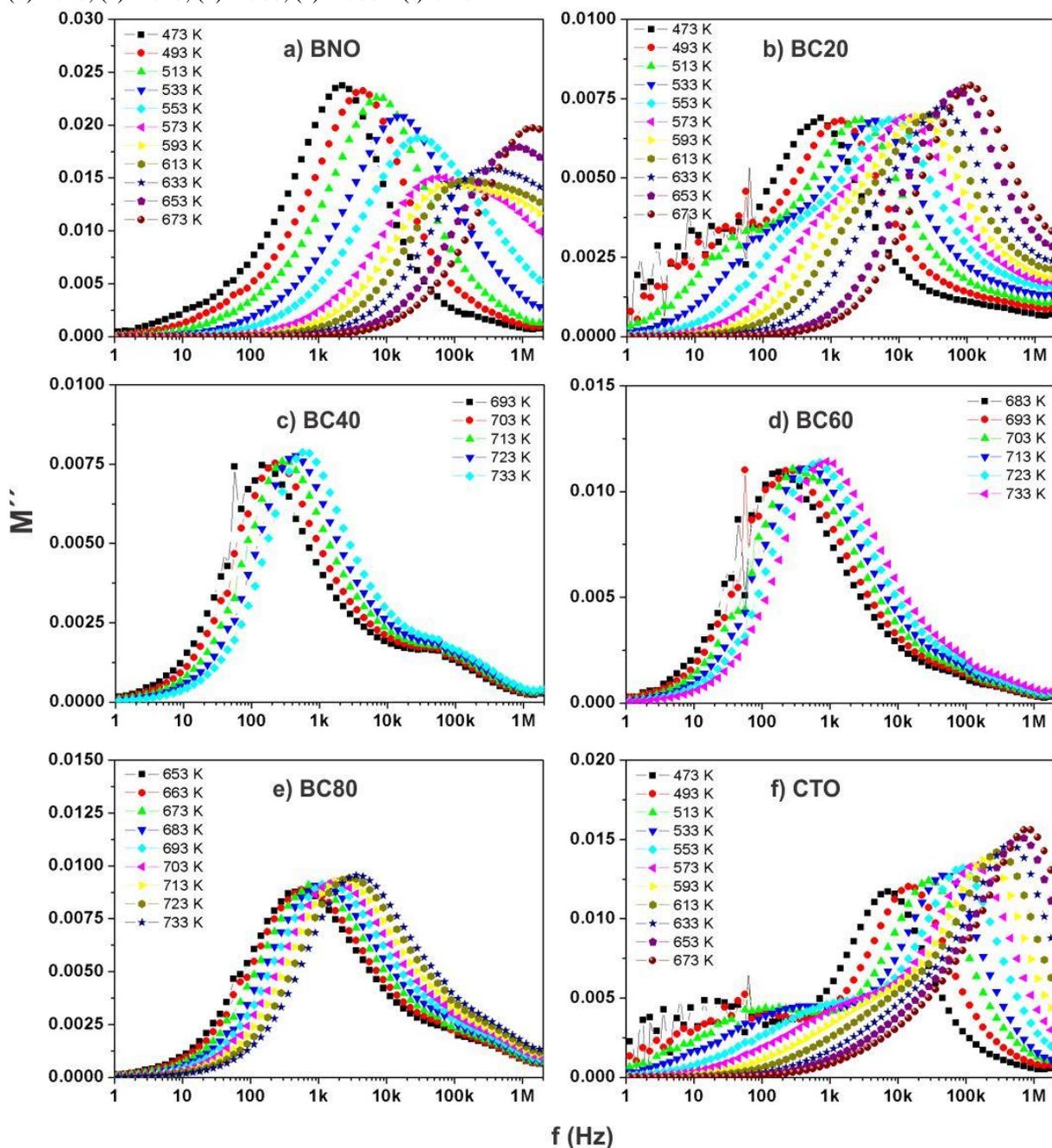
em que $a = (\varepsilon_r')^2 + (\varepsilon_r'')^2$.

Figura 55– Parte real do Módulo em função da frequência e da temperatura para as amostras (a) BNO, (b) BC20, (c) BC40, (d) BC60, (e) BC80 e (f) CTO.



Fonte: Próprio autor.

Figura 56– Parte imaginária do Módulo em função da frequência e da temperatura para as amostras (a) BNO, (b)BC20, (c) BC40, (d) BC60, (e) BC80 e (f) CTO.



Fonte: Próprio autor.

Analisando a Figura 55, verifica-se que, para todas as amostras os valores de M' em baixas frequências é muito pequeno (aproximadamente nulo) e, à medida que a frequência vai aumentando, o valor de M' aumenta e tende a atingir um valor máximo de $M_{\infty} = 1/\epsilon_{\infty}$ para frequências mais altas. Esse efeito pode ser atribuído à ausência de força restauradora governando a mobilidade dos portadores de carga sob a ação de um campo elétrico induzido.

Essas características podem indicar que fenômenos relativos à polarização de eletrodos podem ser negligenciados no material (CHOWDARI; GOPALKRISHNNAN, 1987). Esse tipo de comportamento reforça os fenômenos condutivos devido ao longo tempo de mobilidade dos portadores de carga (PADMASREE; KANCHAN; KULKAMI, 2006).

Na Figura 56, os valores de M'' em função da frequência e da temperatura apresentam picos de relaxação em todas as amostras. Os padrões de picos na parte imaginária do módulo fornecem uma variedade de informações relativas ao processo de transporte dos portadores de carga, tais como, mecanismos de transporte elétrico, relaxação dielétrica e dinâmica de íons em relação à frequência. A presença de pico de relaxamento do lado de frequência mais elevada representam a possibilidade de que íons estejam espacialmente confinados em poços potenciais fazendo movimentos localizados (PADMASREE; KANCHAN; KULKARNI, 2006). A região de frequências abaixo da frequência de pico, determina a faixa na qual os portadores de carga podem se mover por longas distâncias e a região de frequências acima da frequência de pico, corresponde à faixa em que os portadores de carga estão confinados em poços de potencial e podem se mover apenas em pequenas distâncias. Portanto, a região onde o pico aparece é indicado como sendo uma área de transição de faixa de mobilidade longa para curta. (DUTA *et al.*, 2008). É percebido que, em todas as amostras, existem picos de relaxação se deslocando para região de maior frequência com o aumento de temperatura. A amostra de BNO apresenta picos que deslocam descendentemente até a temperatura de 593 K, a partir desta temperatura, há uma ascensão no deslocamento. Este comportamento aponta uma transição de fase já mencionada anteriormente, onde o BNO passa de antiferroelétrico para ferroelétrico. A amostra BC20 apresenta duas regiões de picos em menores temperaturas, onde o primeiro pico parece convolucionar com o segundo quando o aumento de temperatura ocorre. Podemos, neste caso, associar o pico de maior intensidade ao volume do BiNbO_4 , que foi majoritário na amostra BC20 conforme os dados do raio-x. O pico menor, que convolucionaria com o maior, pode ser associado à fase $\text{Bi}_{1.74}\text{Ti}_2\text{O}_{6.624}$, que nos dados de raio-x aparece mais intenso do que os demais. Os gráficos das amostras BC40, BC60 e BC80, tiveram limitações quanto ao número de curvas de temperaturas devido ao alto ruído provocado pela alta impedância em baixas frequências. Porém, as curvas apresentadas são suficientes para verificação de um pico intenso, que pode ser associado à fase $\text{Bi}_{1.74}\text{Ti}_2\text{O}_{6.624}$, que nos dados de raio-x aparece de

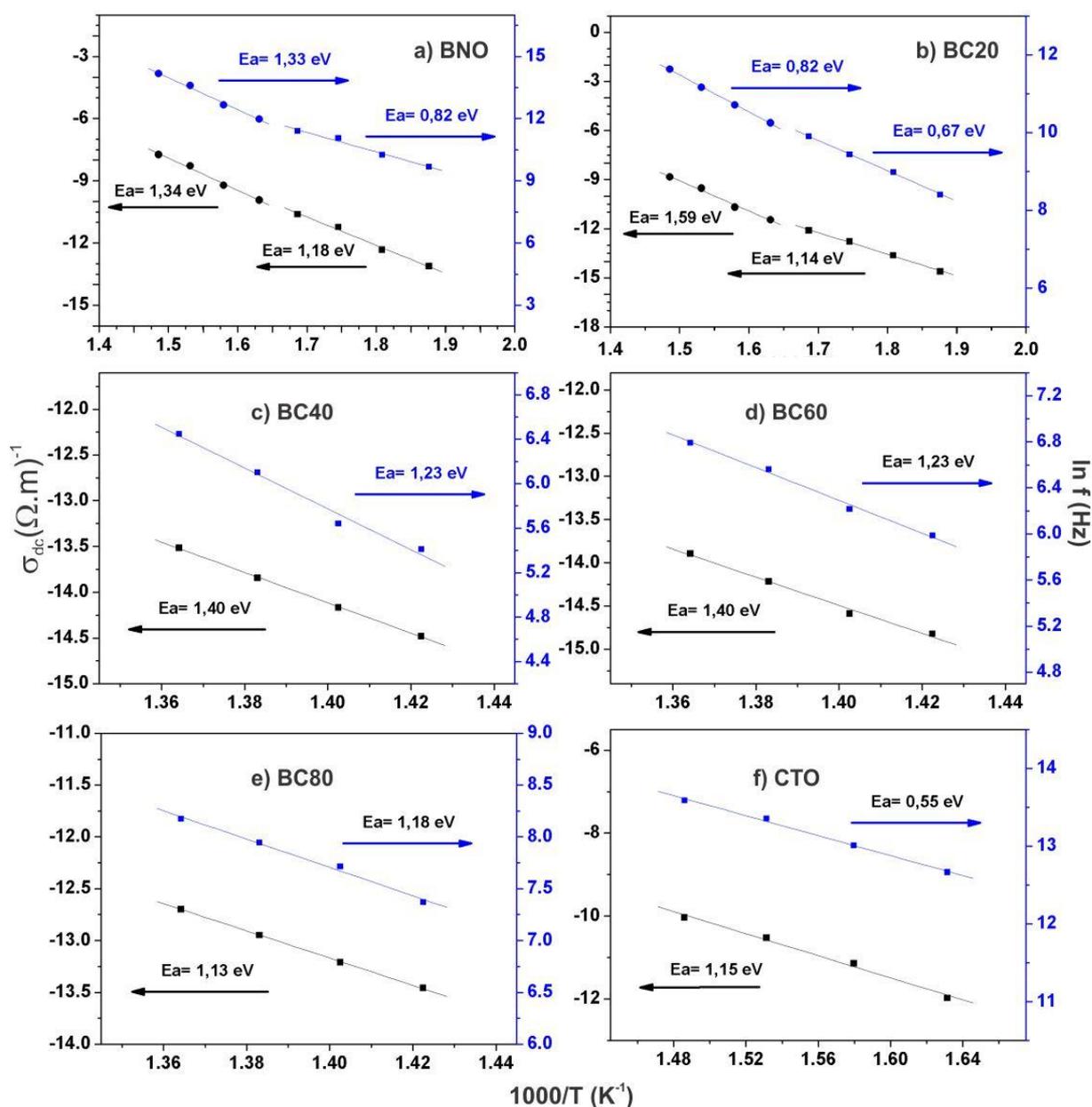
forma majoritária. A amostra CTO apresenta duas regiões de picos. Podemos associar o pico de maior intensidade ao volume do CaTiO_3 , por esta fase ser majoritária, já o pico menos intenso pode ser associado a fase TiO_2 , que apareceu nos dados do raio-x como fase secundária e com menos expressão.

Analisado o comportamento do espectro do módulo dielétrico na dependência da temperatura, vimos que esta exerce um tipo de mecanismo na condução elétrica (transporte de carga) do sistema investigado. As vizinhanças do pico máximo indicam uma propagação de relaxação com diferentes constantes de tempo, no processo de relaxação do tipo Não-Debye no material.

A natureza da variação de σ_{dc} (1Hz) vs. $10^3/T$ e a f_{\max} (frequência de pico de M'') vs. $10^3/T$, é apresentada na Figuras 57, obedecendo a relação de Arrhenius $\sigma = \sigma_0 \exp\left[-\frac{E_a}{KT}\right]$ para condutividade e $f_{\max} = f_0 \exp\left[\frac{E_a}{KT}\right]$ para frequência de pico de M'' , onde: σ_0 e f_0 são fatores pré-exponenciais; E_a é a energia de ativação; K é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta. Para os gráficos da Figura 57, tanto os dados obtidos na Tabela 12 (valores de condutividade dc em 1Hz), quanto os valores das frequências dos picos de M'' observados na Figura 56, foram usados.

Analisando os gráficos da Figura 57, percebe-se que as amostras BNO e BC20, tiveram duas regiões distintas para a energia de ativação calculada na condutividade dc (1 Hz), assim como também para a energia calculada na frequência de pico da parte imaginária dos módulos. As duas regiões apareceram devido à transição de fase elétrica a partir da temperatura de 593 K, sofrida pela fase majoritária BiNbO_4 destas amostras. Para algumas amostras, os valores obtidos através da condutividade dc, associado à condução no contorno de grão, mostram similaridade com os valores encontrados com a frequência de pico da parte imaginária do módulo. Isto indica que os portadores de carga no processo de condução dc e na relaxação, são os mesmos, porém isso não ocorreu em todas as amostras, portanto podemos afirmar que para amostras como a BC20, por exemplo, as energias de ativação indicam que os portadores de cargas são diferentes na condutividade dc e na relaxação.

Figura 57– Variação de σ_{dc} vs. $10^3/T$ e f_{max} vs. $10^3/T$ para as amostras (a) BNO, (b) BC20, (c) BC40, (d) BC60, (e) BC80 e (f) CTO.



Fonte: Próprio autor.

A Tabela 13 apresenta os valores de energia de ativação obtidos a partir do módulo (parte imaginária do módulo dielétrico) e da condutividade dc em 1Hz, a diferentes temperaturas. Para o BNO e BC20, a região 1 representa as temperaturas mais baixas e a região 2 as temperaturas mais altas.

Tabela 13- Energias de ativação para as amostras BNO, BC20, BC40, BC60, BC80 e CTO.

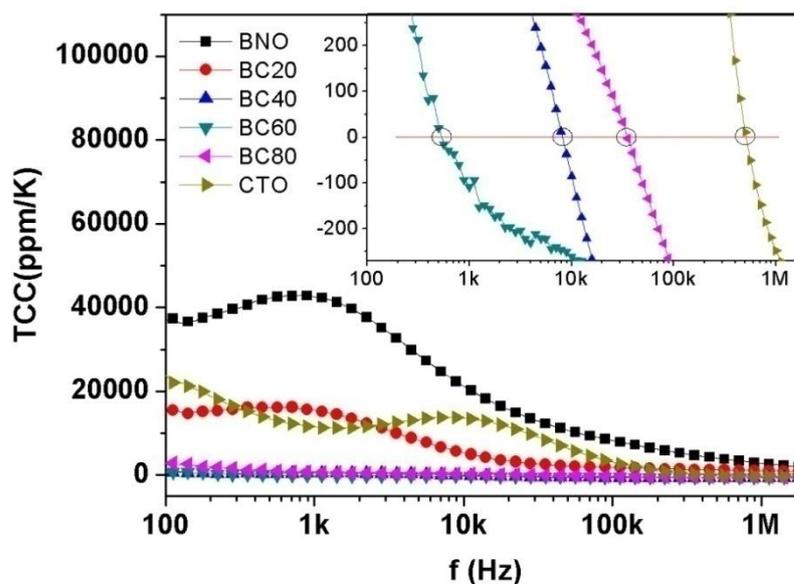
	BNO	BC20	BC40	BC60	BC80	CTO
Obtida através do módulo elétrico	<u>Região 1</u> 0,82 eV	<u>Região 1</u> 0,67 eV	1,58 eV	1,23 eV	1,18 eV	0,55 eV
	<u>Região 2</u> 1,33 eV	<u>Região 2</u> 0,82 eV				
Obtida através da condutividade de dc	<u>Região 1</u> 1,18 eV	<u>Região 1</u> 1,14 eV	1,43 eV	1,40 eV	1,13 eV	1,15 eV
	<u>Região 2</u> 1,34 eV	<u>Região 2</u> 1,59 eV				

Fonte: Próprio autor.

4.2.1.1 Aplicação em Dispositivos Eletrônicos

Uma das análises importantes para uso de fato do material estudado, é a verificação da variação de propriedades dielétricas diante de variações térmicas a qual o material estará sujeito dentro de uma aplicação real. Este parâmetro é de fundamental importância para a aplicação do material em dispositivos eletrônicos e é medido através do coeficiente de temperatura da capacitância (TCC). A Figura 58 apresenta o coeficiente de temperatura da capacitância e seus valores foram calculados nas frequências entre 100 Hz e 2 MHz.

Figura 58- Coeficiente de Temperatura da Capacitância (TCC) em função da frequência e da concentração de CTO para as amostras BNO, BC20, BC40, BC60, BC80 e CTO.



Fonte: Próprio autor.

Na Figura 58, o gráfico menor detalha que as amostras BC40, BC60, BC80 e o CTO, têm suas curvas passando pelo zero (linha vermelha). O TCC igual a zero, é considerado ideal para aplicações em dispositivos elétricos, onde a amostra não sofre oscilações em suas propriedades dielétricas com a variação da temperatura (FECHINE, 2008). O TCC igual a zero ocorre pontualmente em frequências distintas para cada amostra. Para a amostra BC40, a frequência ideal, está em 8 kHz, conforme circulado em sua curva. Para a amostra BC60, a frequência ideal sem encontra em 0,53 kHz, BC80 em 35 kHz e CTO em 503 kHz. As amostras BNO e BNO20, não tiveram suas curvas passando pelo zero, indicando assim que sofrem forte influencia da temperatura nas frequências estudadas.

A Tabela 14 retrata de maneira mais detalhada, os valores de TCC para frequências pontuais.

Tabela 14- Valores de TCC para as amostras BNO, BC20, BC40, BC60, BC80 e CTO.

Freq.	BNO	BC20	BC40	BC60	BC80	CTO
100 Hz	36764,79	14972,38	645,2857	762,9277	24051,47	24051,47
1 kHz	42480,2	15464,98	481,8229	-108,437	11462,07	11462,07
10 kHz	21203,11	5324,379	-85,149	-260,983	13616,22	13616,22
100 kHz	8252,093	1799,551	-573,651	-488,189	3099,194	3099,194
1 MHz	2802,39	1064,094	-603,623	-561,949	-248,629	-248,629

Fonte: Próprio autor.

De forma geral, os valores de TCC baixam com o aumento da frequência, isso indica que mesmo as amostras que não obtiveram TCC igual a zero, podem zerar em frequências mais altas. Os compósitos BC40, BC60 e BC80, além da amostra pura CTO, apresentaram boa estabilidade térmica da capacitância na variação de frequência estudada e podem ser candidatos a serem usados em componentes eletrônicos diversos que atuem pontualmente nas frequências onde o TCC zerou. Vale ressaltar que, as frequências onde os valores de TCC foram zero, podem ser controladas, alterando a porcentagem de CTO e BNO nos compósitos, assim pode-se ter um ajuste fino para determinadas aplicações em RF. Mesmo com um TCC distante de zero, as amostras BNO e BC20, encontram aplicações em

dispositivos como os sensores térmicos, que necessitam de grandes variações na capacitância e demais propriedades dielétricas.

4.2.2 *Análise dielétrica em Microondas*

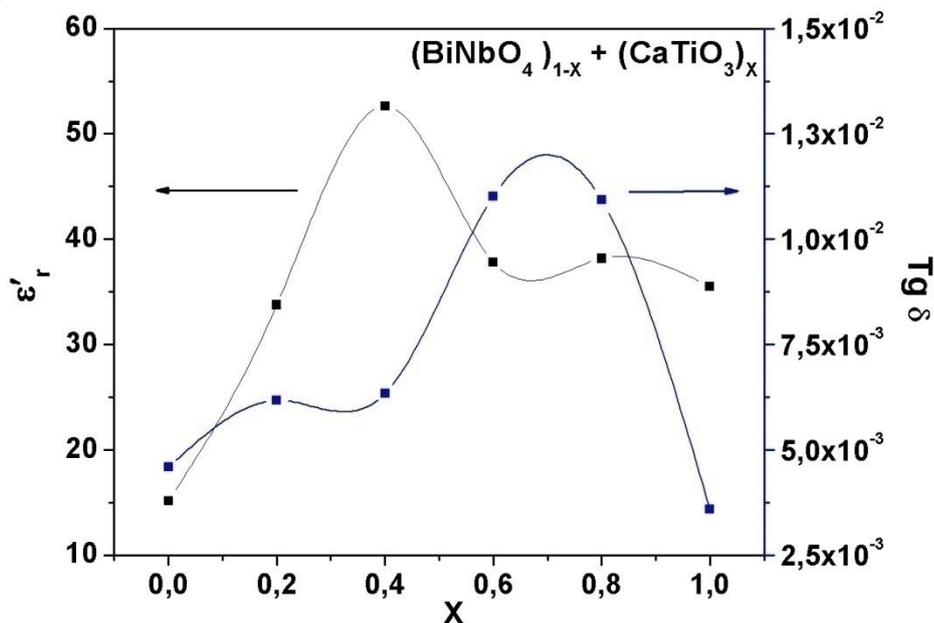
Para a análise dielétrica em microondas, utilizamos a técnica de Hakki and Coleman (1960), para obtermos as propriedades de permissividade e perda dielétrica. Outra análise foi feita com variação de temperatura em um aparato para antena DRA, onde foi verificado o coeficiente de temperatura da frequência de ressonância (τ_f).

4.2.2.1 *Caracterização através da técnica Hakki and Coleman*

Para esta análise, as amostras tiveram que obedecer a proporção 2:1 em suas dimensões na suas fabricações, ou seja, o diâmetro corresponde ao dobro da altura. Esta proporção é imprescindível para a identificação do modo TE_{011} , usado na caracterização dielétrica das amostras cerâmicas.

A Figura 59 mostra o gráfico da variação da permissividade dielétrica (ϵ'_r) e da tangente de perda dielétrica em função da concentração das fases $BiNbO_4$ e $CaTiO_3$. Para melhor entendimento do gráfico, o eixo x está representando a concentração na formula dos compósitos $(BiNbO_4)_{1-x} + (CaTiO_3)_x$, onde 0,0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 e 1,0 representam respectivamente as amostras BNO, BC20, BC40, BC60, BC80 e CTO. Analisando a permissividade, é notória a ocorrência de aumento para os compósitos quando comparado as amostras puras (BNO e CTO), tendo a amostra BC40 apresentado valores superiores aos demais compósitos. Os compósitos apresentaram um leve aumento na tangente de perda dielétrica, onde as amostras BC20 e BC40 obtiveram a mesma dimensão (10^{-3}) das amostras puras, além de apresentarem os melhores resultados dos compósitos. De maneira geral houve uma melhora das propriedades dielétricas nos compósitos analisados em frequências de microondas.

Figura 59- Variação da constante dielétrica (ϵ_r') e da tangente de perda dielétrica em função da concentração dos compósitos para as amostras BNO, BC20, BC40, BC60, BC80 e CTO.



Fonte: Próprio autor.

A tabela 15 apresenta os valores obtidos nas frequências de microondas para todas as amostras. Os valores foram obtidos considerando-se a aproximação da permeabilidade magnética igual a 1 e da tangente de perda magnética igual a zero, uma vez que as amostras são puramente dielétricas.

Tabela 15- Valores das medidas em microondas. Relação r/h (raio/altura), f_r (frequência de ressonância), ϵ_r' (permissividade dielétrica), $Tg\delta$ (tangente de perdas) para as amostras BNO, BC20, BC40, BC60, BC80 e CTO.

Amostra	r/h	f_r (GHz)	ϵ_r'	$tand\delta_e$
BNO	1,07	7,386	15,166	0,00459
BC20	1,01	4,898	33,759	0,00617
BC40	1,01	3,908	52,628	0,00634
BC60	0,96	4,217	37,827	0,01102
BC80	0,98	4,143	38,188	0,01094
CTO	0,95	4,487	35,497	0,00359

Fonte: Próprio autor.

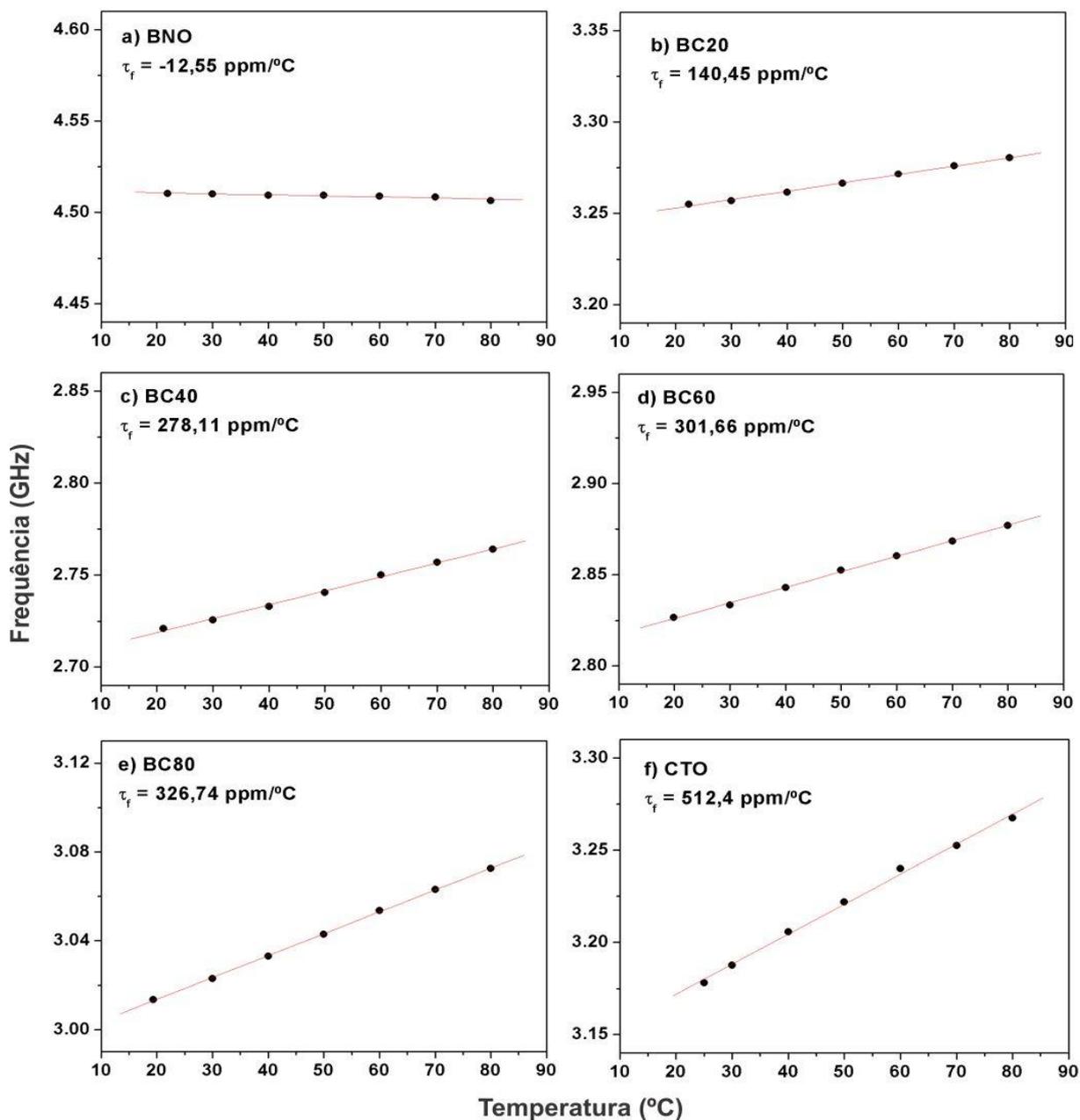
As amostras estudadas em MW, apresentam frequência de ressonância variando de 3,908 a 7,386 GHz. As tangentes de perdas dielétricas apresentaram baixos valores, da ordem de 10^{-2} a 10^{-3} , com constantes dielétricas acima de 15,166. Os valores de permissividade e tangente de perda dielétrica são detalhados nesta tabela e confirmam o que já foi visto no gráfico da Figura 59, onde os compósitos apresentam aumento da permissividade e baixos valores de tangente de perda quando comparados as amostras puras. A amostra BC40 nos chama a atenção por apresentar em microondas, a maior permissividade e uma das menores tangente de perda da ordem de 10^{-3} , estes números elegem esta amostra como a melhor para aplicações em microondas, onde grande parte dos dispositivos demanda de miniaturização.

Tanto as medidas elétricas realizadas na faixa de microondas através do método Hakki-Coleman, assim como as medidas realizadas na faixa de radiofrequências através da espectroscopia de impedância, mostram concordância quanto às melhorias apresentadas pelos compósitos nas propriedades dielétricas.

4.2.2.2 Coeficiente de Temperatura da Frequência de Ressonância

O coeficiente de temperatura da frequência de ressonância (τ_f) é apresentado na Figuras 60. O valor ideal para o τ_f é zero, já que este representará a total estabilidade térmica para um possível sistemas de comunicação em micro-ondas (LIU *et al.*, 2003). A fase pura BNO apresentou o valor mais próximo do ideal com $\tau_f = -12,55$ ppm/°C, e a fase CTO apresentou o valor mais distante do ideal, com valor de $\tau_f = -512,4$ ppm/°C. Os compósitos apresentaram valores intermediários como o esperado e o valor da composição que zeraria τ_f foi calculado geometricamente com os valores obtidos dos compósitos, onde a composição ideal de $\tau_f = 0$, teria 98% de BiNbO₄ e 2% de CaTiO₃.

Figura 60– Coeficientes da temperatura da frequência de ressonância (τ_f) para as amostras BNO, BC20, BC40, BC60, BC80 e CTO.



Fonte: Próprio autor.

4.2.2.3 Aplicação como DRA

No sentido de mostrar uma aplicação do material estudado em microondas, foi feita a análise em monopolo das amostras como antenas ressoadoras dielétricas usando a metodologia já descrita no tópico 3.7.2. Com o uso do monopolo é possível a caracterização das amostras como antenas DRAs cilíndricas, já que a aquisição dos valores experimentais de

impedância serve para avaliar o perfeito acoplamento com a linha de transmissão, assim como também, o seu uso como guia para o ajuste das impedâncias simuladas, as quais prevêm de forma confiável os parâmetros de campo distante obtidos pela modelagem feita no HFSS.

Utilizando simulação numérica com o software HFSS (*Ansoft's High Frequency Structure Simulador*), é apresentado o comportamento de parâmetros importantes para esse tipo de dispositivo, como perda de retorno, ganho, diretividade e padrões de radiação. Foram escolhidas as amostras puras e a amostra do compósito BC40, esta última por ser a amostra de maior permissividade (Tabela 15) e portanto a de melhor perspectiva de miniaturização.

Como já citado na metodologia (tópico 3.7.2), o acoplamento depende dos espaços de ar (*gap*) existentes entre a DRA, sonda e o plano terra. Portanto, se faz necessário alimentar-se o modelo trabalhado no HFSS com valores iniciais de *gap*-lateral (*e1*) e *gap*-inferior (*e2*) de forma a ajustar-se as impedâncias experimentais aos valores simulados. Além dos valores dos espaços de ar, alimentou-se o modelo com as dimensões das amostras e as propriedades previamente caracterizadas com a técnica Hakki and Coleman, que foram pouco alteradas para o melhor ajuste das curvas. A Tabela 16 apresenta os valores inseridos na modelagem para o devido ajuste das curvas.

Tabela 16– Parâmetros de entrada para o ajuste das curvas simuladas “as curvas experimentais, com *e1* (espaço de ar lateral), *e2* (espaço de ar inferior), *h* (altura da amostra), *r* (raio da amostra), ϵ_r' (permissividade dielétrica) e $\tan\delta_e$ (tangente de perda dielétrica).

Parâmetro	BNO	BC40	CTO
<i>e1</i> (um)	36,5	102,5	90
<i>e2</i> (um)	34,05	61,4	44
<i>h</i> (mm)	7,043	7,345	7,99
<i>r</i> (mm)	7,567	7,418	7,59
ϵ_r'	15,16	52,38	35,355
Erro(ϵ_r')	3,19 %	0,47 %	0,4 %
$\tan\delta_e$	0,0046	0,0064	0,0037
Erro($\tan\delta_e$)	0,22%	0,95%	3,06%

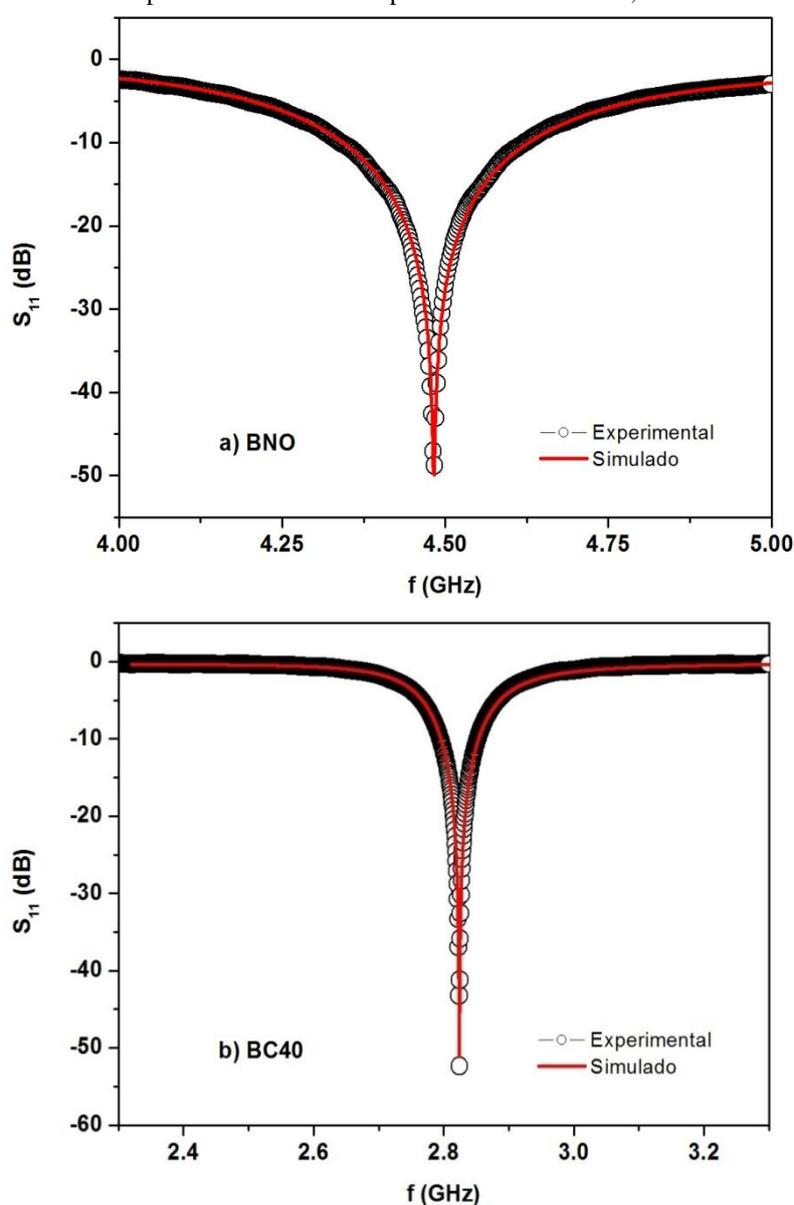
Fonte: Próprio autor.

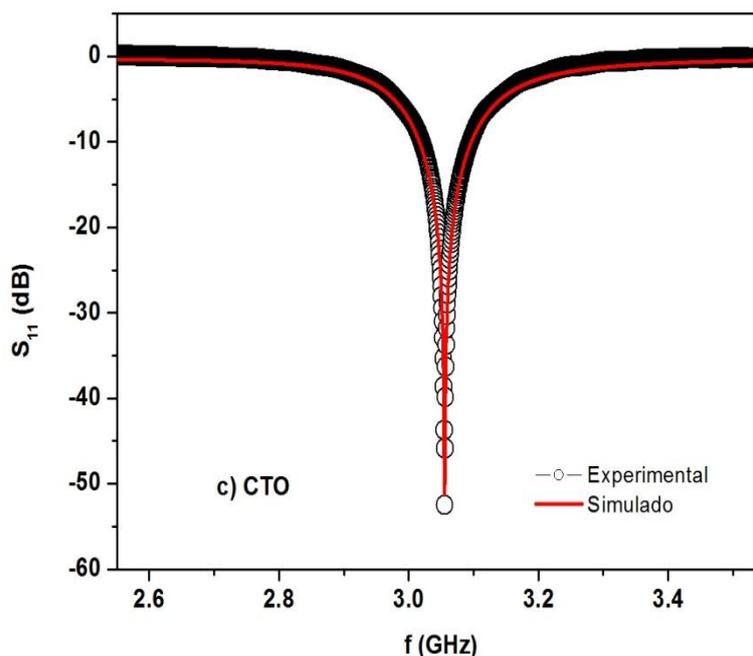
Os valores de erro das permissividades e tangentes de perda dielétricas da Tabela 16 é baixo (< 4%). Este erro é o comparativo entre os valores obtidos com a técnica de Hakki and Coleman (Tabela 15) e os valores de ajuste da simulação.

Para comparar os resultados experimentais com as simulações realizadas vamos analisar os parâmetros de antena na região de campo próximo reativa das amostras BNO, BC40 e CTO. As medidas de antenas monopolos foram realizadas com as DRA sobre um plano de terra, acopladas a uma sonda de alimentação com impedância característica de 50Ω . O acoplamento depende do casamento ideal entre a linha de transmissão e a antena, que funciona como uma carga com resistência R_L no final da linha de transmissão.

A Figura 61 apresenta os gráficos da perda de retorno experimental e simulada para as amostras BNO, BC40 e CTO.

Figura 61– Perda de retorno experimental e simulada para as amostras BNO, BC40 e CTO.



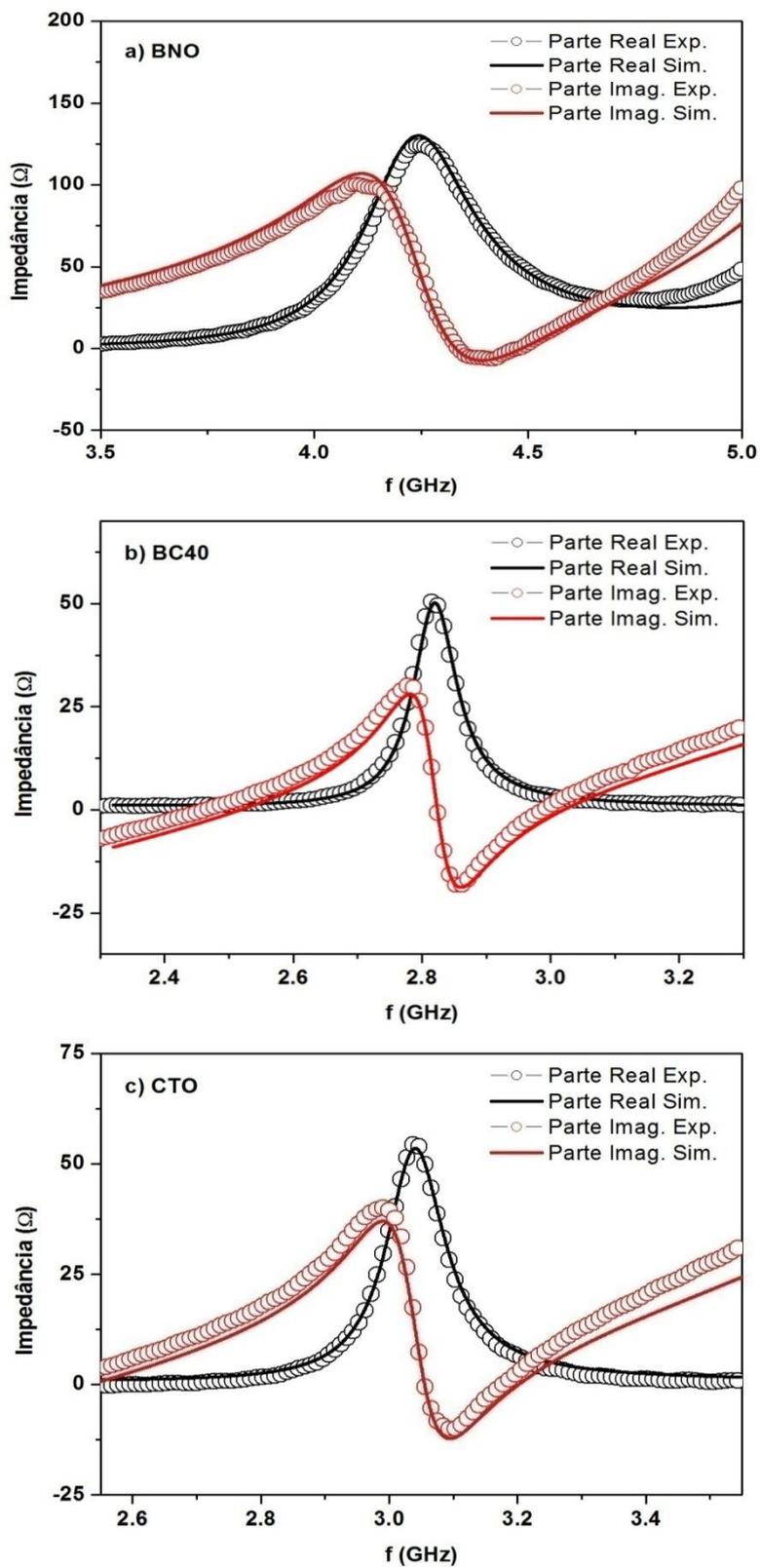


Fonte: Próprio autor.

É verificado na Figura 61, que os valores simulados obtidos com o uso da ferramenta computacional, estão muito bem ajustados aos valores experimentais obtidos com as amostras, esse ajuste contempla tanto a intensidade de S_{11} , quanto a frequência da perda de retorno. Verifica-se ainda, que as perdas de retorno têm intensidades abaixo de -10 dB, este é um dos pré-requisitos básicos para a funcionalidade de uma antena ressoadora dielétrica e onde sua banda de atuação é medida (PETOSA, 2007). A frequência da perda de retorno da amostra BC40 é de 2,82 GHz, o menor valor de frequência menor quando comparado com as amostras puras, BNO e CTO, isso se dá por conta da maior permissividade dielétrica desta amostra.

Outra forma de evidenciar o ajuste da simulação numérica se dá na verificação das curvas das partes real e imaginária da impedância complexa, tanto a experimental como a simulada, apresentadas na Figura 62. Esta figura apresenta gráficos com boa concordância entre as curvas simuladas e as curvas experimentais das partes reais e imaginárias da impedância complexa, evidenciando assim o bom ajuste das mesmas.

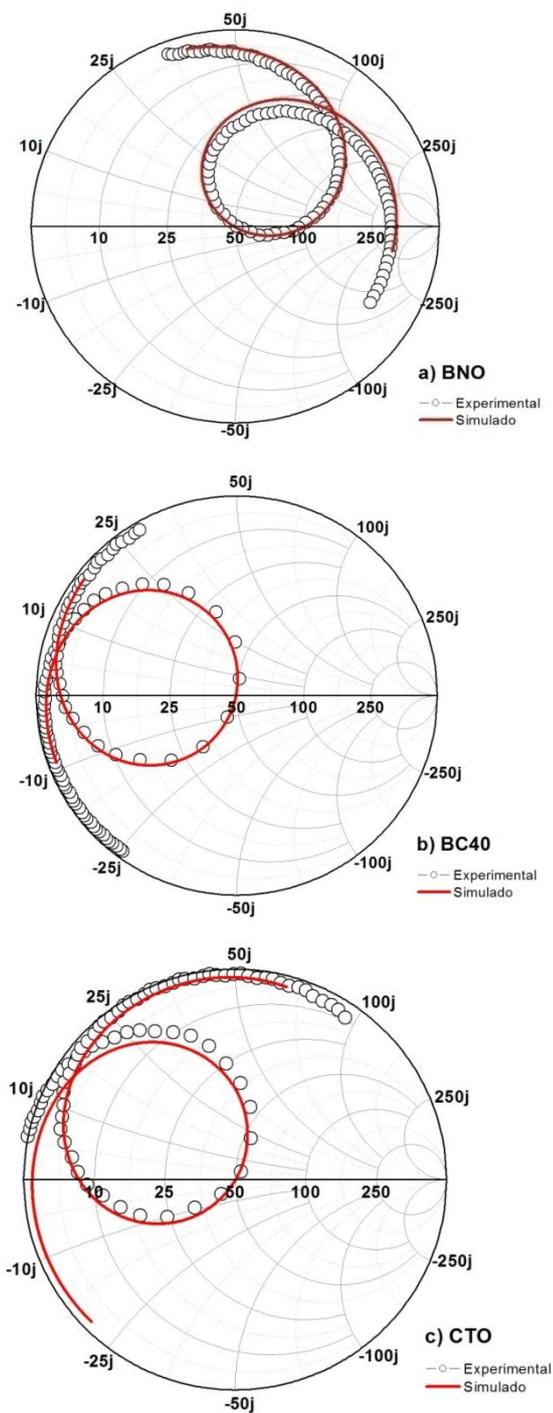
Figura 62– Parte Real e Imaginária da Impedância complexa experimental e simulada das amostras BNO, BC40 e CTO.



Fonte: Próprio autor.

A Figura 63 mostram os gráficos das Cartas de Smith para as amostras BNO, BC40 e CTO. Verificado anteriormente o bom ajuste das impedâncias, este comportamento se conserva nas Cartas de Smith.

Figura 63– Carta de Smith experimental e simulada para as amostras BNO, BC40 e CTO.

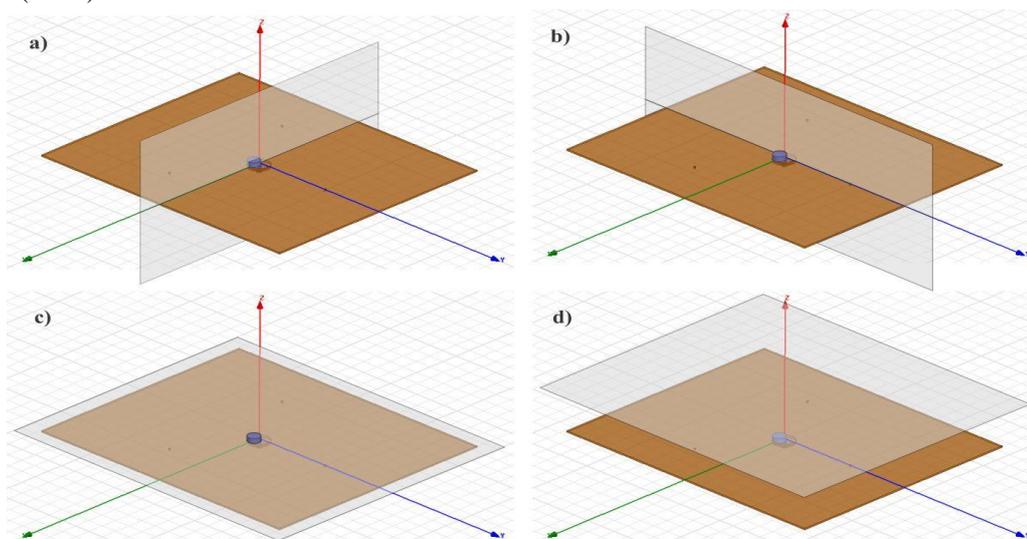


Fonte: Próprio autor.

Verificando o laço da Carta de Smith da amostra BNO, verifica-se a tendência para valores mais positivos da reatância, indicando que na ressonância esta amostra apresenta um significativo comportamento indutivo. Além desse aspecto, o laço para o BNO encontra-se na região de maior resistência. Já as amostras BC40 e CTO, estão com o laço em região de menores resistências e também apresentam tendência para valores mais positivos da reatância, indicando assim que na ressonância, estas amostras também apresentam comportamento indutivo.

Confirmado o bom ajuste das curvas simuladas, podemos analisar as propriedades das antenas na região de campo distante (Região de Fraunhofer), localizada acima de aproximadamente 0,75 m até o infinito. Na verificação dos padrões de radiação dos planos verticais e horizontais, levaremos em consideração o posicionamento da amostra, onde o eixo z cruza todo o eixo vertical da sonda tendo a amostra um posicionamento lateral, ficando esta do lado positivo do eixo x e centralizada no eixo y. Portanto, o plano vertical xz ($\phi = 0^\circ$) corta a amostra ao meio, enquanto o plano yz ($\phi = 90^\circ$) passa em sua lateral. O plano horizontal xy segue perpendicularmente o eixo z, sendo apresentados no topo da radiação calculada ($\theta = 0^\circ$) e na base da amostra ($\theta = 90^\circ$). O posicionamento é importante para analisarmos a influencia da permissividade na simetria dos lóbulos de radiação. As configurações do posicionamento da amostra e dos planos de radiação esta ilustrado na Figura 64.

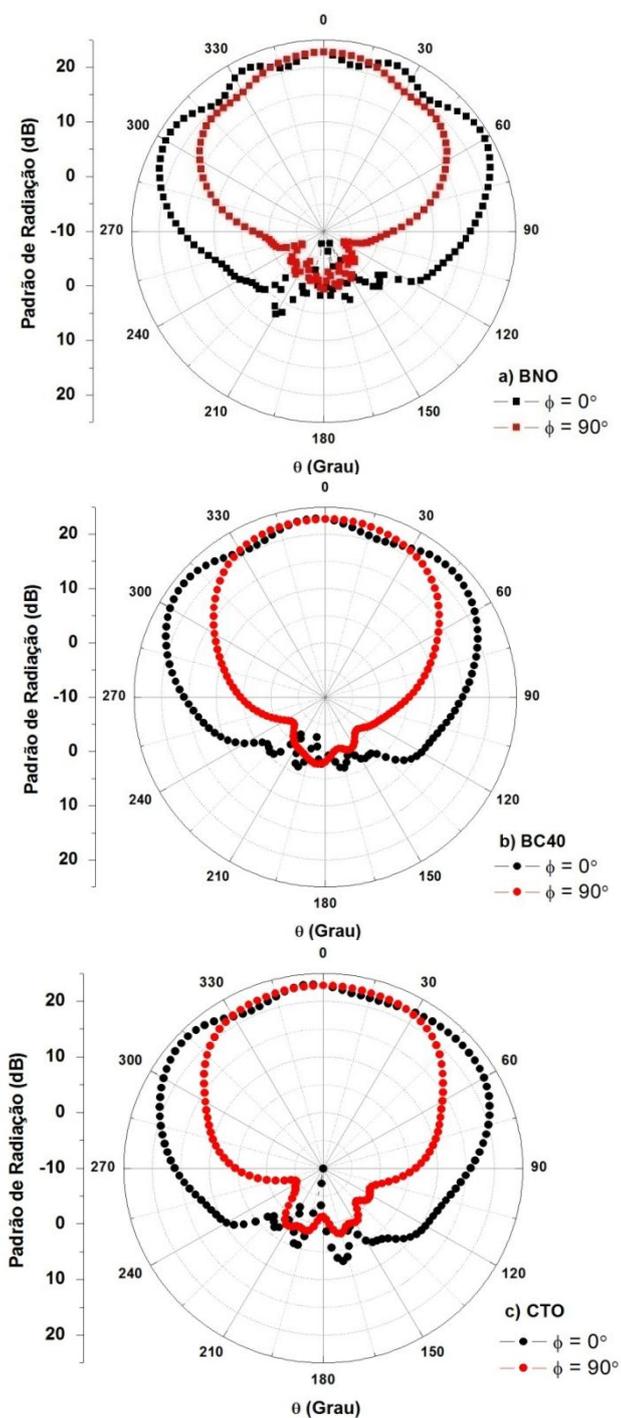
Figura 64– Posicionamento da Amostra quanto aos eixos; ilustração dos planos verticais em a) xz ($\phi = 0^\circ$), em b) yz ($\phi = 90^\circ$); e a ilustração do plano horizontal xy em d) na base da amostra ($\theta = 90^\circ$) e em c) no topo da radiação calculada ($\theta = 0^\circ$).



Fonte: Próprio autor.

A Figura 65 apresenta os padrões de radiação de campo dos planos verticais onde $\phi=0^\circ$ e $\phi=90^\circ$ são apresentados em função de θ variando de 0 a 360° .

Figura 65– Padrões de radiação de campo dos planos verticais, onde $\phi=0^\circ$ e $\phi=90^\circ$ são apresentados em função de θ variando de 0 a 360° , para as amostras BNO, BC40 e CTO.

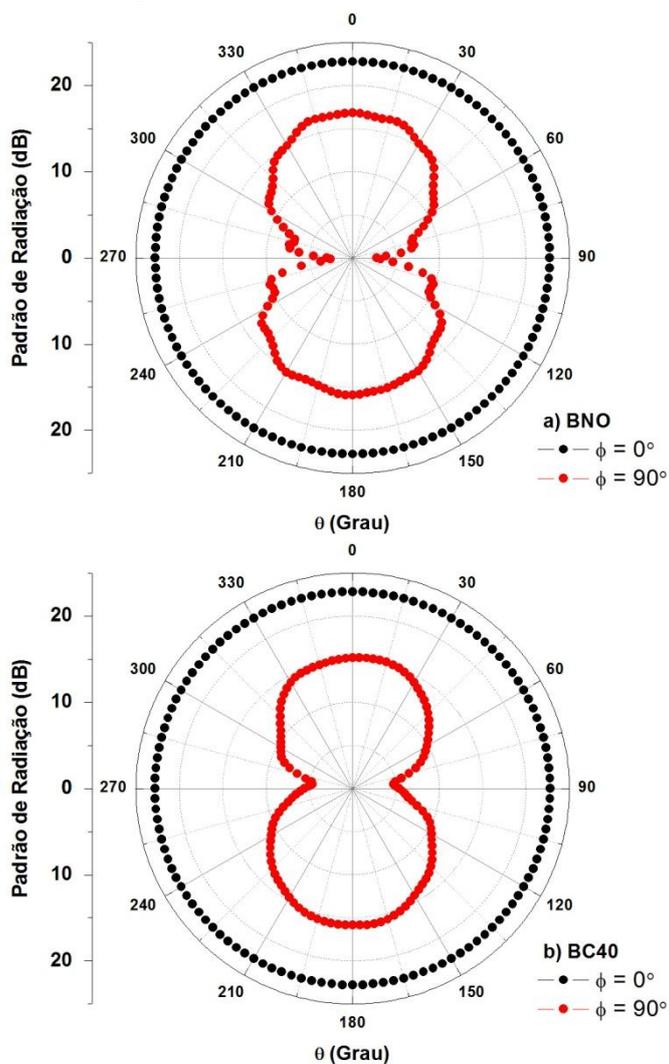


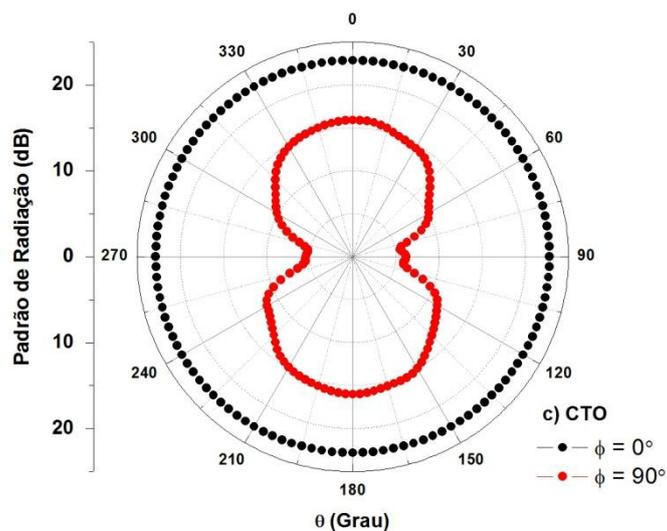
Fonte: Próprio autor.

Nas três amostras analisadas na Figura 65, os padrões de radiação nos planos verticais em $\phi = 0^\circ$, apresentam uma certa assimetria quando comparados os lóbulos da esquerda e da direita dos gráficos. Isso se dá ao fato do posicionamento da amostra que, no plano de radiação xz ($\phi = 0^\circ$), estará influenciando o lado esquerdo do gráfico, onde esta posicionada no plano e onde provoca um deslocamento do campo por conta da sua permissividade. O plano vertical yz ($\phi = 90^\circ$) é menos influenciado por estar passando atrás da amostra como mostra a Figura 64.

A Figura 66 apresenta os padrões de radiação de campo dos planos verticais onde $\theta = 0^\circ$ e $\theta = 90^\circ$ são apresentados em função de ϕ variando de 0 a 360° .

Figura 66– Padrões de radiação de campo dos planos horizontais, onde $\theta = 0^\circ$ e $\theta = 90^\circ$ são apresentados em função de ϕ variando de 0 a 360° , para as amostras BNO, BC40 e CTO.



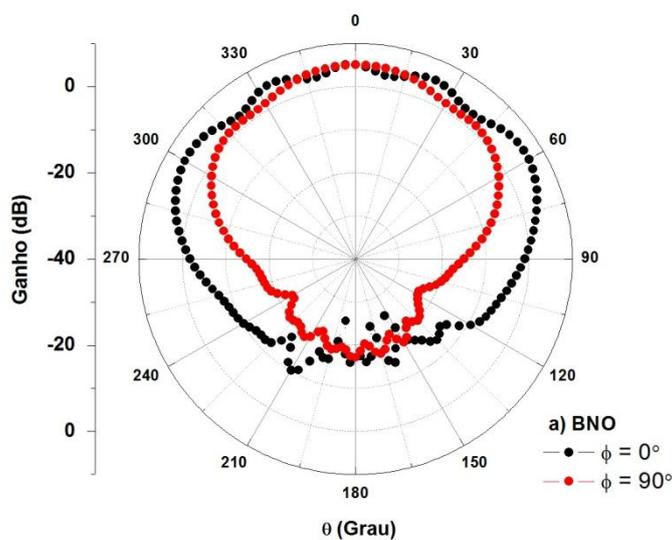


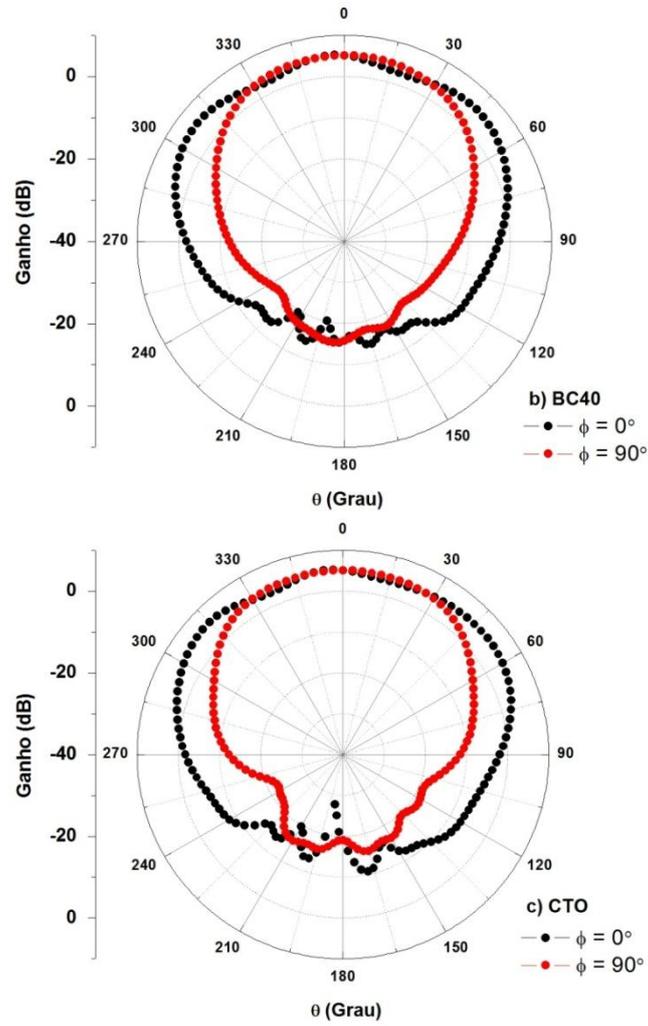
Fonte: Próprio autor.

Na Figura 66, que apresenta a radiação nos planos horizontais (xy), a assimetria, oriunda da permissividade das amostras, aparece de forma mais evidente em ($\theta = 90^\circ$), onde o lado superior do gráfico corresponde a região onde a amostra repousa. O plano horizontal em ($\theta = 90^\circ$ é menos influenciado por estar passando acima da amostra como mostra a Figura 64.

A Figura 67 apresenta os padrões de ganho das antenas em função de $\phi = 0^\circ$ e $\phi = 90^\circ$. Logo em seguida é apresentado a Figura 68 que mostra os padrões de diretividade também em função de $\phi = 0^\circ$ e $\phi = 90^\circ$.

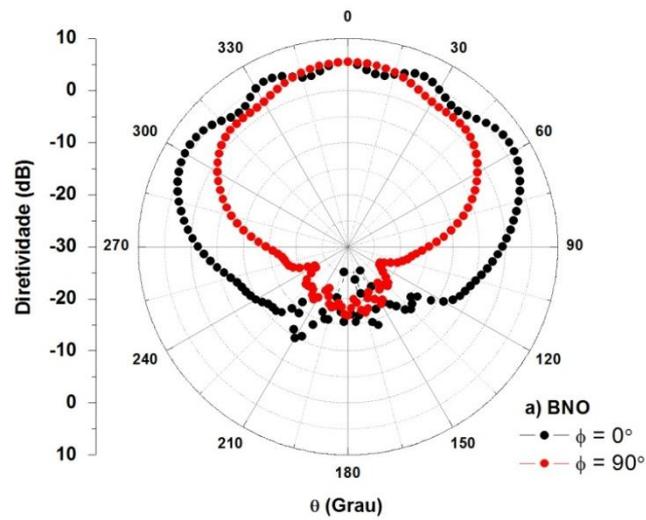
Figura 67– Diagramas de Ganho total em $\phi = 0^\circ$ e $\phi = 90^\circ$, em função de θ variando de 0 a 360° , para as amostras BNO, BC40 e CTO.

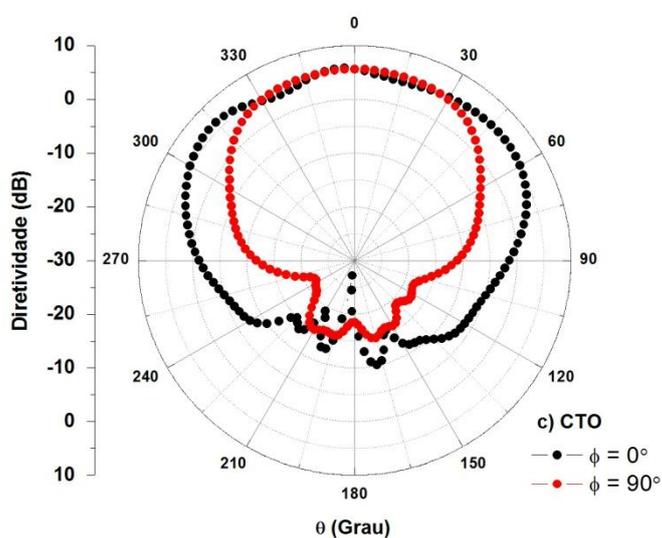
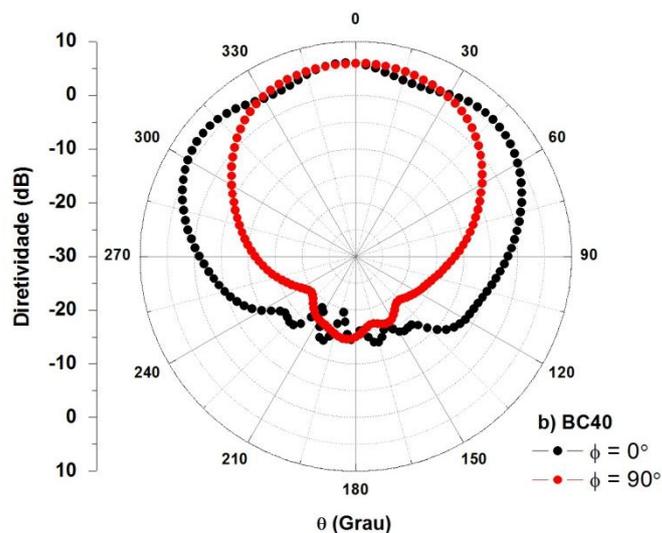




Fonte: Próprio autor.

Figura 68– Diagramas de Diretividade total em $\phi = 0^\circ$ e $\phi = 90^\circ$, em função de θ variando de 0 a 360° , para as amostras BNO, BC40 e CTO.





Fonte: Próprio autor.

Para detalhar os resultados de forma mais precisa, são apresentados na Tabela 17 os valores da análise de campo distante calculados pelo HFSS, como ganho, diretividade, eficiência e potência de entrada. É apresentada também a frequência de ressonância ($f_{\text{HEM11}\delta}$) e largura de banda (BW).

Tabela 17- Frequência de ressonância ($f_{HEM11\delta}$), largura de banda (BW), eficiência (e), valores de ganho (G), diretividade (D), potência de entrada (Pin) e potência de radiação ($Prad$), respectivamente determinados pela simulação das amostras no HFSS.

Parâmetro	BNO	BC40	CTO
$f_{HEM11\delta}$ (GHz)	4,48	2,82	3,05
BW (MHz)	279,37	58,77	80
e (%)	90,83	81,85	88,34
G (dB)	4,47	3,58	3,77
D (dB)	4,92	4,37	4,26
Pin (W)	1	1	1
$Prad$ (W)	0,90	0,81	0,88

Fonte: Próprio autor.

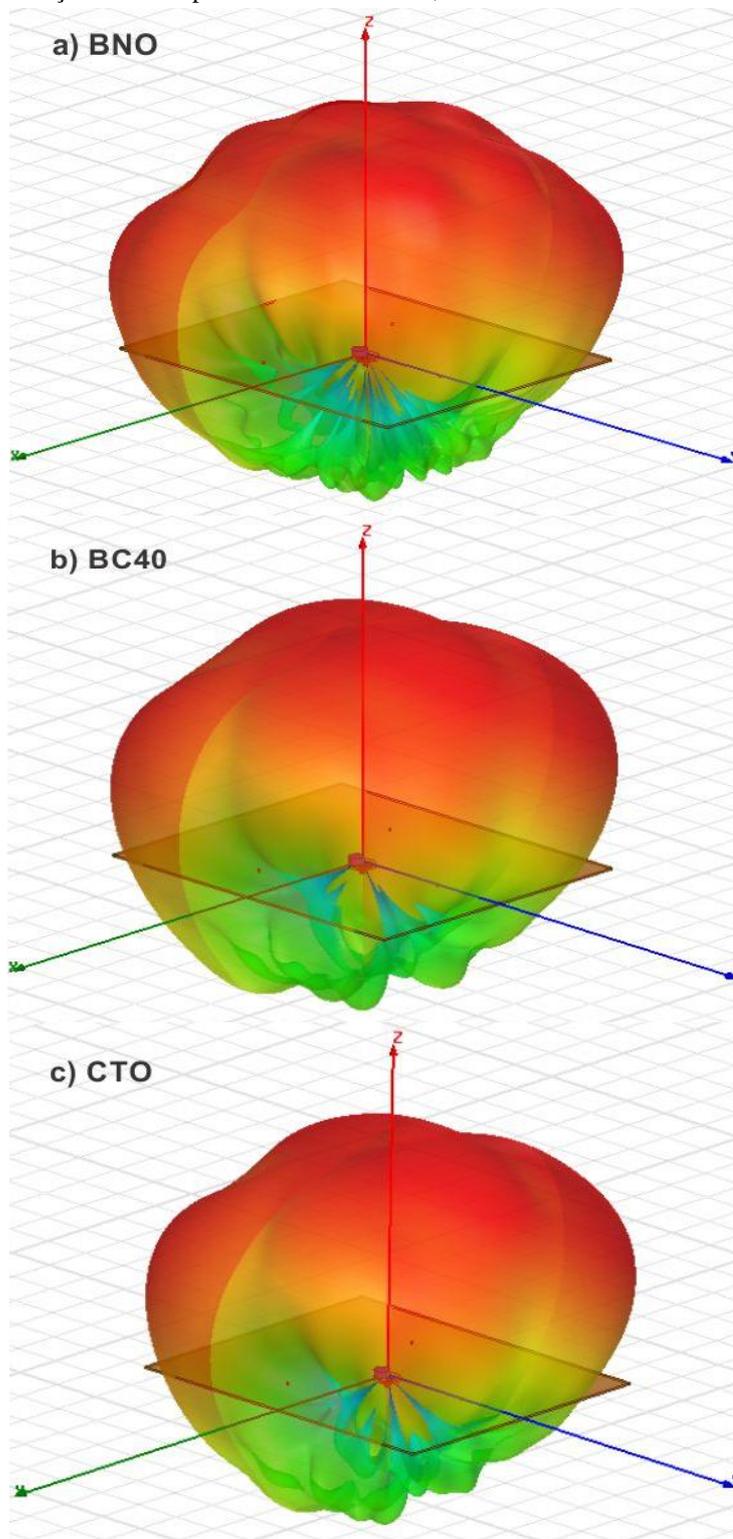
Pode-se deduzir com base nos valores apresentados que a permissividade influi bastante nos resultados da Tabela 17. É verificado que a frequência de ressonância, a largura de banda, o ganho e a eficiência, diminuem com o aumento da permissividade. A diretividade evidencia que as amostras operam como antenas direcionais, já que estas apresentam diretividade maior do que as antenas do tipo dipolo de meia-onda, que tem diretividade próxima a 2 dB.

A Figura 69 apresenta os padrões de radiação total em 3D das amostras BNO, BC40 e CTO. Este gráfico mostra outra forma de verificar o que foi apresentado nas Figuras 65 e 66, porém de forma mais completa, já que o gráfico 3D não é restrito aos ângulos mostrados anteriormente ($\phi = 0^\circ$, $\phi = 90^\circ$, $\theta = 0^\circ$ e $\theta = 90^\circ$).

Com as dimensões que foram fabricadas, as amostras BNO, BC40 e CTO já encontrariam aplicação em microondas, visto os expressivos resultados da Tabela 17. Baseado em suas frequências de ressonância, ganho e diretividade próximos e/ou superiores a 80%, poderiam ser aplicadas a telefonia celular e GPS, visto que estas aplicações encontram-se próximas a suas faixas de frequências. As amostras podem ser novamente projetadas, com vistas a rearranjo de dimensões e de composição para ampliar ainda mais as possibilidades de aplicações. Um exemplo destas possibilidades, é a fabricação da amostra de composição 98% de BiNbO_4 e 2% de CaTiO_3 , que a partir da projeção matemática, teria o coeficiente de

temperatura da frequência de ressonância próximo de zero, o que lhe daria condições a atuar em *array* de antenas de comunicação em satélites.

Figura 69– Padrão de radiação total 3D para as amostras BNO, BC40 e CTO.



Fonte: Próprio autor.

5 CONCLUSÕES

Fazendo uso da síntese de estado sólido, foram sintetizadas as fases cerâmicas BiNbO_4 e CaTiO_3 com o objetivo da fabricação de compósitos. Dos resultados de caracterização estrutural, as análises por Difração de Raios-X (DRX) e refinamento de Rietveld dos padrões difratométricos, obtidos para os pós calcinados das fases primárias, confirmaram a obtenção das fases requeridas. A fase BiNbO_4 , com estrutura cristalina ortorrômbica, foi obtida de forma majoritária com parâmetros de rede $a = 5.6806\text{Å}$; $b = 11.7120\text{Å}$; $c = 4.9841\text{Å}$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. A fase CaTiO_3 , com a também estrutura cristalina ortorrômbica majoritária, foi obtida com os parâmetros de rede $a = 5.3852\text{Å}$; $b = 5.4397\text{Å}$; $c = 7.6451\text{Å}$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Os padrões difratométricos das amostras puras sinterizadas (BNO e CTO), assim como também os compósito (BC20, BC40, BC60 e BC80), foram analisados e comparados. As amostras puras não apresentaram mudanças em suas fases primárias, porém os compósitos, passaram a apresentar as fases secundárias $\text{Bi}_{1.74}\text{Ti}_2\text{O}_{6.624}$, CaNb_2O_6 e TiO_2 , além das fases requeridas BiNbO_4 e CaTiO_3 .

A morfologia das amostras, estudada através de micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura, revelou uma acentuada porosidade nas amostras puras (BNO e CTO). O BNO apresenta grãos de morfologia globular e seus tamanhos, em maioria, variam de 1 a 4 μm aproximadamente. A amostra CTO apresenta morfologia dos grãos irregular e sua superfície apresenta tamanhos de grãos que variam de 1 a 6 μm aproximadamente. Os poros do BNO e do CTO apresentam dimensões superiores aos dos tamanhos de seus grãos, o que reflete amostras de baixa densificação microestrutural. Nos compósitos, a evolução morfológica muda com a redução da porcentagem do BNO. A morfologia globular oriunda do BNO vai diminuindo do BC20 a BC80, e morfologia mais irregular do CTO vai crescendo. Os compósitos apresentam uma melhor distribuição de grãos e redução de porosidade na superfície, quando comparado com os grãos das amostras puras de BNO e CTO. O tamanho de grão parece ser maior para a amostra BC40 e BC60, e menor para a amostra BC80, isto se deve ao fato da dependência de tamanho de grão estar ligada a concentração do BNO e CTO, assim como também, à suas fases secundárias. Isso implica que existe uma concentração ideal onde o balanço de todas as fases implicará em um maior tamanho de grão. A densidade de Arquimedes comprovou o resultado do refinamento de

raio-x, onde o BNO apresenta maior densidade que o CTO. A amostra BC20 apresenta a maior densidade graças à redução de poros, densificação cerâmica elevada e da maior porcentagem de BNO (a amostra mais densa das puras). A partir da BC40, as amostras apresentam boa densificação cerâmica (saída de poros), porém a densidade material medida é menor por conta da entrada de CTO.

As medidas elétricas foram realizadas em radio frequência, na faixa de 1 Hz a 2 MHz, com variação de temperatura de 300 K a 733 °C, porém, devido ao ruído produzido pela alta impedância e a intensa higroscopia em menores temperaturas, as amostras só responderam aos estímulos a partir de 473 K, o que não comprometeu a finalidade do estudo. Foi verificado que na frequência de 1 MHz, as amostras BNO, BC20 e CTO, tem um aumento de permissividade com o aumento de temperatura. De forma contrária, os compósitos BC40, BC60 e BC80 tiveram uma diminuição da permissividade com o aumento da temperatura. O aumento da fase $\text{Bi}_{1.74}\text{Ti}_2\text{O}_{6.624}$ nos compósitos BC40, BC60 e BC80, provavelmente é um contribuinte para o comportamento inverso dos valores de permissividade, quando comparados com os valores das amostras BNO, BC20 e CTO. De modo geral, percebe-se o aumento dos valores da tangente de perdas dielétricas com o aumento da temperatura para todas as amostras estudadas. Os maiores valores de permissividade, assim como os menores valores de tangente de perda dielétrica, foram conseguidos nas amostras BC40, BC60 e BC80. Isto se deve ao fato não só do surgimento da fase $\text{Bi}_{1.74}\text{Ti}_2\text{O}_{6.624}$, mas também da maior compactação granular e aumento de grão destes compósitos, como visto na análise da microestrutura. A amostra BNO apresentou picos nas curvas da permissividade em função da temperatura, evidenciando a transição de fase do BiNbO_4 de antiferroelétrico para ferroelétrico, já previsto na literatura. Analisado o comportamento do espectro do módulo dielétrico na dependência da temperatura, vimos que esta exerce um tipo de mecanismo na condução elétrica (transporte de carga) do sistema investigado. As vizinhanças do pico máximo indicam uma propagação de relaxação com diferentes constantes de tempo, no processo de relaxação do tipo Não-Debye no material. A parte imaginária do módulo complexo, em função da frequência e da temperatura, mostrou a presença de picos de relaxação em todas as amostras, e estas se deslocam para região de maior frequência com o aumento de temperatura. A amostra de BNO apresenta picos que deslocam descendentemente até a temperatura de 593 K, a partir desta temperatura, há uma ascensão no

deslocamento. Este comportamento aponta a transição sua transição de fase já mencionada. A variação de Z'' vs. Z' em diferentes temperaturas para todas as amostras sugerem a existência do padrão de modelo de relaxação não Debye, com curvas de tipo de relaxação Havriliak-Negami. As amostras BNO, BC20 e CTO, apresentam de forma clara dois semicírculos em todas as curvas de temperaturas, mostrando assim a influencia do grão e do contorno de grão na impedância. A maior contribuição do efeito de condução foi evidenciada na amplitude do contorno de grão da amostra BNO. Para as amostras BNO e BC20, duas regiões distintas foram encontradas para a energia de ativação calculada na condutividade dc (1 Hz), assim como também para a energia calculada na frequência de pico da parte imaginária dos módulos. As duas regiões apareceram devido à transição de fase elétrica do BiNbO_4 . Para algumas amostras, os valores obtidos através da condutividade dc, associado à condução no contorno de grão, mostram similaridade com os valores das energias encontrados com a frequência de pico da parte imaginária do módulo. Isto indica que os portadores de carga no processo de condução dc e na relaxação, são os mesmos. Os valores de TCC baixam com o aumento da frequência, isso indica que mesmo as amostras que não obtiveram TCC igual a zero, podem zerar em frequências mais altas. Os compósitos BC40, BC60 e BC80, além da amostra pura CTO, apresentaram boa estabilidade térmica da capacitância na variação de frequência estudada e são candidatos a serem usados em componentes eletrônicos diversos que atuem pontualmente nas frequências onde o TCC zerou. Vale ressaltar que, as frequências onde os valores de TCC foram zero, podem ser controladas, alterando a porcentagem de CTO e BNO nos compósitos, assim pode-se ter um ajuste fino para determinadas aplicações em RF. Mesmo com um TCC distante de zero, as amostras BNO e BC20, encontram aplicações em dispositivos como os sensores térmicos, que necessitam de grandes variações na capacitância e demais propriedades dielétricas.

Em microondas, as amostras apresentaram frequência de ressonância variando de 3,908 a 7,386 GHz. As tangentes de perdas dielétricas apresentaram baixos valores, da ordem de 10^{-2} a 10^{-3} , com constantes dielétricas entre 15,166 e 52,628. Os compósitos apresentam aumento da permissividade e baixos valores de tangente de perda quando comparados as amostras puras. A amostra BC40 nos chama a atenção por apresentar em microondas, a maior permissividade e baixa tangente de perda (ordem de 10^{-3}), estes valores elegem esta amostra como a melhor, dentre as outras, para aplicações em microondas, onde se demande

miniaturização. O coeficiente de temperatura da frequência de ressonância da amostra BNO apresentou o valor mais próximo do ideal com $\tau_f = -12,55 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$, a fase CTO apresentou o valor mais distante do ideal, com valor de $\tau_f = -512,4 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$. Os compósitos apresentaram valores intermediários como o esperado e o valor da composição que zeraria τ_f foi calculado geometricamente, onde a composição ideal ($\tau_f = 0$) teria 98% de BiNbO_4 e 2% de CaTiO_3 . As amostras BNO, BC40 e CTO, apresentaram boas características como antenas ressoadoras dielétricas, obtendo resultados de ganho entre 4,47 dB, 3,58 dB e 3,77 dB respectivamente. A eficiência ficou acima de 80% com bandas de até 279,37 MHz para a amostra BNO. Com as dimensões que foram fabricadas, as amostras BNO, BC40 e CTO já encontrariam aplicação em microondas, visto os expressivos resultados e podendo ser aplicadas a telefonia celular e GPS. A possível fabricação da amostra de composição 98% de BiNbO_4 e 2% de CaTiO_3 , pode prover uma antena com coeficiente de temperatura da frequência de ressonância próximo de zero, o que lhe daria condições a atuar em *array* de antenas de comunicação em satélites. Com todo o apanhado de resultados apresentados, conclui-se então que os compósitos oriundos das fases BiNbO_4 e CaTiO_3 , são de fato promissores para aplicações em dispositivos de RF e MW por apresentar grandes valores de permissividade, pequenas perdas dielétricas, além de serem potencialmente miniaturizáveis.

6 PERSPECTIVAS

As perspectivas para o aperfeiçoamento do compósito $(\text{BiNbO}_4)_x-(\text{CaTiO}_3)_{1-x}$ apresentado neste trabalho são vastas. Faz-se necessário a continuidade do estudo a fim de melhorar as propriedades estruturais e dielétricas e conseqüentemente expandir as inúmeras possibilidades de aplicações.

As possibilidades de melhorar os compósitos podem ser reais seguindo as seguintes sugestões:

- a) O emprego de novas metodologias para obtenção do material cerâmico, como a síntese com pressão;
- b) O aprofundamento no estudo da caracterização estrutural, para o melhor entendimento da influencia das fases em cada compósito;
- c) Estudo de microdeformação do material;
- d) Emprego de outras técnicas de caracterização de materiais como Infravermelho e Raman;
- e) Simulação numérica para os resultados obtidos em RF para melhor elucidar os modelos de relaxação dielétrica envolvidos na Espectroscopia de Impedância;
- f) Estudo das propriedades dielétricas dos compósitos na faixa de rádio frequência em baixas temperaturas;
- g) Testar outras geometrias de DRA;

7 REFERÊNCIAS

ALMEIDA, J. S.; FERNANDES, T. S. M.; SALES, A. J. M.; SILVA, M. A. S.; PIRES JÚNIOR, G. F. M.; RODRIGUES, H. O.; SOMBRA, A. S. B. Study of the structural and dielectric properties of Bi₂O₃ and PbO addition on BiNbO₄ ceramic matrix for RF applications, **J. Mater Sci: Mater Electron**, DOI 10.1007/s10854-010-0247-z, 2010.

AURIVELLIUS, B. X-ray investigations on BiNbO₄, BiTaO₄ and BiSbO₄, **Ark. Kemi**, v. 3, p. 153, 1951.

AYYUB, P.; MULTANI M. S.; PALKAR, V. R.; VIJAYARAGHAVAN, R. Vibrational spectroscopic study of ferroelectric SbNbO₄, antiferroelectric BiNbO₄, and their solid solutions, **Phys. Rev. B**, v. 34, p. 8137–8140, 1986.

AYYUB, P.; CHATTOPAHDYAY, S.; PINTO, R.; MULTANI M. S. Ferroelectric behavior in thin films of antiferroelectric materials. **Phys. Rev. B**, v. 57, n. 10, 1998.

BALANIS, C. A. **Advanced Engineering Electromagnetics**, Wiley, p.85, 1989.

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

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

BARSOUM, M. W. **Fundamentals of Ceramics**. IOP Publishing Ltd., 2003

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

BENDERSKY, L. A., LEVIN, I., ROTH, R. S., SHAPIRO, A. J., Ca₄Nb₂O₉–CaTiO₃: Phase Equilibria and Microstructures, **Journal of Solid State Chemistry**, v. 160, p. 257-271, 2001.

BOUKAMP, B. A. Practical application of Kramers-Kronig transforms on impedance measurements in solid state electrochemistry, **Solid State Ionics**, v. 62, p. 131-141, 1993.

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

BUTEE, S.; KULKARNI, A. R.; PRAKASH, O.; AIYAR, R. P. R. C.; SUDHEENDRAN, K.; RAJU, K. C. J. Effect of lanthanide ion substitution on RF and microwave dielectric properties of BiNbO₄ ceramics, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 492, p. 351-357, 2010.

BUTTNER, R.H., MASLEN, E.N., *Acta Crystallogr., sec. B: Structural Science*, v. 48, p. 644, 1992.

CALLISTER, JR. H. D. **Materials Science and Engineering: An introduction**, 5th Edition, Wiley, p. 415, 2001.

CARNEIRO FILHO, R. **Desenvolvimento de substrato cerâmico BiNbO₄ para antenas de microfita de sistemas de comunicação sem fio**. Tese de Doutorado. Programa de Pós-graduação de Engenharia Elétrica e Computação. Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN). 2010.

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

CHATTOPADHYAY, P. P.; MANNA, J.; TALAPATRA, S. & PABI, S. K. A mathematical analysis of milling mechanics in a planetary ball mill **Materials Chemistry and Physics**, v. 68, p. 85-94, 2001.

CHENG, CM.; LO, SH.; YANG, CF. The effect of CuO on the sintering and properties of BiNbO₄ microwave ceramics, **Ceramics International**, v. 26, p. 113-117, 2000.

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

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

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

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.; COLE, R. H. Dielectric relaxation in glycerol, propylene glycol and n-Propano. **J. Chem. Phys.**, n.19, 12, p.1484-1490, 1951.

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

DELOGU, F.; ORRÙ, R. & CAO, G. A novel macrokinetic approach for mechanochemical reactions **Chemical Engineering Science**, v. 58, p. 815-821, 2003.

DIHLSTROM, K. Uber den bau des wahren antimontetroxyds und des damit isomorphen, **Zeitschrift fur Anorganische und Allgemeine Chemie**, v. 239, p.57-64, 1938.

DOLE, S. L.; SCHEIDECKER, R.W.; SHIERS, L.E.; BERARD, M. F.; HUNTER JR., O., Technique for preparing highly-sinterable oxide powders, **Materials Science and Engineering**, v. 32, p. 277, 1978.

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

DUBE, D. C.; ZURMUHLEN, R.; BELL, A.; SETTER, N.; WERSING, W. Dielectric measurements on high-q ceramics in the microwave region. **Journal of American Ceramic Society**, v. 80, n. 5, p. 1095-1100, 1997.

DUTA, A., SINHA, T. P., JENA, P., ADAK, S. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 354, p. 3952-3957, 2008.

DURBIN, J.; WATSON, G. S. Testing for serial correlation in least squares regression I. **Biometrika**, v.37, p.409-428. 1950.

DURBIN, J.; WATSON, G. S. Testing for serial correlation in least squares regression II. **Biometrika**, v.38, p.159–178. 1951.

DURBIN, J.; WATSON, G. S. Testing for serial correlation in least squares regression III. **Biometrika**, v. 58, p.1–19. 1971.

FARADAY, M. **Phil. Trans.** 128, 1, 79, 265, 1838.

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

FIRSOV, A., BUSH, A., MIRKIN, A., VENEVTSEV, YU., Soviet physics, crystallography, v. 30, p. 537, (1985)

FREIRE, F. N. A. **Síntese e estudo das propriedades estruturais e dielétricas de matrizes cerâmicas compósitas (CMC) baseadas em $(Fe_{1/4}Cu_{1/8}Ti_{3/8})_2O_3/Fe_{6/8}Cr_{3/8})_2O_3/Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3/CaTiO_3$ para uso em dispositivos eletrônicos.** Tese de Doutorado. Departamento de Química orgânica e inorgânica. Universidade Federal do Ceará (UFC), 2008.

FRITSCH GMBH. **Planetary Mono Mill "pulverisette 6"** Germany, 2005. (Manual).

GERMAN, R. M. **Sintering Theory and Practice** New York: John Wiley & Sons, p. 550, 1996.

GOBBO, L. DE A. **Os compostos do clínquer Portland: sua caracterização por difração de raios-X e quantificação por refinamento de Rietveld** São Paulo, 2003. 157 f. Dissertação (Mestrado em Recursos Minerais e Hidrogeologia). Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 2003.

GOUDOCHNIKOV, P. and BELL, A. J., Correlations between transitions temperature, tolerance factor and cohesive energy in 2+ 4+perovskitas, **Journal Phys. Condens. Matter** 19(17), p. 176201, 2007

GOYDER, G. A., Stibiotantalite: A New Mineral, *Journal of the Chemical Society*, v. 63, p. 1076-1079, 1893

GRAÇA, M. P. F. **Preparação e Caracterização Física de Vidros com LiNbO_3 e NaNbO_3** . Tese (Doutorado em Física), Universidade de Aveiro, Portugal, Aveiro, 2006.

GUERRA, J. L. S., Dispersão dielétrica em materiais ferroelétricos. **Tese Doutorado**, Universidade Federal de São Carlos - UFCar, 2004.

HAKKI, B. W., COLEMAN, P. D. **IRE Transactions on Microwave Theory and Techniques**, MTT-8, p. 402, 1960.

HALLIYAL, A., KUMAR, U. and NEWNHAM, R. E., Stabilization of perovskite phase and dielectric properties of ceramic $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-BaTiO}_3$ system. **Am. Ceram. Soc. Bull.** v.66, p. 671-676, 1986.

HAVRILIAK, S.; NEGAMI, S. A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers. **Polymer**, v.8, 4, p.161, 1967.

HILL, R. J.; FLACK, H. D. The use of the Durbin-Watson d statistic in Rietveld analysis. **Journal of Applied Crystallography**. v. 20; p. 356-361, 1987.

HIRANO, S. I.; HAYASHI, T.; HATTORI, A. Chemical Processing and Microwave Characteristics of $(\text{Zr},\text{Sn})\text{TiO}_4$ Microwave Dielectrics, **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 74, p. 1320, 1991.

HUANG, CL.; WENG, MH.; YU, CC. Low firable BiNbO_4 based microwave dielectric ceramics, **Ceramics International**, v. 27, p. 343-350, 2001.

HUANG, CL.; WENG, MH.; WU, CC.; LION, CT. Low fira BiNbO_4 microwave dielectric ceramics modified by Sm_2O_3 addition, **Materials Research Bulletin**. v. 35, p. 827-835, 2001.

ICSD - Inorganic Crystal Structure Database / Capes, number 074338

ICSD - Inorganic Crystal Structure Database / Capes, number 0245707

ICSD - Inorganic Crystal Structure Database / Capes, number 071915

ICSD - Inorganic Crystal Structure Database / Capes, number 036413

ICSD - Inorganic Crystal Structure Database / Capes, number 050983

ICSD - Inorganic Crystal Structure Database / Capes, number 015208

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

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

KAGATA, H.; INOUE, T.; KATO, J.; KAMEYAMA, I. Low-Fire Bismuth-Based Dielectric Ceramics for Microwave Use, **J. Appl. Phys.**, v. 31, p. 3152–3155, 1992.

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

KAMBA, S.; WANG, H.; BERTA, M.; KADLEC, F.; PETZELT, J.; ZHOU, D.; YAU, X. Correlation between infrared, THz and microwave dielectric properties of vanadium doped antiferroelectric BiNbO₄, **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 26, p. 2861-2865, 2006.

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

KEVE, E. T.; SKAPSKI, A. C. The crystal structure of triclinic β -BiNbO₄, **J. Sol. State Chem.**, v. 8, p. 159-165, 1973.

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

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

KIMURA, T., KAWAMOTO, S., YAMADA, I., AZUMA, M., TAKANO, M., TOKURA, Y., Magnetocapacitance effect in multiferroic BiMnO₃, **Physical Review B**, v. 67, p. 180401, 2003.

KOBAYASHI, Y. e TANAKA, S., 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.

KOBAYASHI, Y.; KATOH, M. 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.

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

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

LEUNG, K. W.; LUK, K. M.; YUNG, E. K. N. Spherical cap dielectric resonator antenna using aperture coupling, **Electron. Lett.**, vol. 30, No.17, pp. 1366-1367, 1994.

LIU, YC.; TSAI, WC.; CHEN, HM. Low-temperature synthesis of BiNbO₄ ceramics using reaction-sintering process, **Ceramics International**, v. 35, p. 2119-2122, 2009.

LIU, X. M., FU, S. Y., HUANG, C. J., Synthesis and magnetic characterization of novel CoFe₂O₄-BiFeO₃ nanocomposites, **Materials Science and Engineering B**, v. 121, p. 255-260, 2005.

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

LIU, D.; LIU, Y.; HUANG, S. Q.; YAU, X. Phase Structure and Dielectric Properties of Bi₂O₃-ZnO-Nb₂O₅-Based Dielectric Ceramics, **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 76, p. 2129, 1993.

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

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

MACEDO, P.B., MOYNIHAN, C. T., BOSE, R. **Phys. Chem. Glasses**, v. 13, p.171, 1972.

MACÊDO, Z. S. **Sinterização a laser e caracterização física dos compostos Bi₄Ti₃O₁₂ e Bi₄Ge₃O₁₂** São Carlos, 2003. 219 f. Tese (Doutorado em Ciências: Física Aplicada) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2003.

MARTINEZ, A. L. **Síntese e crescimento de cristal da fase BiNbO₄**. 2006. 119 f. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

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

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

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

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

MEAGHER, E.P., LAGER, G.A., **Can. Mineral.**, v. 17, p. 77, 1979.

MINERALOGY database on internet. Disponível em:
<<http://webmineral.com/data/Stibiotantalite.shtml>>. Acesso em: 1 Abril 2011, 05:34:30.

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

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

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

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

OTHMER, K. **Encyclopedia of Chemical Technology**, v. 20, p. 390, 1969.

PADMASREE, K. P.; KANCHAN, D. D.; KULKAMI, A. R. Impedance and Modulus studies of the solid electrolyte system $20\text{CdI}_2-80[\text{xAg}_2\text{O}-\text{y}(0.7\text{V}_2\text{O}_5-0.3\text{B}_2\text{O}_3)]$, where $1 \leq \text{x/y} \leq 3$. **Solid State Ionics** 177, 5-6, 475-482, 2006.

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

PETOSA, A.; ITTIPIBOON, A., **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.

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

PIRES JÚNIOR, G. F. M., **Estudo das propriedades estruturais, dielétricas e magnéticas do composto cerâmico $(\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22})_x(\text{CaTiO}_3)_{1-x}$ e sua aplicação em dispositivos de radiofrequência e micro-ondas**. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Teleinformática. Universidade Federal do Ceará (UFC). 2014.

PULLAR, R. C.; VAUGHAN, C.; ALFORD, N. McN. The effects of sintering aids upon dielectric microwave properties of columbite niobates, $M_2+Nb_2O_6$, **J. Phys. D: Appl. Phys.** v. 37, p. 348, 2004.

POPOLITOV, V. I.; LOBACHEV, A. N.; PESKIN, V. F. Antiferroelectrics, ferroelectrics and pyroelectrics of a stiotantalite structure, **Ferroelectrics**. v. 40, p. 9-16, 1981.

POZAR, D. M. **Microwave Engineering**. 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc. New York, 1998.

RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, **Journal of Applied Crystallography**. 2, p. 65-71, 1969.

RAO, C. N. R. Chemical synthesis of solid inorganic materials **Materials Science and Engineering**, v. B18, p. 1-21, 1993.

ROCHA, H. H. B. **Estudos das propriedades estruturais e de transporte dos compósitos magnetos-dielétricos $[(Fe_{5/8}Cr_{3/8})_2O_3]_x-[(Fe_{1/4}Cu_{3/8}Ti_{3/8})_2O_3]_{100-x}$** . Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Engenharia de Ciências e Materiais. Universidade Federal do Ceará (UFC), 2006.

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

ROTH, R. S.; WARING, J. L., **J. Res. Natl. Bur. Stand.**, v. 66A, p. 451, 1962.

ROTH, R. S.; WARING, J. L., Synthesis and stability of bismutotantalite, stibiotantalite and chemically similar ABO_4 compounds, **Am. Mineral**, v. 48, p. 1348, 1963.

SANTOS, C. O. P. **Caracterização de materiais pelo método de rietveld com dados de difração por policristais**. Manual, 2002.

SANTOS, M. R. P. **Síntese e estudo das propriedades dielétricas dos compósitos cerâmicos** $[(\text{Cr}_{3/8}\text{Fe}_{5/8})_2\text{O}_3]_x - [\text{CaTiO}_3]_{1-x}$ E $[\text{BiFeO}_3]_x - [\text{CaTiO}_3]_{1-x}$. 2009. 116 f. Tese (Doutorado em Física) – Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2009.

SASAKI, S., PREWITT, C. T., BASS, J. D., **Orthorhombic perovskite CaTiO_3 and CdTiO_3 : structure and space group**, *Acta. Crystallographica C*, v. 43, p. 1668-1674, 1987.

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

SEBASTIAN, M. T.; JANTUNEN, H. Low loss dielectric materials for LTCC applications: a review, *Int. Mater. Rev.*, v. 53, p. 57-90, 2008.

SNITZER, E. **Cylindrical Dielectric Waveguide Modes**. *Journal of the Optical Society of America*, v.51, n.5, p.491-498. 1961.

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

SOUSA, D. A. **Determinação de Tensões Residuais em Materiais Metálicos por meio de Ensaio de Dureza**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação de Engenharia Mecânica. Universidade Federal de São João Del-Rei. 2012.

SOUSA, D. G. **Síntese e caracterização das matrizes cerâmicas TiFeNbO_6 com adição de Bi_2O_3 e análise de possíveis aplicações em microondas e radiofrequência**. Tese de Doutorado. Programa de Pós-graduação de Engenharia de Teleinformática. Universidade Federal do Ceará. 2014.

SOUZA, J. A. **Simulações por dinâmica molecular de compostos do tipo ABO_3 (SrTiO_3 e CaTiO_3)**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação de Física. Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). 2009.

SUBRAMANIAN, M.A.; CALABRESE, J.C. Crystal structure of the low temperature form of bismuth niobium oxide ($\alpha\text{-Bi Nb O}_4$), *Materials Research Bulletin*, v. 28, p. 523-529, 1993.

TAKADA, T.; WANG, S. F.; YOSHIKAWA, S.; JANG, S. J.; NEWNHAM, R. E. Effect of glass additions on BaO–TiO₂–WO₃ microwave ceramics, **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 77, p. 1909–1916, 1994.

TAKADA, T.; WANG, S. F.; YOSHIKAWA, S.; JANG, S. J.; NEWNHAM, R. E. Effects of Glass Additions on (Zr,Sn)TiO₄ for Microwave Applications, **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 77, p. 2485–2488, 1994.

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

TOBY, B. H., R-factors in Rietveld analysis: How good is good enough?, **Cambridge Journals Online**. v. 21, p.67-70, 2006.

TOLMER, V.; DESGARDIN, G. Low-Temperature Sintering and Influence of the Process on the Dielectric Properties of Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃, **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 80, p. 1981, 1997.

VALANT, M.; SUVOROV, D.; PULLAR, R. C.; SARMA, K.; ALFORD, McN. N. A mechanism for low-temperature sintering, **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 26, p. 2777, 2006.

VENEVTSSEV, Y. N.; IVANOVA, L. A.; OCONENKO, S. A. New ferro- and antiferroelectrics A³⁺(B^{1-x}B^x)O₄, **Ferroelectrics**, v. 13, p. 515-517, 1976

XU, C.; HE, D.; LIU, C.; WANG, H.; ZHANG, L.; WANG, P.; YIN, S. High pressure and high temperature study the phase transitions of BiNbO₄, **Solid State Communications**, v. 156, p. 21–24, 2013.

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

ZHANG, D. L. Processing of advanced material using high-energy mechanical milling **Progress in Materials Science**, v. 49, p. 537-560, 2004.

ZHOU, D.; WANG, H.; YAO, X. Microwave dielectric properties and co-firing of BiNbO₄ ceramics with CuO substitution, **Mat. Chem. And Phys.**, v. 104, p. 397-402, 2007.

ZHOU, D.; WANG, H.; YAO, X.; WEI, X.; XIANG, F.; PANG, L. Phase transformation in BiNbO_4 ceramics, **Applied physics letters**, v. 90, p. 172910, 2007.

8 PRODUÇÃO CIENTÍFICA

8.1 Artigos aceitos e submetidos para periódicos internacionais

1. Sales, A.J.M.; SOUSA, D.G. ; Rodrigues, H.O. ; Costa, M.M. ; Sombra, A.S.B. ; FREIRE, F.N.A. ; SOARES, M.J. ; GRAÇA, M.P.F. ; KUMAR, J. SURESH . Power dependent upconversion in Er³⁺/Yb³⁺ co-doped BiNbO₄ phosphors. *Ceramics International*, v. 42, p. 6899-6905, 2016.

2. Sales, A.J.M.; Oliveira, P.W.S. ; ALMEIDA, J.S. ; Costa, M. M. ; Rodrigues, H.O. ; Sombra, A.S.B. . Copper concentration effect in the dielectric properties of BiNbO₄ for RF applications. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 542, p. 264-270, 2012.

3. J. P. C. do Nascimento; A. J. M. Sales; D. G. Sousa; M. A. S. da Silva; S. G. C. Moreira; K. Pavani; M. J. Soares; M. P. F. Graça; J. Suresh Kumar; A. S. B. Sombra. Temperature, power and concentration dependent two and three photon upconversion in Er³⁺/Yb³⁺ co-doped lanthanum ortho-niobate phosphors. *RSC Advances: an international journal to further the chemical sciences*. v.72, p.68160 - 68169, 2016.

4. Aguiar Freire, Francisco Nivaldo ; Pimentel Santos, Manoel Roberval ; Barbosa Rocha, Hélio Henrique ; Leite Almeida, Ana Fabiola ; Mazzetto, Selma Elaine ; Manguiera Sales, Antonio Jefferson ; Bezerra Sombra, Antonio Sergio . The Thermal Stability of (CaTiO₃)_{1-x} (Cr_{3/4}Fe_{5/4}O₃)_x Ceramic Composites in the Microwave Region. *Materials Sciences and Applications (Print)*, v. 07, p. 202-209, 2016.

5. Oliveira, R.G.M. ; Freitas, D.B. ; Romeu, M.C. ; Silva, M.A.S. ; Sales, A. J. M. ; Ferreira, A. C. ; Filho, J.M.S. ; Sombra, A.S.B. Design and simulation of Na₂Nb₄O₁₁ dielectric resonator antenna added with Bi₂O₃ for microwave applications. *Microwave and Optical Technology Letters (Print)*, v. 58, p. 1211-1217, 2016.

6. Rodrigues, H.O. ; Sales, A.J.M. ; Pires Junior, G.F.M. ; ALMEIDA, J.S. ; SILVA, M.A.S. ; Sombra, A.S.B. . Experimental and Numerical Investigation of Dielectric

Resonator Antenna Based on the BiFeO₃ Ceramic Matrix Added with Bi₂O₃ Or PbO. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 576, p. 324-331, 2013.

7. Romeu, M. C. ; Oliveira, R. G. M. ; **Sales, A. J. M.** ; Silva, P. M. O. ; Filho, J. M. S. ; Costa, M. M. ; Sombra, A. S. B. ; Sombra, A. S. B. Impedance spectroscopy study of TiO₂ addition on the ceramic matrix Na₂Nb₄O₁₁. *Journal of Materials Science. Materials in Electronics*, v. 24, p. 4993-4999, 2013.

8. Almeida, J. S. ; Fernandes, T. S. M. ; **Sales, A. J. M.** ; Silva, M. A. S. ; Júnior, G. F. M. P. ; Rodrigues, H. O. ; Sombra, A. S. B. . Study of the structural and dielectric properties of Bi₂O₃ and PbO addition on BiNbO₄ ceramic matrix for RF applications. *Journal of Materials Science. Materials in Electronics*, v. 22, p. 978-987, 2011.

9. Rodrigues, H.O. ; Pires Junior, G.F.M. ; **Sales, A.J.M.** ; Silva, P.M.O. ; Costa, B.F.O. ; Alcantara, P. ; Moreira, S.G.C. ; Sombra, A.S.B. . BiFeO₃ ceramic matrix with Bi₂O₃ or PbO added: Mössbauer, Raman and dielectric spectroscopy studies. *Physica. B, Condensed Matter (Print)*, v. 406, p. 2532-2539, 2011.

8.2 Livros Publicados

1. Sales, A. J. M.; SOMBRA, A. S. B. ; PIRES JUNIOR, G. F. M. . Propriedades dielétricas do BiNbO₄ adicionado com CuO e ZnO em RF e MW. 1. ed. Saarbrücken, Germany: OmniScriptum GmbH & Co. KG, 2015. v. 1. 124p .

2. PIRES JUNIOR, G. F. M. ; **SALES, A. J. M.** ; SOMBRA, A. S. B. . Hexaferrita adicionada com PbO e Bi₂O₃ para aplicações em RF e MW. 1. ed. Saarbrücken, Germany: OmniScriptum GmbH & Co. KG, 2015. v. 1. 116p .

3. SOUSA, D. G. ; **SALES, A. J. M.** ; SOMBRA, A. S. B. . Influência do Bi₂O₃ nas propriedades dielétricas da cerâmicas TiFeNbO₆. 1. ed. Saarbrücken, Germany: OmniScriptum GmbH & Co. KG, 2015. v. 1. 189p .

4. OLIVEIRA, P. W. S. ; SALES, A. J. M. ; CAMPOS FILHO, M. C. . Propriedades estruturais e dinâmicas de um sistema binário. 1. ed. Saarbrücken, Germany: OmniScriptum GmbH & Co. KG, 2015. v. 1. 93p .

8.3 Trabalhos apresentados em congressos e encontros

1. SALES, J. C. ; CASTRO, A. J. N. ; MORAIS, J. E. V. ; SALES, A. J. M. ; BRAGA, W. A. ; SANCHO, E. O. ; FERREIRA, A. C. ; SOMBRA, A. S. B. . A EXTRAÇÃO DA ARGILA PARA FABRICAR CERÂMICA VERMELHA NO CEARÁ. In: 59º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2015, Barra dos Coqueiros. 59º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2015.

2. SALES, A. J. M.; PINHEIRO, C. G. ; AGUIAR, F. A. A. ; NASCIMENTO, J. P. C. ; SOUSA, D. G. ; RODRIGUES JUNIOR, C. A. ; CAMPOS FILHO, M. C. ; ROMEU, M. C. ; SALES, J. C. . ESTUDO DO COMPÓSITO $(\text{BiNbO}_4)_{0,5} - (\text{CaTiO}_3)_{0,5}$ APLICADO A UMA ANTENA RESSOADORA DIELÉTRICA. In: 59º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2015, Barra dos Coqueiros. 59º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2015.

3. SALES, A. J. M.; CASTRO, A. J. N. ; MORAIS, J. E. V. ; MENEZES, S. K. O. ; PINHEIRO, C. G. ; SANCHO, E. O. ; PIRES JUNIOR, G. F. M. ; SOMBRA, A. S. B. . SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA CERÂMICA MgTiO_3 DOPADA COM 1% DE MnO_2 . In: 59º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2015, Barra dos Coqueiros. 59º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2015. v. 1.

4. RODRIGUES JUNIOR, C. A. ; CASTRO, A. J. N. ; SALES, A. J. M. ; AGUIAR, F. A. A. ; ROMEU, M. C. ; SOMBRA, A. S. B. ; LEAO, R. P. S. ; BARROSO, G. C. . CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DAS PROPRIEDADES DIELETRICAS DO $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (SBTi) DOPADO COM PbO . In: 59º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2015, Barra dos Coqueiros. 59º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2015. v. 1.

5. CASTRO, A. J. N. ; MORAIS, J. E. V. ; SALES, J. C. ; SILVA, M. A. S. ; Sales, A. J. M. ; CAMPOS FILHO, M. C. ; SOUSA, D. G. ; SOMBRA, A. S. B. . ESTUDO DAS PROPRIEDADES DIELÉTRICAS DO FeNbTiO_6 (ZNO) $_x$ PARA APLICAÇÃO EM

DISPOSITIVOS DE RÁDIO FREQUÊNCIA E MICROONDAS. In: 59° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2015, Barra dos Coqueiros. 59° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2015. v. 1.

6. CASTRO, A. J. N. ; MORAIS, J. E. V. ; SALES, J. C. ; SILVA, M. A. S. ; Sales, A. J. M. ; CAMPOS FILHO, M. C. ; SOMBRA, A. S. B. . ESTUDO DE ANTENAS RESSOADORAS DIELETRICAS (DRA) BASEADAS EM FeNbTiO_6 (ZNO)X PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS DE MICROONDAS. In: 59° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2015, Barra dos Coqueiros. 59° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2015. v. 1.

7. PINHEIRO, C. G. ; MENEZES, S. K. O. ; Sales, A. J. M. ; SANCHO, E. O. ; ROMEU, M. C. ; PIRES JUNIOR, G. F. M. ; MENEZES, J. W. M. ; SOMBRA, A. S. B. . Síntese e caracterização da cerâmica MgTiO_3 dopada com 7% de Er_2O_3 . In: 59° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2015, Barra dos Coqueiros. 59° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2015. v. 1.

8. PINHEIRO, C. G. ; MENEZES, S. K. O. ; Sales, A. J. M. ; NASCIMENTO, J. P. C. ; SOUSA, D. G. ; CAMPOS FILHO, M. C. ; MENEZES, J. W. M. ; SOMBRA, A. S. B. . Caracterização óptica de luminescência upconversion na matriz MgTiO_3 dopada com Er_2O_3 . In: 59° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2015, Barra dos Coqueiros. 59° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2015. v. 1.

9. SANCHO, E. O. ; SATURNO, S. O. ; ABREU, R. F. ; PINHEIRO, C. G. ; Sales, A. J. M. ; SALES, J. C. ; AGUIAR, F. A. A. ; SOMBRA, A. S. B. . Estudo de adições de 3 e 5% de Bi_2O_3 sobre as propriedades da cerâmica $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$. In: 59° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2015, Barra dos Coqueiros. 59° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2015. v. 1.

10. SOUSA, D. G. ; Sales, A. J. M. ; SALES, J. C. ; PIRES JUNIOR, G. F. M. ; ROMEU, M. C. ; PINHEIRO, C. G. ; RODRIGUES JUNIOR, C. A. ; SOMBRA, A. S. B. . Estudo do efeito da adição de Bi_2O_3 nas propriedades dielétricas em micro-ondas da matriz cerâmica TiFeNbO_6 . In: 59° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2015, Barra dos Coqueiros. 59° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2015. v. 1.

11. NASCIMENTO, J. P. C. ; CASTRO, A. J. N. ; Sales, A. J. M. ; PINHEIRO, C. G. ; MENEZES, S. K. O. ; SALES, J. C. ; SILVA, M. A. S. ; SOMBRA, A. S. B. . EFEITO DA ADIÇÃO DE 1% DE ZnO SOBRE AS PROPRIEDADES DIELETRICAS DA CERÂMICA LaNbO₄. In: 59° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2015, Barra dos Coqueiros. 59° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2015. v. 1.

12. AGUIAR, F. A. A. ; Sales, A. J. M. ; CUNHA, A. M. ; SABOIA, K. D. A. ; FECHINE, P. B. A. ; RODRIGUES JUNIOR, C. A. ; SANCHO, E. O. ; PIRES JUNIOR, G. F. M. . ESTUDO DAS PROPRIEDADES DIELETRICAS DA CERÂMICA Bi₅Ti₃FeO₁₅ COM A ADIÇÃO DE 5% DE V₂O₅. In: 59° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2015, Barra dos Coqueiros. 59° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2015. v. 1.

13. PEREIRA, A. D. O. ; BRASILEIRO, R. A. ; PAIVA, D. M. ; ROMEU, M. C. ; Sales, A. J. M. ; SOUSA, D. G. ; SALES, J. C. ; SOMBRA, A. S. B. . ESTUDO ESTRUTURAL DA MATRIZ CERÂMICAS NA₂NB₄O₁₁ ADICIONADA COM DE TIO₂. In: 59° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2015, Barra dos Coqueiros. 59° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2015. v. 1.

14. BRASILEIRO, R. A. ; PEREIRA, A. D. O. ; PAIVA, D. M. ; ROMEU, M. C. ; Sales, A. J. M. ; SOUSA, D. G. ; RODRIGUES JUNIOR, C. A. ; SOMBRA, A. S. B. . ESTUDO DO COMPORTAMENTO DIELETRICO DA MATRIZ CERÂMICAS NA₂NB₄O₁₁ COM ADIÇÃO DE PERCENTUAIS DE TIO₂. In: 59° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2015, Barra dos Coqueiros. 59° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2015. v. 1.

15. MENEZES, S. K. O. ; PINHEIRO, C. G. ; Sales, A. J. M. ; PIRES JUNIOR, G. F. M. ; SALES, J. C. ; RODRIGUES JUNIOR, C. A. ; SOUSA, D. G. ; SOMBRA, A. S. B. . SINTESE E CARACTERIZAÇÃO DA CERÂMICA MgTiO₃ DOPADA COM 0,2% DE Bi₂O₃. In: 59° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2015, Barra dos Coqueiros. 59° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2015. v. 1.

16. MENEZES, S. K. O. ; PINHEIRO, C. G. ; Sales, A. J. M. ; SOUSA, D. G. ; RODRIGUES JUNIOR, C. A. ; ROMEU, M. C. ; SILVA, M. A. S. ; SOMBRA, A. S. B.

. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA CERÂMICA $MgTiO_3$ DOPADA COM 0,2% DE MnO_2 . In: 59º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2015, Barra dos Coqueiros. 59º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2015. v. 1.

17. PIRES JUNIOR, G. F. M. ; Sales, A.J.M. ; PINHEIRO, C. G. ; SOUSA, D. G. ; MENEZES, S. K. O. ; CAMPOS FILHO, M. C. ; AGUIAR, F. A. A. ; SOMBRA, A. S. B. . Caracterização dielétrica e magnética do compósito cerâmico $(Ba_2Co_2Fe_{12}O_{22})_x(CaTiO_3)_{1-x}$. In: 59º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2015, Barra dos Coqueiros. 59º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2015. v. 1.

18. SALES, J. C. ; BRAGA, W. A. ; BRANDAO, F. S. ; SANTOS, M. W. L. C. ; MORAIS, J. E. V. ; SALES, A. J. M. ; SOMBRA, A. S. B. . A indústria de cerâmica vermelha em Sobral-Ceará. In: 58º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2014, Bento Gonçalves-RS. 58º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2014.

19. SALES, J. C. ; BRANDAO, F. S. ; BRAGA, W. A. ; SANTOS, M. W. L. C. ; MORAIS, J. E. V. ; SALES, A. J. M. ; SOMBRA, A. S. B. . A extrusão na indústria de cerâmica vermelha no Ceará. In: 58º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2014, Bento Gonçalves-RS. 58º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2014.

20. SALES, J. C. ; SANTOS, M. W. L. C. ; BRAGA, W. A. ; BRANDAO, F. S. ; SALES, A. J. M. ; SOMBRA, A. S. B. . A queima na indústria de cerâmica vermelha em estados do nordeste brasileiro. In: 58º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2014. 58º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2014.

21. SALES, J. C. ; BRAGA, W. A. ; BRANDAO, F. S. ; SANTOS, M. W. L. C. ; MORAIS, J. E. V. ; SALES, A. J. M. ; SOMBRA, A. S. B. . A secagem na indústria de cerâmica vermelha nos estados do Rio Grande do Norte e Ceará. In: 58º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2014, Bento Gonçalves-RS. 58º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2014.

22. PEREIRA, A. D. O. ; FREIRE, R. S. R. ; ARAUJO, G. A. ; OLIVEIRA, R. G. M. ; ROMEU, M. C. ; SALES, A. J. M. ; SALES, J. C. ; SOMBRA, A. S. B. . Efeito da

adição de 5% de TiO₂ na matriz cerâmica Na₂Nb₄O₁₁. In: 58º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2014, Bento Gonçalves-RS. 58º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2014.

23. SALES, J. C. ; PORFIRIO FILHO, L. ; SANCHO, E. O. ; SALES, A. J. M. ; SOUSA, D. G. ; Sombra, A.S.B. . A utilização de quenga de coco na cerâmica vermelha como combustível. In: 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica e 5º Congresso Ibero-Americano de Cerâmica, 2013, Natal-RN. 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica e 5º Congresso Ibero-Americano de Cerâmica, 2013.

24. ROMEU, M. C. ; OLIVEIRA, R. G. M. ; Sales, A.J.M. ; SILVA, P. M. O. ; SALES, J. C. ; FILHO, J. M. S. ; JUNIOR, C. A. R. ; SOMBRA, A. S. B. . Estudo estrutural e dielétrico da matriz cerâmica Na₂Nb₄O₁₁ adicionada com TiO₂. In: 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica e 5º Congresso Ibero-Americano de Cerâmica, 2013, Natal - RN. 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica e 5º Congresso Ibero-Americano de Cerâmica, 2013.

25. RODRIGUES JUNIOR, C. A. ; FILHO, J. M. S. ; FREITAS, D. B. ; OLIVEIRA, R. G. M. ; SALES, A. J. M. ; Silva, P.M.O. ; SILVA, M.A.S. ; CAMPOS FILHO, M. C. ; SALES, J. C. ; SOMBRA, A. S. B. . Estudo das propriedades dielétricas do SrBi₄Ti₄O₁₅ (SBTi) dopado com V₂O₅. In: 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica e 5º Congresso Ibero-Americano de Cerâmica, 2013, Natal - RN. 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica e 5º Congresso Ibero-Americano de Cerâmica, 2013.

26. SOUSA, D. G. ; FILHO, J. M. S. ; SALES, J. C. ; SILVA, M. A. S. ; SALES, A. J. M. ; NASCIMENTO, J. P. C. ; RODRIGUES JUNIOR, C. A. ; SOMBRA, A. S. B. . Caracterização dielétrica da cerâmica ferroelétrica Ti_{0.4}Fe_{0.3}Nb_{0.3}O₂ (TFNO) com adição de Bi₂O₃. In: 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica e 5º Congresso Ibero-Americano de Cerâmica, 2013, Natal - RN. 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica e 5º Congresso Ibero-Americano de Cerâmica, 2013.

27. SALES, A. J. M.; PIRES JUNIOR, G. F. M. ; SOUSA, D. G. ; RODRIGUES JUNIOR, C. A. ; SALES, J. C. ; SOMBRA, A. S. B. . Estudo das propriedades dielétricas em função da temperatura da cerâmica BiNbO₄ com adição de 10% de CuO. In: 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica e 5º Congresso Ibero-Americano de Cerâmica, 2013,

Natal - RN. 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica e 5º Congresso Ibero-Americano de Cerâmica, 2013.

28. PIRES JUNIOR, G. F. M. ; SALES, A. J. M. ; RODRIGUES, H. O. ; SALES, J. C. ; SOMBRA, A. S. B. . Caracterização dielétrica e magnética da eletrocerâmica $Ba_2Co_2Fe_{12}O_{22}$ dopada com Bi_2O_3 para aplicações em componentes eletrônicos. In: 56º Congresso Brasileiro de Cerâmicas / 1º Congresso Latino-Americano de Cerâmica / IX Brazilian Symposium on Glass and Related Materials, 2012, Curitiba - PR. 56º Congresso Brasileiro de Cerâmicas, 2012.

29. SANCHO, E. O. ; FREITAS, D. B. ; SALES, A. J. M. ; FILHO, J. M. S. ; SALES, J. C. ; SOMBRA, A. S. B. . Estudo de propriedades estruturais e elétricas da cerâmica $SrBi_2Nb_2O_9$ fabricada por moagem de alta energia. In: 56º Congresso Brasileiro de Cerâmicas / 1º Congresso Latino-Americano de Cerâmica / IX Brazilian Symposium on Glass and Related Materials, 2012. 56º Congresso Brasileiro de Cerâmicas, 2012.

30. SALES, A. J. M.; PIRES JUNIOR, G. F. M. ; RODRIGUES, H. O. ; SOUSA, D. G. ; SALES, J. C. ; SOMBRA, A. S. B. . Síntese e caracterização da cerâmica BNO ($BiNbO_4$) com adição de 3% em massa de ZnO. In: 56º Congresso Brasileiro de Cerâmicas / 1º Congresso Latino-Americano de Cerâmica / IX Brazilian Symposium on Glass and Related Materials, 2012, Curitiba - PR. 56º Congresso Brasileiro de Cerâmicas, 2012.

31. SOUSA, D. G. ; Sales, A. J. M. ; SALES, J. C. ; SANCHO, E. O. ; CARNEIRO, J. C. S. ; SOMBRA, A. S. B. . Síntese e caracterização por difração de raios-x e espectroscopia de impedância da cerâmica ferroelétrica $Ti_{0.4}Fe_{0.3}Nb_{0.3}O_2$ (TFNO) com adições de Bi_2O_3 . In: 56º Congresso Brasileiro de Cerâmicas / 1º Congresso Latino-Americano de Cerâmica / IX Brazilian Symposium on Glass and Related Materials, 2012, Curitiba - PR. 56º Congresso Brasileiro de Cerâmicas, 2012.

32. SALES, J. C. ; SALES, A. J. M. ; ALMEIDA, J.S. ; FILHO, J. M. S. ; SOMBRA, A. S. B. ; SANCHO, E. O. . Os fornos na indústria cerâmica no Ceará. In: 56º Congresso Brasileiro de Cerâmicas / 1º Congresso Latino-Americano de Cerâmica / IX Brazilian Symposium on Glass and Related Materials, 2012, Curitiba - PR. 56º Congresso Brasileiro de Cerâmicas, 2012.

33. SILVA, P. M. O. ; SALES, A. J. M. ; FREITAS, D. B. ; OLIVEIRA, R. G. M. ; SILVA, M. A. S. ; SALES, J. C. ; SOMBRA, A. S. B. . Estudo e caracterização da cerâmica BBT ($\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$) dopada com 1% de Nb_2O_5 . In: 56° Congresso Brasileiro de Cerâmicas / 1° Congresso Latino-Americano de Cerâmica / IX Brazilian Symposium on Glass and Related Materials, 2012, Curitiba - PR. 56° Congresso Brasileiro de Cerâmicas, 2012.

34. SALES, A. J. M.; SILVA, P. M. O. ; JUNIOR, C. A. R. ; SALES, J. C. ; SILVA, M. A. S. ; SOMBRA, A. S. B. . Sinterização e caracterização da cerâmica BNO (BiNbO_4) adicionada com 10% de CuO . In: 56° Congresso Brasileiro de Cerâmicas / 1° Congresso Latino-Americano de Cerâmica / IX Brazilian Symposium on Glass and Related Materials, 2012, Curitiba - PR. 56° Congresso Brasileiro de Cerâmicas, 2012.

35. SILVA, P. M. O. ; SANCHO, E. O. ; SALES, A. J. M. ; CARNEIRO, J. C. S. ; SALES, J. C. ; SOMBRA, A. S. B. . Síntese e refinamento da cerâmica ferroelétrica $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (BBT) utilizando o método Rietveld. In: 56° Congresso Brasileiro de Cerâmicas / 1° Congresso Latino-Americano de Cerâmica / IX Brazilian Symposium on Glass and Related Materials, 2012, Curitiba - PR. 56° Congresso Brasileiro de Cerâmicas, 2012.

36. SALES, J. C. ; SALES, A. J. M. ; Almeida, J. S. ; FILHO, J. M. S. ; SANCHO, E. O. ; SOMBRA, A. S. B. . Os 45 anos da cerâmica Santa Edwiges Ltda. In: 56° Congresso Brasileiro de Cerâmicas / 1° Congresso Latino-Americano de Cerâmica / IX Brazilian Symposium on Glass and Related Materials, 2012, Curitiba - PR. 56° Congresso Brasileiro de Cerâmicas, 2012.

37. Sales, A.J.M.; ROMEU, M. C. ; ARAUJO, B. S. ; MARIANO, R. C. ; SOMBRA, A. S. B. . Estudo das propriedades dielétricas em microondas da cerâmica BNO (BiNbO_4) com adição de ZnO . In: XXX Simpósio Brasileiro de Telecomunicações, 2012, Brasília. XXX Simpósio Brasileiro de Telecomunicações, 2012.

38. SALES, A. J. M.; OLIVEIRA, R. G. M. ; OLIVEIRA, A. G. L. S. ; ALMEIDA, J. S. ; RODRIGUES JUNIOR, C. A. ; SOMBRA, A. S. B. . Síntese e caracterização da

cerâmica BiNbO₄ adicionada com 5% de CuO. In: 20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, 2012, Jenville - SC. 20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, 2012.

39. SALES, A. J. M.; SALES, J. C. ; PIRES JUNIOR, G. F. M. ; RODRIGUES, H. O. ; SOMBRA, A. S. B. . ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DA CERÂMICA BNO (BiNbO₄) ADICIONADA COM 3% DE CuO. In: 55º Congresso Brasileiro de Cerâmica - CBC, 2011, Porto de Galinhas ? PE. 55º Congresso Brasileiro de Cerâmica - CBC, 2011.

40. SALES, J. C. ; SALES, A. J. M. ; FREITAS, D. B. ; SANCHO, E. O. ; OLIVEIRA, R. G. M. ; SOMBRA, A. S. B. . OS CREDITOS DE CARBONO E A INDÚSTRIA CERÂMICA NO CEARÁ. In: 55º Congresso Brasileiro de Cerâmica - CBC, 2011, Porto de Galinhas ? PE. 55º Congresso Brasileiro de Cerâmica - CBC, 2011.

41. SALES, J. C. ; PIRES JUNIOR, G. F. M. ; ALMEIDA, J.S. ; SILVA, A. C. F. ; SALES, A. J. M. ; RODRIGUES, H. O. ; SOMBRA, A. S. B. . Estudo e caracterização da hexaferrita Ba₂Co₂Fe₁₂O₂₂ (Co₂Y) para aplicação em dispositivos de microondas. In: 64º Congresso da ABM, 2009, Belo Horizonte - MG. Desenvolvimento, Adequação e Aplicação De Materiais Cerâmicos, Compósitos e Poliméricos, 2009.