



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA E FÍSICO-QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
GRUPO DE QUÍMICA DE MATERIAIS AVANÇADOS (GQMAT)

DENIS VALONY MARTINS PAIVA

DESENVOLVIMENTO DO COMPÓSITO MAGNETO-DIELÉTRICO DE
 $Y_3Fe_5O_{12}/CaTiO_3$ PARA USO EM DISPOSITIVOS QUE OPEREM EM MICRO-
ONDAS

FORTALEZA

2014

DENIS VALONY MARTINS PAIVA

**DESENVOLVIMENTO DO COMPÓSITO MAGNETO-DIELÉTRICO DE
Y₃Fe₅O₁₂/CaTiO₃ PARA USO EM DISPOSITIVOS QUE OPEREM EM MICRO-
ONDAS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Química. Área de concentração: Físico-Química.

Orientador: Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida Fechine.

Coorientador: Dr. Marcelo Antônio Santos da Silva.

FORTALEZA

2014

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca de Ciências e Tecnologia

P167d

Paiva, Denis Valony Martins.

Desenvolvimento do compósito magneto-dielétrico de $Y_3Fe_5O_{12}/CaTiO_3$ para uso em dispositivos que operem em micro-ondas / Denis Valony Martins Paiva. – 2014.
66 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Departamento de Química Analítica e Físico-Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2014.

Área de concentração: Físico-Química.

Orientação: Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida Fechine.

Coorientação: Dr. Marcelo Antônio Santos da Silva.

1. Dielétricos. 2. Material cerâmico. I. Título.

CDD 541.3

Esta Dissertação foi aprovada como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Mestre em Química, área de concentração Físico-Química, outorgada pela Universidade Federal do Ceará, em cuja Biblioteca de Ciências e Tecnologia/UFC encontra-se à disposição dos interessados.

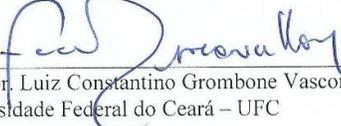

Denis Valony Martins Paiva

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 17/07/2014.

EXAMINADORES:



Prof. Dr. Pierre Bastião Almeida Echine
Universidade Federal do Ceará – UFC



Prof. Dr. Luiz Constantino Grombone Vasconcellos
Universidade Federal do Ceará – UFC



Prof. Dr. Karlo David Alves Sabóia
Universidade Estadual do Ceará – UECE

A Deus.

Aos meus pais, Antônio de Brito Paiva e Dulce Helena Martins Paiva, e a todos os seres de luz que acreditarão em mim.

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo dom da vida, pela saúde de cada dia e por todas as forças necessárias na minha caminhada acadêmica.

Ao curso de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará pela oportunidade ofertada e pelo suporte oferecido para a conclusão do Mestrado.

A CNPq, pelo suporte financeiro com a manutenção da bolsa de auxílio.

Ao Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida Fechine, pela confiança, paciência, orientação, sabedoria e suporte oferecidos durante a realização desse trabalho de Mestrado.

Ao Dr. Marcelo Antônio Santos da Silva pela coorientação desempenhada com louvor, paciência e determinação na efetuação desse trabalho de Mestrado.

Ao Dr. Júlio César Góes pela ajuda na obtenção e análise das micrografias apresentadas neste trabalho, que foram obtidas no Laboratório de Central Analítica do Departamento de Física da UFC.

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

A funcionária do curso de Pós-Graduação em Química, Célia, pela atenção e favores prestados.

Aos professores participantes da banca examinadora Prof. Dr. Luiz Constantino Grombone Vasconcellos e Prof. Dr. Dr. Karlo David Alves Sabóia pelas valiosas colaborações, indagações e sugestões que enriqueceram este trabalho de Mestrado.

A minha família e a todos os meus amigos, em especial aos meus amigos Crispim Araújo e Tony Jeimison, por me apoiarem, incentivarem e confiarem em mim.

Aos colegas de pós-graduação, em especial, ao João Paulo pelas conversas, descontrações e discussões que me ajudaram em vários momentos na caminhada acadêmica e na realização desse trabalho.

Aos colegas do GQMAT: Davino; Tiago; Eduardo; Anderson; Victor; Rafael; Elayne; Janaína; Natália; Wesley; Manuela; Alvernes; pela amizade, disposição em ajudar, contribuições e discussões realizadas.

“O coração que está em paz vê uma festa em todas as aldeias.”

Provérbio Hindu

RESUMO

Com o desenvolvimento da tecnologia sem fio, muitos dispositivos eletrônicos exigem alta integração e que possuam propriedades multifuncionais. Em tal caso, compósitos magneto-dielétricos têm atraído muita atenção devido as suas propriedades. Nesse sentido, a pesquisa sobre compósitos é empregada para a busca de novos materiais. O titanato de cálcio (CaTiO_3 - CTO) e a granada de ítrio e ferro ($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ - YIG) possuem excelentes propriedades dielétricas e ferrimagnéticas, respectivamente. Este trabalho apresenta a obtenção do compósito ferrimagnético, constituído pelas fases YIG e CTO, através da rota sintética no estado sólido com a utilização de moagem mecânica de alta energia. As fases das cerâmicas foram sinterizadas a $1200^\circ\text{C}/5\text{h}$. A Difração de Raios-X, a Espectroscopia Raman e Mössbauer foram essenciais para caracterização estrutural dos compósitos. A morfologia das amostras foi elucidada pela Microscopia Eletrônica de Varredura e auxiliada pela Picnometria a fim de avaliar a densificação do material. Adicionalmente, foram realizados experimentos para se avaliar o comportamento elétrico e magnético dos compósitos na faixa de radiofrequência e de micro-ondas, para depois sugerir uma aplicação tecnológica cabível. Os resultados obtidos pela Difração de Raio X e da Espectroscopia Raman confirmaram que a síntese das fases foi realizada de forma satisfatória. As análises qualitativas dos espectros Mössbauer mostraram boa concordância com os resultados apresentados pela Difração de raios-x. Os compósitos apresentaram permissividade dielétrica praticamente constante na faixa de 50 MHz a 1,5 GHz. Ao analisar o aumento e a diminuição da concentração em massa de CTO e YIG, respectivamente, foi percebido que os valores de ϵ_r aumentaram. A partir dos valores obtidos, pode-se sugerir que o compósito sintetizado possui potencial para ser utilizado em dispositivos de micro-ondas, tais como para antenas monopolo.

Palavras-chave: Materiais cerâmicos. YIG. CTO. Dielétricos.

ABSTRACT

With the development of wireless technology, many electronic devices require high integration and materials with multifunctional properties. In such a case, magneto-dielectric composites have attracted much attention because they have both magnetic and dielectric properties. In this sense, research on composites is employed to search for new materials. The calcium titanate and yttrium iron garnet possess excellent dielectric properties and ferrimagnetic, respectively. This paper presents the preparation of ferrimagnetic composite, comprising the steps $Y_3Fe_5O_{12}$ (YIG) and $CaTiO_3$ (CTO) by the solid state synthetic route with the use of high energy mechanical grinding. The phases of the ceramics were sintered at $1200\text{ }^\circ\text{C}$ for 5 h. The X-ray diffraction, Raman and Mössbauer Spectroscopy were used to elucidate structural properties of the composites. The morphological characteristics of the samples were elucidated by Scanning Electron Microscopy and supported by Pycnometry to analyze the densification of the material. Furthermore, experiments to evaluate the electrical and magnetic behavior of composites in the range of radiofrequency and microwave were performed and finally an appropriate technological application was suggested. The results obtained by X-Ray Diffraction and Raman spectroscopy confirm that the synthesis of YIG was successfully obtained. The structural characterization of pure and composite samples was performed successfully and the formation of ionic phase in composites YIG-CTO was found, being in the same family of oxide in which the CTO is inserted. Qualitative analysis of the Mössbauer spectra showed good agreement with the results reported by x-ray diffraction. The dielectric permittivity composites showed almost constant in the range of 50 MHz to 1.5 GHz. Evaluating the increasing and decreasing in mass concentration of CTO and YIG, respectively and it was realized that the values of ϵ_r increased. Two profiles was noticed in the compositional series, it can be inferred that the possibility of the reaction of YIG and CTO products may be interfering with the proper measurements.

Keywords: Ceramics materials. YIG. CTO. Dielectric.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Células de YIG (a) apresenta a célula unitária cúbica, (b) mostra os cátions Fe^{2+} e Fe^{3+} , (c) exhibe o octaedro FeO_6 e (d) mostra o tetraedro FeO_4	15
Figura 2 – Cella unitária de uma estrutura tipo perovskita.....	17
Figura 3 – (a) Recipientes e esferas de aço inoxidável e (b) moinho planetário.....	21
Figura 4 – Difractogramas das amostras $\text{YIG}_x\text{CTO}_{1-x}$ com as microfichas do YIG (ICSD: 23855) e do CTO (ICSD: 74212).....	27
Figura 5 – Difractogramas das amostras $\text{YIG}_x\text{CTO}_{1-x}$ com os seus respectivos refinamentos Rietveld.....	28
Figura 6 – Espectros Raman das amostras $\text{YIG}_x\text{CTO}_{1-x}$	32
Figura 7 – Espectro Mössbauer das amostras $\text{YIG}_x\text{CTO}_{1-x}$	38
Figura 8 – Micrografia das amostras $\text{YIG}_x\text{CTO}_{1-x}$ com um fator de ampliação de 5000X, onde (a) YIG, (b) $\text{YIG}_{0,75}\text{CTO}_{0,25}$, (c) $\text{YIG}_{0,50}\text{CTO}_{0,50}$ e (d) CTO.....	41
Figura 9 – Micrografia das amostras $\text{YIG}_x\text{CTO}_{1-x}$ com um fator de ampliação de 20000X, onde (a) YIG, (b) $\text{YIG}_{0,75}\text{CTO}_{0,25}$, (c) $\text{YIG}_{0,50}\text{CTO}_{0,50}$ e (d) CTO.....	42
Figura 10 – Micrografia das amostras $\text{YIG}_x\text{CTO}_{1-x}$ com um fator de ampliação de 5000X vista de transversalmente, onde (a) YIG, (b) $\text{YIG}_{0,75}\text{CTO}_{0,25}$, (c) $\text{YIG}_{0,50}\text{CTO}_{0,50}$ e (d) CTO.....	43
Figura 11 – ρ_t , ρ_{exp} e ρ_r em função da composição mássica (%) do CTO nos compósitos.....	45
Figura 12 – Medidas dielétricas em radiofrequência de 100Hz à 10MHz.....	47
Figura 13 – Medidas dielétricas em radiofrequência 10MHz à 500MHz.....	48
Figura 14 – Medidas de ϵ_r para as amostras estudadas na região de micro-ondas.....	50
Figura 15 – Variação do τ_f com o aumento da concentração de CTO no compósito.....	52
Figura 16 – Perda de retorno das ARDs das amostras $\text{YIG}_x\text{CTO}_{1-x}$	54
Figura 17 – Medidas de magnetização, M, pela massa do YIG (meu/g) em função do campo magnético, H (Oe).....	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros obtidos pelo refinamento Rietveld das amostras YIG _x CTO _{1-x}	30
Tabela 2 – Frequências Raman para as amostras YIG _x CTO _{1-x}	34
Tabela 3 – Parâmetros Mössbauer das amostras YIG _x CTO _{1-x}	39
Tabela 4 – Valores da ρ_t , ρ_{exp} e ρ_r das amostras YIG _x CTO _{1-x}	46
Tabela 5 – Valores das propriedades dielétricas obtidas para amostras estudadas na região de micro-ondas.....	49
Tabela 6 – Valores de τ_f para as amostras estudadas.....	51
Tabela 7 – Propriedades obtidas a partir do ciclo a partir do ciclo de histerese magnética dos compósitos.....	56

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

YIG	Granada de ferro e ítrio – $Y_3Fe_5O_{12}$
MTO	$MgTiO_3$
CTO	Titanato de cálcio - $CaTiO_3$
STO	$SrTiO_3$
BTO	$BaTiO_3$
PVA	Álcool polivinílico
ISCD	Inorganic Crystal Structure Database
CCD	Charge-Coupled Device
UFC	Universidade Federal do Ceará
CTFO	$CaTi_{0,6}Fe_{0,4}O_{2,8}$
ADR	Antena ressoadora dielétrica

LISTA DE SÍMBOLOS

R	Íons terras raras
tgδ	Tangente Perda dielétrica
ε_r	Permessividade dielétrica relativa
τ_f	Coefficiente de temperatura da frequência de ressonância
Q x f	Fator de qualidade
f	Frequência de operação
Ø	Diâmetro
H	Campo magnético aplicado
ρ	Densidade
S₁₁	Perda de retorno
HE_{11δ}	Modo ressonância híbrido
M_s	Magnetização de saturação
M_r	Magnetização remanescente
H_c	Coercividade

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	Cerâmicas	13
1.2	Granada de ítrio e ferro ($Y_3Fe_5O_{12}$)	14
1.3	Titanato de cálcio ($CaTiO_3$)	16
1.4	Compósitos	17
2	OBJETIVOS	19
2.1	Objetivo geral	19
2.2	Objetivos específicos	19
3	MATERIAIS E MÉTODOS	20
3.1	Reagentes utilizados	20
3.2	Síntese da ferrita de ítrio e ferro (YIG)	20
3.3	Fabricação das cerâmicas do compósito YIG_xCTO_{1-x}	21
3.4	Difração de raios-X	22
3.5	Espectroscopia RAMAN	22
3.6	Espectroscopia Mössbauer	23
3.7	Microscopia eletrônica de varredura	23
3.8	Medidas dielétricas	23
3.9	Medidas magnéticas	24
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
4.1	Difração de raios-X	25
4.2	Espectroscopia RAMAN	31
4.3	Espectroscopia Mössbauer	35
4.4	Microscopia Eletrônica de Varredura	40
4.5	Medidas dielétricas	46
4.5.1	<i>Medidas dielétricas na região de radiofrequência</i>	46
4.5.2	<i>Medidas dielétricas na região de micro-ondas</i>	48
4.5.3	<i>Estabilidade térmica na região de micro-ondas</i>	50
4.5.4	<i>Antenas ressoadoras dielétricas</i>	52
4.6	Curva de magnetização	54
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	57

6	PERSPECTIVAS	58
	PRODUÇÕES CIENTÍFICAS.....	64

1 INTRODUÇÃO

Esse presente capítulo aborda uma breve explanação sobre: cerâmicas e as suas aplicabilidades, as principais características e aplicações dos materiais utilizados no trabalho e a justificativa da resolução da dissertação.

1.1 Cerâmicas

Ao longo dos anos, a necessidade de utilizar recursos naturais vem crescendo de uma forma surpreendente devido à grande demanda existente na indústria e na sociedade, onde podem ser empregados como insumos para fabricação de materiais e em diversas áreas da ciência. Dentre esses recursos, pode-se destacar os materiais cerâmicos que são utilizados em grande escala, devido as excelentes propriedades térmicas, elétricas, mecânicas, etc.

A maioria das cerâmicas consiste em compostos que são formados entre elementos metálicos e não-metálicos, para os quais as ligações interatômicas ou são totalmente iônicas ou predominantemente iônicas com alguma natureza covalente. O termo “cerâmico” vem da palavra grega *keramikos*, que significa “matéria-prima queimada”, indicando que as propriedades desejáveis desses materiais são normalmente atingidas através de um processo de tratamento térmico a alta temperatura conhecido por ignição (1).

A maioria das pessoas associa a palavra cerâmica à esculturas, tijolos, vasos sanitários, etc. No entanto essa associação é equivocada devido apenas a consideração de cerâmicas tradicionais que são à base de silicatos (2). Hoje o campo da ciência e engenharia classificam os materiais cerâmicos em duas categorias: uma categoria de acordo com a aplicação e tecnologia, que podem ser subdivididos em cerâmicas tradicionais e cerâmicas avançadas. As cerâmicas tradicionais são caracterizadas por terem micro-estruturas porosas, não apresentam aspectos uniformes e são multifásicas. As cerâmicas avançadas não são formadas apenas de silicatos, mas também de óxidos binários, carbonetos, perovskitas, dentre outros. São homogêneos e possuem poucos poros quando comparados as tradicionais. E a outra categoria conforme a natureza cristalográfica, baseada pela disposição dos átomos constituintes da estrutura, podendo ser subdividida em cristalinas e não-cristalinas. As cerâmicas cristalinas possuem grande extensão na ordenação dos átomos na estrutura, enquanto que as cerâmicas não-cristalinas têm pequena ordenação dos átomos na estrutura, como por exemplo o vidro (2)(3).

Embora as cerâmicas tradicionais correspondam à maior parte da produção desses materiais, o desenvolvimento de novas tecnologias necessita de novos materiais para aplicações modernas. Com isso o estudo e a aplicação de cerâmicas avançadas tiveram um início e continuam a estabelecer um importante papel (1).

1.2 Granada de ítrio e ferro ($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$)

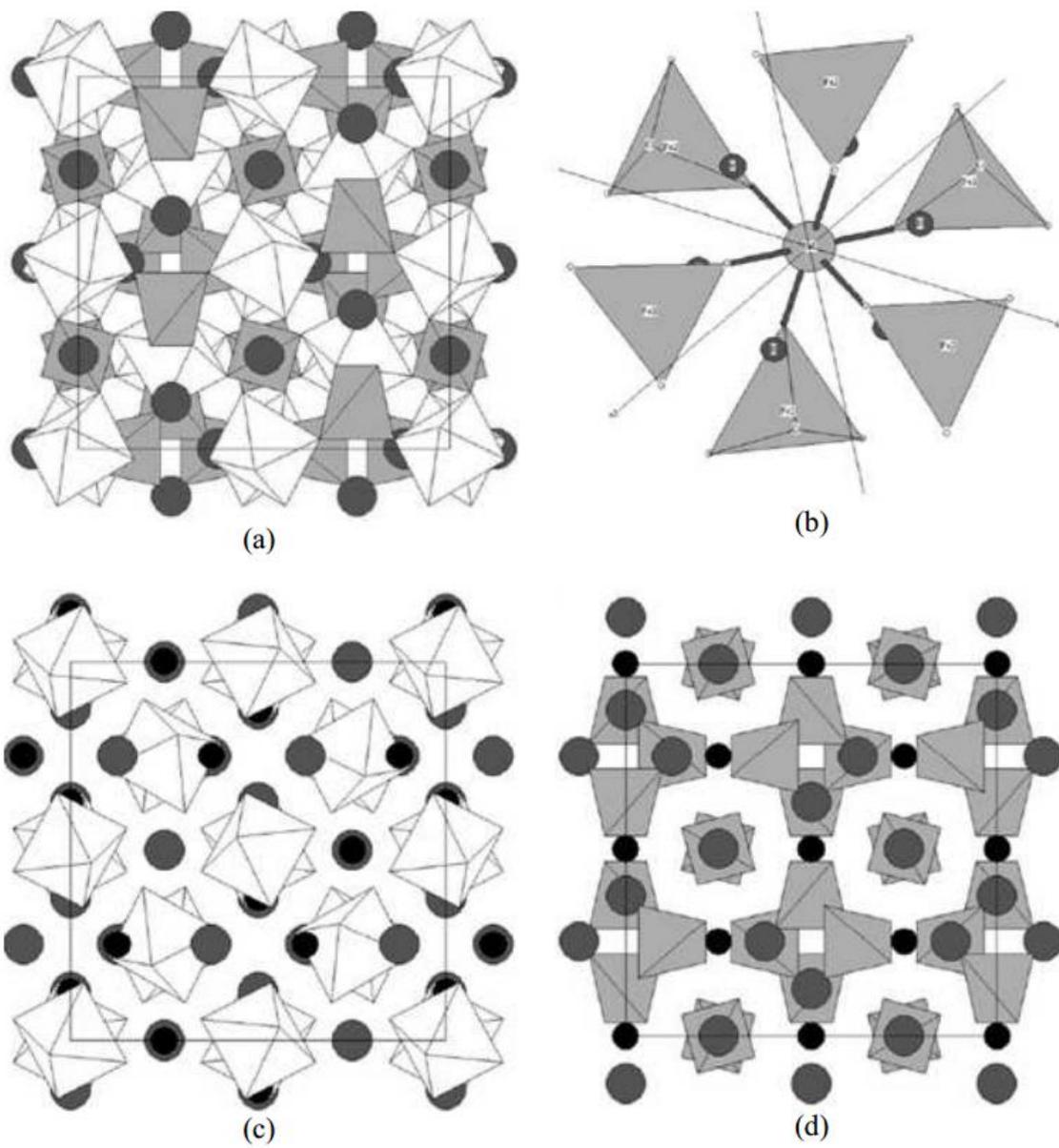
A granada de ferro e ítrio ($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ - YIG) (Figura 1) é um óxido ferrimagnético pertencente a uma família de óxidos complexos chamada de granadas. As mesmas fazem parte de uma família de materiais que exibem comportamento magnético característico. As granadas podem formar soluções sólidas que permitem mudar sua composição sem comprometer a estrutura do cristal. Esta condição permite que as propriedades magnéticas da família sejam alteradas, preservando a estrutura original do cristal. A estrutura atribuída a granada ferrimagnética é do tipo cúbica, grupo espacial $\text{O}_h^{10} - \text{Ia}3\text{d}$, com cada célula unitária contendo oito unidades fórmula $\text{R}_3^{3+} \text{Fe}_2^{2+} \text{Fe}_3^{3+} \text{O}_{12}$. A distribuição iônica na granada pode ser mostrada como $\{\text{R}_3\}_c[\text{Fe}_2]_a(\text{Fe}_3)_d\text{O}_{12}$ representando 24c(dodecaédrico), 16a(octaédrico) e 24d(tetraédrico), geralmente os íons terras raras (R) podem ocupar somente sítios dodecaédricos devido possuírem maior espaço (4)(5).

Para o YIG, os íons Fe^{3+} (com cinco elétrons desemparelhados) nos sítios octaédricos têm seus spins alinhados na direção oposta aos dos íons Fe^{3+} , dos sítios tetraédricos. Contudo, devido a três sítios tetraédricos e dois sítios octaédricos presentes na fórmula da granada, o momento magnético dos cinco elétrons desemparelhados prevalece. Nenhuma contribuição magnética vem dos pacotes fechados de íons Y^{3+} (6)(7).

O YIG possui sensibilidade para aplicações em diversas frequências, sendo um dos melhores materiais para serem usados em aplicações que operem na região de micro-ondas de 1 à 10 GHz. (8)(9). E nas demais regiões de micro-ondas pode ser usado largamente em dispositivos eletrônicos como em domínios de memórias de *clusters* magnéticos, circuladores, circuitos elétricos e transformadores de fase devido à alta resistividade elétrica e a baixa $\text{tg}\delta$ (tangente de perda dielétrica) (10)(11)(12)(13)(14)(15). O YIG também possui características ópticas com grande potencial em aplicações magneto-óptica (16).

O YIG possui ϵ_r (permissividade dielétrica relativa) em torno de 15 (17) e τ_f (coeficiente de temperatura da frequência de ressonância) negativo de $-283,82 \text{ ppm} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ (18).

Figura 1. Células de YIG (a) apresenta a célula unitária cúbica, (b) mostra os cátions Fe^{2+} e Fe^{3+} , (c) exibe o octaedro FeO_6 e (d) mostra o tetraedro FeO_4 . Células de YIG (a) apresenta a célula unitária cúbica, (b) mostra os cátions Fe^{2+} e Fe^{3+} , (c) exibe o octaedro FeO_6 e (d) mostra o tetraedro FeO_4 .



Fonte: (6).

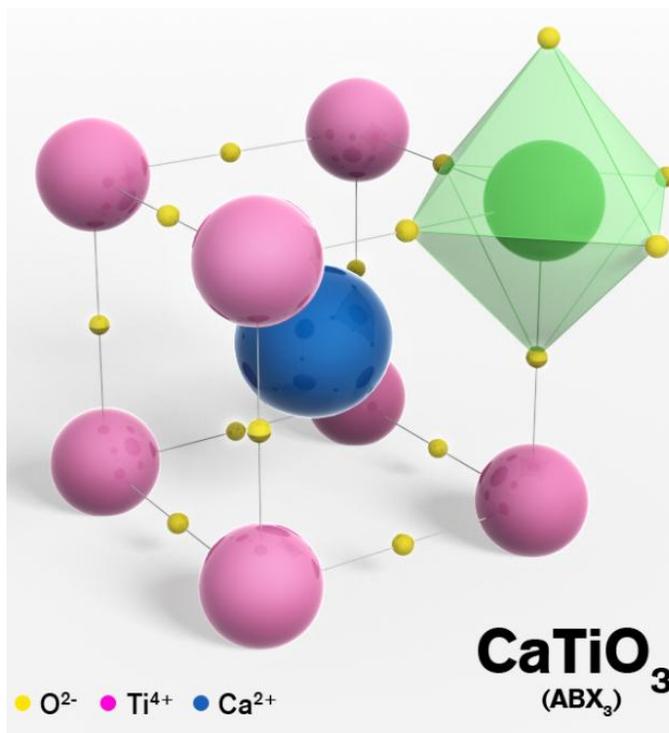
1.3 Titanato de cálcio (CaTiO₃)

Titanatos provenientes de metais alcalinos terrosos apresentam estrutura cristalina da família das perovskitas, podendo-se citar o MgTiO₃ (MTO), CaTiO₃ (CTO), SrTiO₃ (STO) e BaTiO₃ (BTO). Todos estes titanatos possuem características dielétricas interessantes que permitem o uso destes em dispositivos eletroeletrônicos. Com exceção do MTO que apresenta ϵ_r mais baixa que os demais titanatos com valores próximos de 17 e $\text{tg}\delta$ de $5,0 \times 10^{-5}$, o CTO, STO e BTO (7)(19) apresentam altos valores de ϵ_r ,; acima de 160 na região de micro-ondas e $\text{tg}\delta$ maiores que o MTO. O titanato de cálcio (CaTiO₃- CTO) é um material de estrutura perovskita do tipo ABO₃, (Figura 2), com o cátion B sendo o Ti e o cátion A sendo o Ca. Esta cerâmica não apresenta anisotropia e sua estrutura é cúbica acima da temperatura de 1307 °C, tetragonal entre 1107 °C e 1227 °C e ortorrômbica abaixo de 1107 °C (20)(21).

O CTO devido ter uma estrutura cristalina característica, ser de fácil obtenção e possuir alta estabilidade é bastante visado em aplicações nas diversas áreas, como: mineralogia, ciências dos materiais, engenharia eletrônica e biotecnologia (22).

O CTO é bem conhecido por ser um dos mais importantes materiais da classe das cerâmicas ferroelétricas. Em temperatura ambiente ele é paraelétrico (23), possui ϵ_r em torno de 170, $Q \times f$ (fator qualidade), onde f é a frequência de operação, de ~ 3600 na frequência de 7 GHz. também possui um τ_f positivo de $\sim 800 \text{ ppm} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ (24)(25)(26)(27).

Figura 2. Cella unitária de uma estrutura tipo perovskita.



Fonte: Próprio autor.

1.4 Compósitos

Muitas das nossas tecnologias modernas exigem materiais com combinações incomuns de propriedades que não podem ser atendidas pelas ligas metálicas, cerâmicas e materiais poliméricos convencionais. Nesse contexto, as combinações e as faixas das propriedades dos materiais foram, e ainda estão sendo, ampliadas através do desenvolvimento de materiais compósitos. De uma maneira geral, pode-se considerar um compósito como sendo qualquer material multifásico que mostre uma proporção significativa das propriedades de ambas as fases que o constituem, de tal modo que é obtida uma melhor combinação de propriedades (1).

Com o desenvolvimento da tecnologia da informação e da tecnologia sem fio, muitos dispositivos eletrônicos exigem alta integração e miniaturização. É desejável que os materiais para estes componentes eletrônicos possuam propriedades multifuncionais. A síntese de compósitos é um método simples de se obter materiais com propriedades multifuncionais. Às vezes, é possível gerar novas propriedades devido à interação dos

constituintes. Em tal caso, compósitos magneto-dielétricos têm atraído muita atenção, porque eles têm tanto propriedades dielétricas como magnéticas (28).

Recentemente, tem sido dada muita importância ao desenvolvimento de dispositivos que operem na região de micro-ondas, pois grande quantidade de informações é transferida nesta faixa de frequência que compreende frequências entre 300 MHz e 300 GHz (29), onde são utilizados diversos dispositivos incluindo antenas, substratos de filme fino, capacitores, celulares, radares, etc (30). Para serem utilizadas em dispositivos de telecomunicações na região de micro-ondas as cerâmicas dielétricas são obrigadas a ter uma baixa permissividade dielétrica relativa para reduzir o efeito de acoplamento cruzado com os condutores e para diminuir tempo de atraso de transmissão do sinal eletrônico, um alto fator qualidade para uma melhor seletividade e coeficiente de temperatura da frequência de ressonância próxima de zero (31)(32)(33). A perda dielétrica pode ser quantificada pela $\tan\delta$ ou pelo fator-Q $\times f$. Para os materiais dielétricos que operam na região de micro-ondas o $Q \times f$ pode ser considerado uma constante (34).

Dois métodos são geralmente empregados para se ter materiais com τ_f próximos de zero: (1) na produção de compósitos com a mistura de materiais que possuam valores de τ_f positivo com materiais que tenham τ_f negativo, e (2) na formação de soluções sólidas (35)(36). Na literatura há alguns exemplos de materiais cerâmicos com estas características, como por exemplo, o sistema $\text{MgTiO}_3\text{-CaTiO}_3$ que é muito estudado devido a suas aplicações como dispositivos na faixa de micro-ondas. O CaTiO_3 com ϵ_r em torno de 170 e $\tau_f = 800$ ppm/ $^\circ\text{C}$ em 7 GHz e o MgTiO_3 ($\epsilon_r = 17$ e $\tau_f = -50$ ppm/ $^\circ\text{C}$ em 7GHz) ao serem preparados como solução sólida na composição de $0,95\text{MgTiO}_3\text{-}0,05\text{CaTiO}_3$ alcançam um valor de τ_f aproximadamente igual a zero e ϵ_r entre 20 e 21 em 7 GHz (18)(37).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Estudar as propriedades estruturais e dielétricas do compósito YIG-CTO para aplicações em dispositivos eletrônicos que operem na região de micro-ondas.

2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar o YIG pela reação no estado sólido;
- Formular compósitos de YIG-CTO;
- Caracterizar as amostras por Difração de Raios-X, Espectroscopia Mössbauer, Espectroscopia Raman e Microscopia Eletrônica de Varredura;
- Observar o comportamento do CTO, YIG e seus compósitos na região de radiofrequência e de micro-ondas;
- Estudar as características magnéticas dos compósitos através das curvas de magnetização;
- Desenvolver um compósito CTO-YIG com τ_f próximo de zero;
- Estudar o comportamento do sistema como antena ressoadora dielétrica.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais e métodos utilizados no trabalho a fim de elucidar os procedimentos experimentais empregados.

3.1 Reagentes utilizados

- ✓ Óxido de ítrio (III) (Y_2O_3), Aldrich (99,9% de pureza);
- ✓ Óxido de ferro (III) (Fe_2O_3), Aldrich (99,9% de pureza);
- ✓ Titanato de cálcio ($CaTiO_3$), Aldrich (99,9% de pureza);
- ✓ Álcool polivinílico (C_2H_4O)_n, Reagentes Analíticos Dinâmica;

3.2 Síntese da ferrita de ítrio e ferro (YIG)

A equação química devidamente balanceada para a síntese do YIG está abaixo:



Para a produção de 45,00g de $Y_3Fe_5O_{12}$ foram medidas as quantidades de 20,68g (0,0915 mol) de Y_2O_3 e 24,32g (0,1522 mol) de Fe_2O_3 . Para a síntese do YIG utilizou-se a metodologia dos estudos de (38) com as seguintes etapas: Os precursores (Y_2O_3 e o Fe_2O_3) em quantidades estequiométricas foram transferidas para recipientes de aço inoxidável (Figura 3(a)) e acrescentadas esferas também de aço inoxidável (\varnothing 10 mm) à massa do pó dessa mistura na razão de aproximadamente 1/9 (massa dos reagentes / massa das esferas). No mesmo, procedeu-se a moagem de alta energia no moinho planetário da marca Fritsch (Figura 3(b)), modelo Pulverisette 6, com velocidade de rotação de 370 rpm por 1h, com o intuito de garantir uma maior homogeneização e ativação dos reagentes. O pó obtido foi colocado em um cadinho de alumina e levado ao forno para sofrer o processo de calcinação, etapa que efetiva a síntese do YIG. A temperatura de síntese foi de 1150°C, a uma taxa de aquecimento de 5°C/min, por um período de 5h.

Figura 3. (a) Recipientes e esferas de aço inoxidável e (b) moinho planetário.



Fonte: Próprio autor.

3.3 Fabricação das cerâmicas do composto YIG_xCTO_{1-x}

Os compostos utilizados no trabalho tiveram diferentes composições de YIG e CTO, as quais receberam a nomenclatura de YIG_xCTO_{1-x} , onde o X possuiu valores iguais a 1, 0,75, 0,5, 0,25 e 0. Os mesmos se referem à concentração percentual em massa de YIG em cada composto. Foram preparados 5 cilindros cerâmicos, com espessuras diferentes para cada composição estudada, onde foram empregadas para diferentes técnicas a fim de se obter caracterização estrutural, magnética e dielétrica.

Para a produção dos cilindros cerâmicos utilizou-se a metodologia empregada nos estudos de (23), com as seguintes etapas: mistura dos dois materiais (YIG e CTO) com um álcool polivinílico (PVA), como aglutinante, para facilitar a remoção do corpo verde (cerâmica sem tratamento térmico) da forma e para melhorar a compactação do pó evitando que a peça fique quebradiça ao manuseio, depois da adição do aglutinante com posterior homogeneização em almofariz de alumina. Esse material foi adicionado em um molde metálico para que fosse possível a realização da conformação dos materiais para um sólido com a forma geométrica desejada, em seguida foi aplicada uma pressão (2 Toneladas) constante por um período de 5 minutos ao pistão do molde através de uma prensa uniaxial para compactar o pó com o aglutinante para formar o corpo verde.

O corpo verde foi levado a um forno tipo mufla para que o processo de sinterização do cilindro fosse realizado. O processo de sinterização ocorreu em duas etapas

com duas rampas de temperaturas previamente planejadas, a primeira rampa de temperatura, que foi de 500°C por uma hora com taxa de aquecimento igual a 2°C/min, foi para eliminação de componentes orgânicos e evitar a liberação de gases a temperaturas altas, evitando possíveis trincas na cerâmica. A segunda rampa de temperatura, foi de 1200°C por cinco horas com taxa de aquecimento igual a 2°C/min e, teve como finalidade proporcionar o crescimento dos grãos.

3.4 Difração de raios-X

Os difratogramas foram obtidos a temperatura ambiente (27°C). Foram analisados os pós, devidamente macerados com almofariz e pistilo para a homogeneização dos materiais, das amostras de YIG, CTO, YIG_{0,75}CTO_{0,25}, YIG_{0,50}CTO_{0,50} e YIG_{0,25}CTO_{0,75} separadamente em suportes de silício fixados em um porta amostra do mesmo material do suporte. O equipamento utilizado foi um difratômetro Panalytical (Xpert Pro MPD) operando em 40kV x 45mA com um tubo de Cu LFF (comprimento de onda $K\alpha_1 = 1,540562\text{Å}$, $K\alpha_2 = 1,54439\text{Å}$). Para a realização das análises, os difratogramas foram coletados em uma faixa de $2\theta = 10 - 100^\circ$, com passo de 0.013° , sendo que o tempo de análise em cada passo foi de 70s, na geometria de Monocromador plano de grafite para feixe difratado. Foi utilizado o banco de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) para obtenção das microfichas, que foram usadas a fim de comparar com os difratogramas obtidos na análise e identificar as possíveis fases existentes.

3.5 Espectroscopia RAMAN

Para obtenção dos espectros Raman foi utilizado a geometria de retro espalhamento com o sistema de micro Raman. A fonte de excitação usada nas medidas foi o laser de He-Ne da marca Witec UHTS 300 emitindo na linha 633 nm. Foi utilizado também um espectrômetro triplo da Jobin-Yvon modelo T 64000, um detetor CCD (Charge-Coupled Device) resfriado a nitrogênio líquido, uma câmara de vídeo acoplada a um monitor e um microscópio da marca Olympus. As fendas foram ajustadas de modo a se obter uma resolução de aproximadamente 2 cm^{-1} .

3.6 Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer das amostras estudadas que contêm Fe foram obtidos utilizando o espectrômetro da marca FAST (ConTec) Mössbauer Systems, na geometria de transmissão. As medidas foram realizadas na temperatura ambiente (27°C), com 2mg.cm⁻² de amostra pulverizada. A fonte radioativa empregada nas análises foi ⁵⁷Co em matriz de Ródio. Para os ajustes dos sítios de Fe na estrutura da granada e para determinação dos parâmetros hiperfinos foi utilizado o *software* NORMOS.

3.7 Microscopia eletrônica de varredura

As micrografias da superfície das amostras YIG_xCTO_{1-x} foram obtidas na Central Analítica da Universidade Federal do Ceará (UFC) utilizando um microscópio eletrônico de varredura, Phillips XL-30, operando com um grupo de elétrons primários com energia variando de 12 a 20 keV, em amostras retangulares liofilizadas cobertas com uma camada de carbono de, aproximadamente, 30 nm de espessura.

3.8 Medidas dielétricas

A caracterização dielétrica das cerâmicas obtidas foi feita através de duas técnicas experimentais, onde dependendo da faixa de frequência em estudo optou-se por uma determinada técnica. As técnicas disponíveis para o estudo das propriedades dielétricas das cerâmicas foram por meio da análise direta do ϵ_r através de uma ponte de impedância (Espectroscopia de Impedância), fazendo com que as amostras, tendo em suas faces superior e inferior uma camada de um polímero condutor, fossem consideradas capacitores e suas capacitâncias fossem medidas pelo analisador de impedância da Agilent modelo RF Impedance/Material Analyzer E4991A (1MHz-3GHz).

A outra técnica utilizada para caracterizar as cerâmicas dielétricas foi através de uma análise indireta dos modos ressonantes de um ressoador dielétrico. Esta técnica é muito utilizada para caracterizar sólidos em frequências muito altas, frequência acima de 1 GHz, onde a medida através de um impedancímetro não é mais possível. Para estas medidas foi

utilizado um analisador de rede da Agilent modelo PNA N5230A (10 MHz-20 GHz) através da metodologia de Hakki-Coleman (39).

Para o estudo dielétrico das cerâmicas foram confeccionados cilindros com alturas e diâmetros tendendo a uma relação diâmetro/altura próxima de 2:1. Os cilindros cerâmicos apresentaram diâmetros de aproximadamente 15 mm e alturas de aproximadamente 1,5 mm para as análises no impedancímetro e alturas de aproximadamente 7-8 mm para as amostras no analisador de rede, sendo que todas as medidas foram feitas em temperaturas ambiente.

Para medidas de τ_f foi utilizado um analisador de rede da Agilent modelo 8719ET (50 MHz-13,5 GHz), em conjunto com forno resistivo e usando o arranjo experimental proposto pelo método SFS (SILVA, 2012).

3.9 Medidas magnéticas

Foi utilizado um magnetômetro (Superconducting Quantum Interference Device - SQUID) para medir o momento magnético (emu) em função da resistência ao campo magnético aplicado (H). As curvas de histerese magnética foram obtidas com 101 pontos para cada amostra. As medidas foram convertidas para magnetização (emu/g) contra a resistência ao campo aplicado (Oe). A magnetização de saturação de cada amostra foi alcançada com a aplicação de um campo de 1000 Oersted.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Difração de raios-X

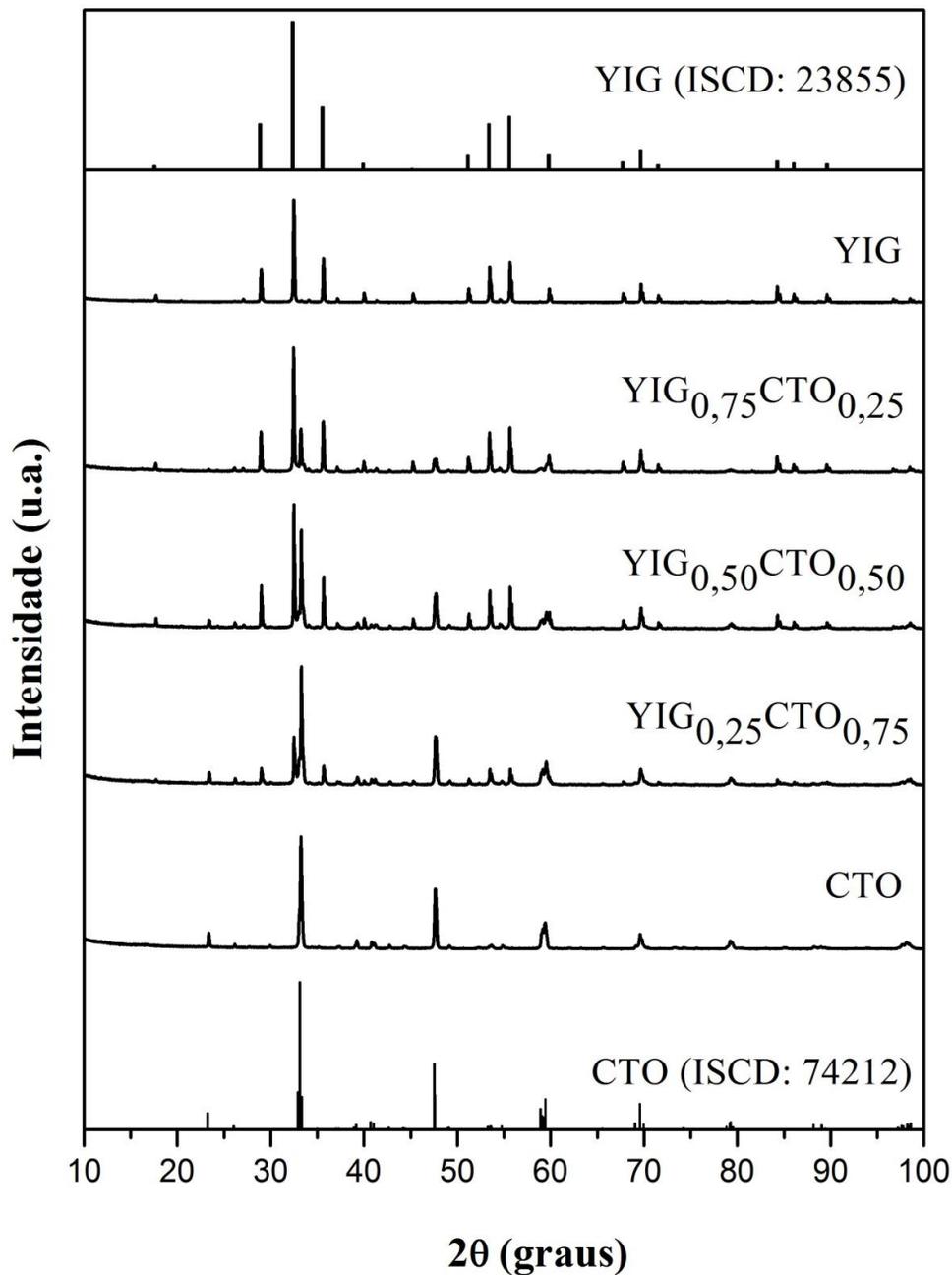
A técnica de difração de raios X é importante para o estudo da caracterização de materiais, devido à de identificação de estruturas cristalinas presentes no objeto de estudo. Os difratogramas obtidos foram comparados com microfichas do banco de dados do ICSD com o objetivo de determinar as fases presentes em cada amostra. Foi utilizado o *software* DBWS Tools (40) para o refinamento das amostras, confirmação das estruturas sugeridas e a quantificação de cada fase presente, através do método de Rietveld (41). A indicação de um refinamento satisfatório é feita pela análise dos seus indicadores residuais. Estes apontam a qualidade do refinamento, estimando a precisão e a aceitação dos resultados finais. O método de Rietveld utiliza vários indicadores, no entanto, apenas alguns são mais indicados: R_{Bragg} , R_{wp} e S (42).

O residual R_{wp} é um bom indicador do progresso de um refinamento em particular. O valor de R_{Bragg} é utilizado na indicação dos modelos para cada fase, sendo influenciado muito mais por parâmetros estruturais que por parâmetros instrumentais. Valores típicos de R_{wp} para refinamentos utilizando difração de raios-x para pós policristalinos variam de 10% a 20%, sendo que valores menores que esta faixa são desejáveis. Valores permissíveis para R_{Bragg} em análises de Rietveld via difração de raios X chegam aos 9%, mas valores ótimos próximos a 3% são facilmente alcançados para fases majoritárias de perfis simples. Valores de *goodness of fit* (S) podem ser bons indicativos de comparação entre resultados, sendo que o valor mínimo esperado (ou seja, quando o refinamento está completo e o único erro presente é o ruído estatístico) é igual a 1, sendo que valores acima de 1,5 indicam provavelmente modelos de refinamento inadequados ou que em certos casos o background da medida está muito alto. No entanto, para amostras mais complexas, com presença de fases não totalmente cristalinas e fases minoritárias, maiores valores de S podem ser aceitos (42).

A Figura 4 exhibe os difratogramas de raios X referentes à amostra de YIG sintetizado, a amostra de CTO comercial, os compósitos com a variação composicional de YIG e CTO e os picos de difração das microfichas do YIG (ICSD: 23855) e do CTO (ICSD: 74212) vistos no banco de dados ICSD. Os difratogramas de raios X das amostras de YIG e CTO assemelham aos picos de difração das microfichas ICSD: 23855 e ICSD: 74212, respectivamente, podendo-se inferir a presença apenas da fase cúbica da granada de ferro e

ítrio e a da fase ortorrômbica de titanato de cálcio. A identificação das fases cristalinas nos compósitos estudados teve como objetivo avaliar o comportamento reacional dos materiais envolvidos. É notado que os picos de difração apresentados nos difratogramas pertencem às fases YIG (ISCD: 23855) e CTO (ISCD: 71915), todavia foi identificada também a presença da fase isomórfica $\text{CaTi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{2,8}$ (CTFO). A elucidação proposta para a formação da fase isomórfica estaria no processo de substituição iônica, na qual uma parcela/parte dos íons Fe^{3+} dos sítios octaédricos e/ou dos tetraédricos migrariam da estrutura do $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ para a estrutura do CaTiO_3 , substituindo o íon Ti^{4+} no sítio B da estrutura cristalina (ABO_3) localizado no centro do octaédrico (TiO_6), a possibilidade se torna conveniente devido os raios iônicos (43) dos íons Fe^{3+} (64,5 pm) e Ti^{4+} (60,5 pm) serem semelhantes. A unidade de medida utilizada na intensidade dos pontos é arbitrária, focalizando o interesse apenas na formação de picos na faixa de ângulos analisada.

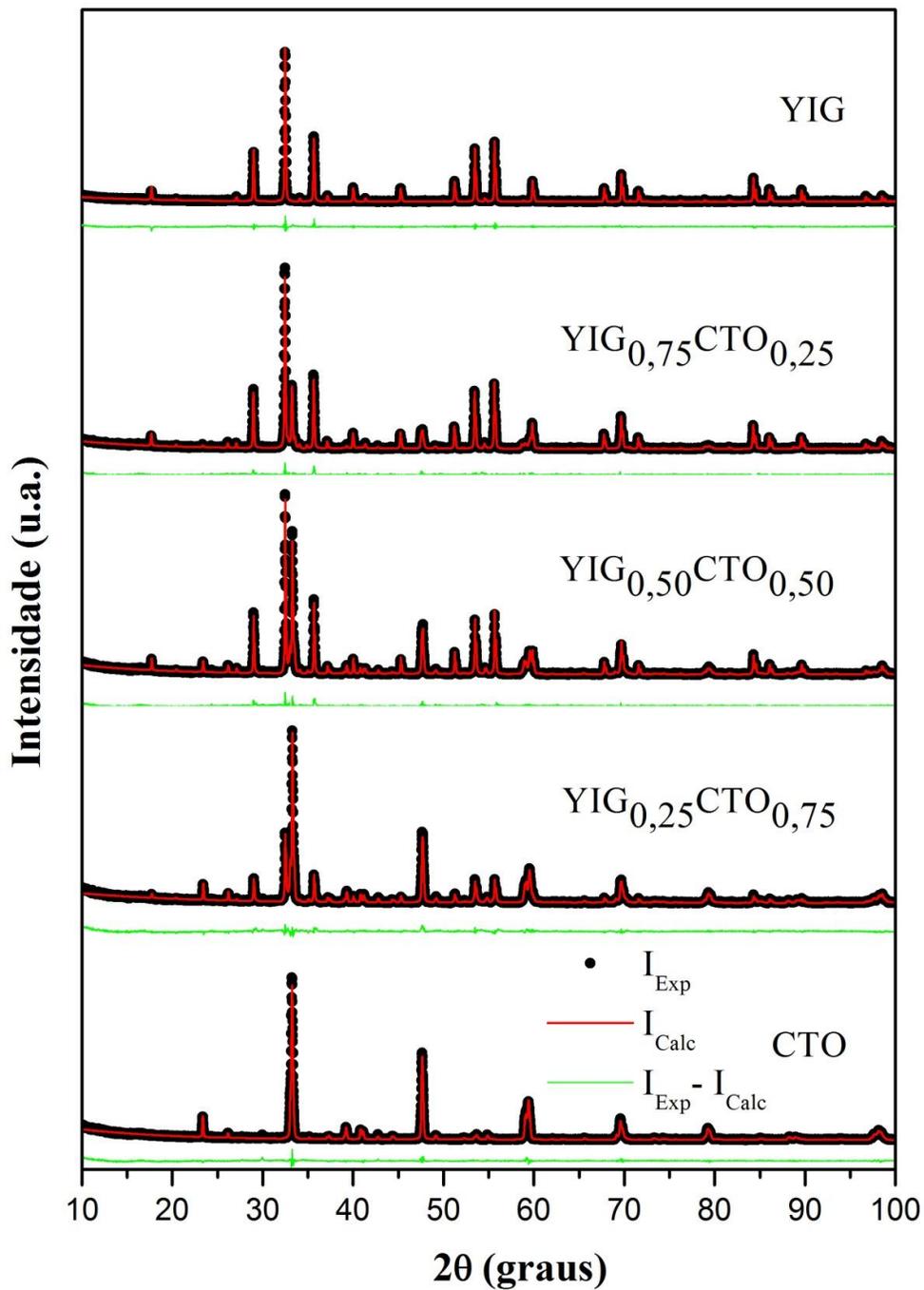
Figura 4. Difratogramas das amostras YIG_xCTO_{1-x} , com as microfichas do YIG (ICSD: 23855) e do CTO (ICSD: 74212).



Fonte: Próprio autor.

A Figura 5 apresenta o refinamento Rietveld realizado com todas as amostras do sistema YIG_xCTO_{1-x} , onde as linhas verdes representam a diferença relativa entre a intensidade do experimental (I_{Exp}) e a intensidade do calculado (I_{Calc}) obtidos pelo refinamento. Os refinamentos se mostraram bastante satisfatório como visto pelos parâmetros na Tabela 1.

Figura 5. Difratogramas das amostras YIG_xCTO_{1-x} , com os seus respectivos refinamentos Rietveld.



Fonte: Próprio autor.

É notado que os valores dos parâmetros de rede (a, b e c), volume de célula ($V_{célula}$) e densidade se mantiveram sem expressivas alterações, porém os valores do tamanho do cristalito não seguiram a mesma tendência. Os indicadores residuais R_{wp} , R_{Bragg} e S possuem valores aceitáveis, pois estão dentro dos limites aceitáveis de refinamento como

visto na literatura (42)(44), porém os valores de R_{Bragg} da fase YIG nas amostras $\text{YIG}_{0,50}\text{CTO}_{0,50}$ e $\text{YIG}_{0,25}\text{CTO}_{0,75}$ e da fase CTO na amostra $\text{YIG}_{0,75}\text{CTO}_{0,25}$ são maiores do que o limite aceitável. O valor de R_{Bragg} é utilizado na indicação dos modelos para cada fase, sendo influenciado muito mais por parâmetros estruturais que por parâmetros instrumentais (42), o que pode estar relacionado a presença de algum íon interagindo com a estrutura da granada ou do titanato. A Tabela 1 apresenta os valores, esperados e os obtidos após os refinamentos, das frações molares dos compósitos estudados. É percebido que os valores esperados e os obtidos após os refinamentos se assemelham, devido ao fato de que a formação da fase CTFO proveniente do meio reacional de YIG e CTO possui fração molar com valores oriundos da diminuição dos valores das frações molares do YIG e CTO.

Tabela 1. Parâmetros obtidos pelo refinamento Rietveld das amostras YIG_xCTO_{1-x}.

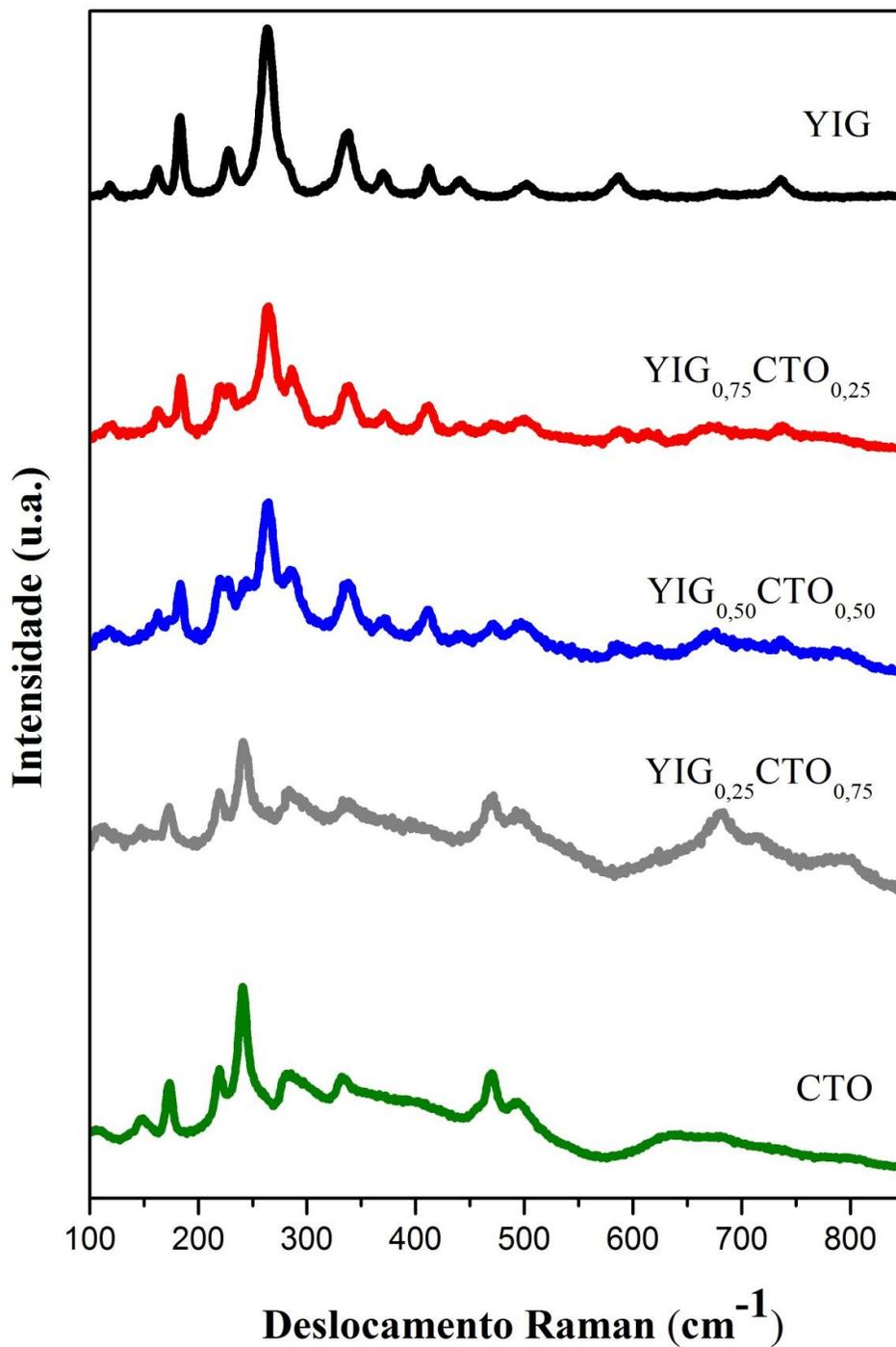
Amostra	Fase	Parâmetros de rede			R _{wp} (%)	R _{Bragg}	S	V _{célula}	Fração	Fração	Densida	Tamanho do
		a (Å)	b (Å)	c (Å)					molar teórica (%)	molar refinada (%)	de (g/cm ⁻³)	crystalito (nm)
YIG	YIG	12,3764	12,3764	12,3764	8,94	6,57	1,37	1895,76	100	100	5,173	91,3
YIG _{0,75} CTO _{0,25}	YIG	12,3779	12,3779	12,3779	9,16	7,31	1,39	1896,43	38	25,60	5,171	83,1
	CTFO	5,3598	5,4830	7,6348		9,66		224,37	-	39,05	4,034	56,1
	CTO	5,3780	5,4420	7,6400		15,67		223,60	62	35,36	4,041	35,6
YIG _{0,50} CTO _{0,50}	YIG	12,3769	12,3769	12,3769	9,80	10,32	1,42	1895,96	16	12,02	5,172	96,4
	CTFO	5,3635	5,4737	7,6371		5,70		224,21	-	27,11	4,037	40,7
	CTO	5,3754	5,4525	7,6399		5,74		223,92	84	60,87	4,035	64,8
YIG _{0,25} CTO _{0,75}	YIG	12,3762	12,3762	12,3762	12,19	14,47	1,56	1895,68	6	4,38	5,173	77,7
	CTFO	5,3709	5,4609	7,6399		9,76		224,08	-	20,52	4,040	69,4
	CTO	5,3794	5,4459	7,6437		7,67		223,93	94	75,10	4,035	56,9
CTO	CTO	5,3848	5,4358	7,6428	12,01	4,89	1,32	223,71	100	100	4,039	53,2

Fonte: Próprio autor.

4.2 Espectroscopia RAMAN

A utilização da espectroscopia RAMAN tem como objetivo identificar os modos vibracionais da estrutura analisada. Os modos vibracionais de um óxido podem apresentar informações sobre a sua estrutura cristalina, que pode ser correlacionada com o estudo estrutural realizado pela Difração de raios-X. Através da análise do grupo espacial do cristal pode prever quantos modos vibracionais são ativos na espectroscopia RAMAN (44). A Figura 6 exibe os espectros Raman dos compósitos YIG_xCTO_{1-x} no intervalo de 100 à 850 cm^{-1} em número de onda. De modo geral os espectros apresentaram bastante semelhança entre si. É percebido que com o aumento da concentração em massa de YIG os espectros dos compósitos $YIG_{0,50}CTO_{0,50}$ e $YIG_{0,75}CTO_{0,25}$ tendem a possuir o perfil do mesmo. O espectro da amostra $YIG_{0,25}CTO_{0,75}$ é semelhante ao espectro do CTO, devido ter 75%, em massa na constituição, de CTO. A faixa de 100 a 500 cm^{-1} é a região onde aparece a maior quantidade de modos vibracionais dos materiais envolvidos.

A estrutura ortorrômbica com grupo espacial $Pbnm$ ($Z^B = 4$) com quatro unidades de fórmula por célula primitiva possui 24 modos Raman ativos, que podem ser descritos pela representação $\Gamma_{Raman, Pbnm} = 7A_g + 5B_{1g} + 7B_{2g} + 5B_{3g}$. Para a estrutura ortorrômbica é atribuído 9 modos Raman que podem ser observados no intervalo de 145-815 cm^{-1} (45). A análise para a estrutura cúbica com grupo espacial ($Ia3d$) prevê 25 modos ativos no Raman ($3A_{1g} + 8E_g + 14F_{2g}$). Devem ser observados no espectro de Raman 14 modos internos do grupo FeO_4 ($2\nu_1$, $4\nu_2$, $4\nu_3$ e $4\nu_4$) (46).

Figura 6. Espectros Raman das amostras YIG_xCTO_{1-x} .

Fonte: Próprio autor.

Os modos vibracionais originários desses espectros e as possíveis determinações das simetrias estão descritos na Tabela 2. Essas atribuições foram obtidas com base em trabalhos da literatura (46)(45)(47). Através desta, notou-se um total de 14 modos para o YIG

das 25 vibrações previstas pela teoria de grupos e 9 para o CTO das 24 vibrações previstas pela teoria de grupos. Para os compósitos $YIG_{0,75}CTO_{0,25}$, $YIG_{0,05}CTO_{0,50}$ e $YIG_{0,25}CTO_{0,75}$ foram observados cerca de 15, 17 e 14, respectivamente, modos correspondentes a mistura das fases individuais.

Os modos vibracionais experimentais vistos na Tabela 2 para CTO podem ser descritos: modo do tipo estiramento simétrico $\nu Ti-O$ (644 cm^{-1}), modo do tipo flexões $\delta Ti-O$ (332 cm^{-1} , 285 cm^{-1} , 241 cm^{-1} , 219 cm^{-1} e 174 cm^{-1}), modo do tipo $Ca-TiO_3$ (149 cm^{-1}) e modos do tipo torção $\tau Ti-O_3$ (470 cm^{-1} e 495 cm^{-1}) de acordo com a literatura (48)(45)(47), todos os modos previstos foram verificados no espectro Raman do CTO.

De acordo com Fechine e colaboradores (46) os modos 118 , 163 e 183 cm^{-1} são associados a modos do tipo translacionais (T) dos vários portadores (R^{3+} , $[FeO_4]^{5-}$ e/ou $[FeO_6]^{9-}$), os modos 228 e 263 cm^{-1} a rotações (librações – L) dos íons $[FeO_4]^{5-}$, os modos 338 , 370 , 623 e 678 cm^{-1} a estiramentos anti-simétricos, os modos 412 , 441 e 502 cm^{-1} a deformações simétricas e o modo 736 cm^{-1} a estiramento simétrico. As designações de todos os modos observados estão descritas, como foi relatado anteriormente, na Tabela 2.

Tabela 2. Frequências Raman para as amostras YIG_xCTO_{1-x}.

YIG						CTO	
Modos		YIG _{0,75} CTO _{0,25}	YIG _{0,50} CTO _{0,50}	YIG _{0,25} CTO _{0,75}		Modos	
vibracionais						vibracionais	
T+T ₁ +T ₂	118	121	118	114	-	-	
-	-	-	-	147	149	Ca-TiO ₃	
T+T ₁ +T ₂	163	163	163	-	-	-	
-	-	-	-	173	174	δO-Ti-O	
T+T ₁ +T ₂	183	184	183	-	-	-	
-	-	221	220	219	219	δO-Ti-O	
L[FeO4] ⁵⁻	228	-	-	-	-	-	
-	-	-	243	241	241	δO-Ti-O	
L[FeO4] ⁵⁻	263	264	264	264	-	-	
-	-	286	286	284	285	δO-Ti-O	
-	-	-	-	333	332	δO-Ti-O	
v ₄ (F _{2g})	338	338	338	-	-	-	
v ₄ (F _{2g})	370	371	371	-	-	-	
v ₄ (F _{2g})	-	-	-	379	-	-	
v ₂ (E _g)	412	412	412	-	-	-	
v ₂ (E _g)	441	441	443	-	-	-	
-	-	469	472	471	470	τTi-O ₃	
-	-	-	497	492	495	τTi-O ₃	
v ₂ (A _{1g})	502	501	-	-	-	-	
v ₃ (F _{2g})	586	587	585	-	-	-	
-	-	613	613	-	-	-	
v ₃ (E _g)	623	-	624	624	-	-	
-	-	-	-	-	644	υTi-O	
v ₃ (F _{2g})	678	678	676	-	-	-	
v ₃ (F _{2g})	-	-	-	683	-	-	
v ₁ (A _{1g})	-	-	-	714	-	-	
v ₁ (A _{1g})	736	738	737	-	-	-	

Fonte: Próprio autor.

Os modos vibracionais dos compósitos YIG_xCTO_{1-x} devidamente associados as vibrações descritas pela teoria de grupo do YIG e do CTO são vistos na Tabela 2. É percebido que os compósitos possuem modos vibracionais que pertencem as estruturas de YIG e CTO devido as semelhanças nos modos. É notado que o modo 613 cm^{-1} presente nos espectros das amostras $YIG_{0,50}CTO_{0,50}$ e $YIG_{0,75}CTO_{0,25}$ não pertence ao YIG e ao CTO. A explicação proposta para a formação desse modo estaria na vibração da interação do íon Ti^{4+} com o oxigênio na estrutura da granada, ocasionando em um modo além do previsto para a estrutura do YIG. Não possível associar o modo com a estrutura CTFO devido a ausência de seu espectro Raman na literatura.

4.3 Espectroscopia Mössbauer

A Espectroscopia Mössbauer foi utilizada para obter informações a respeito dos átomos de Ferro presente no YIG nas amostras de YIG_xCTO_{1-x} , onde $X = 1, 0,75, 0,50$ e $0,25$ utilizadas neste trabalho. Em uma primeira análise se as duas fases presentes nos compósitos não reagirem entre si, as vizinhas dos átomos de Fe tendem a permanecer inalteradas, em outras palavras a característica esperada de um espectro Mössbauer para a situação apresentada é de um espectro formado por sextetos magnéticos oriundos dos átomos de ferro presente dos sítios octaédricos e tetraédricos do YIG.

Em uma segunda análise, uma reação entre as duas fases cristalinas, YIG e CTO, irão promover mudança na vizinhança dos átomos de Fe resultando na mudança dos parâmetros hiperfinos e possivelmente no espectro Mössbauer com a diminuição de sextetos magnéticos e com o surgimento ou não de dubletos ou singletos. Caso esta segunda análise prevaleça irá ratificar o estudo realizado pela Difração de raios-X, onde o surgimento de uma terceira fase cristalina oriunda da reação entre YIG e CTO foi utilizada no refinamento Rietveld para a obtenção de um refinamento satisfatório.

A análise do espectro Mössbauer para o YIG mostra que a estrutura da granada como relatada na literatura (49–52), ou seja, um espectro típico para uma estrutura com características magnéticas, sendo constituída de três sextetos correspondente aos sítios octaédricos ($12a_1$ e $4a_1$) e tetraédricos ($24d$) do YIG tendo os valores de parâmetros hiperfinos em concordância com a literatura, Tabela 3. Os espectros Mössbauer para os compósitos são mostrados na Figura 7, onde se pode observar a presença de sextetos magnéticos oriundos dos átomos de ferro da rede cristalina do YIG, entretanto também é observado a existência de

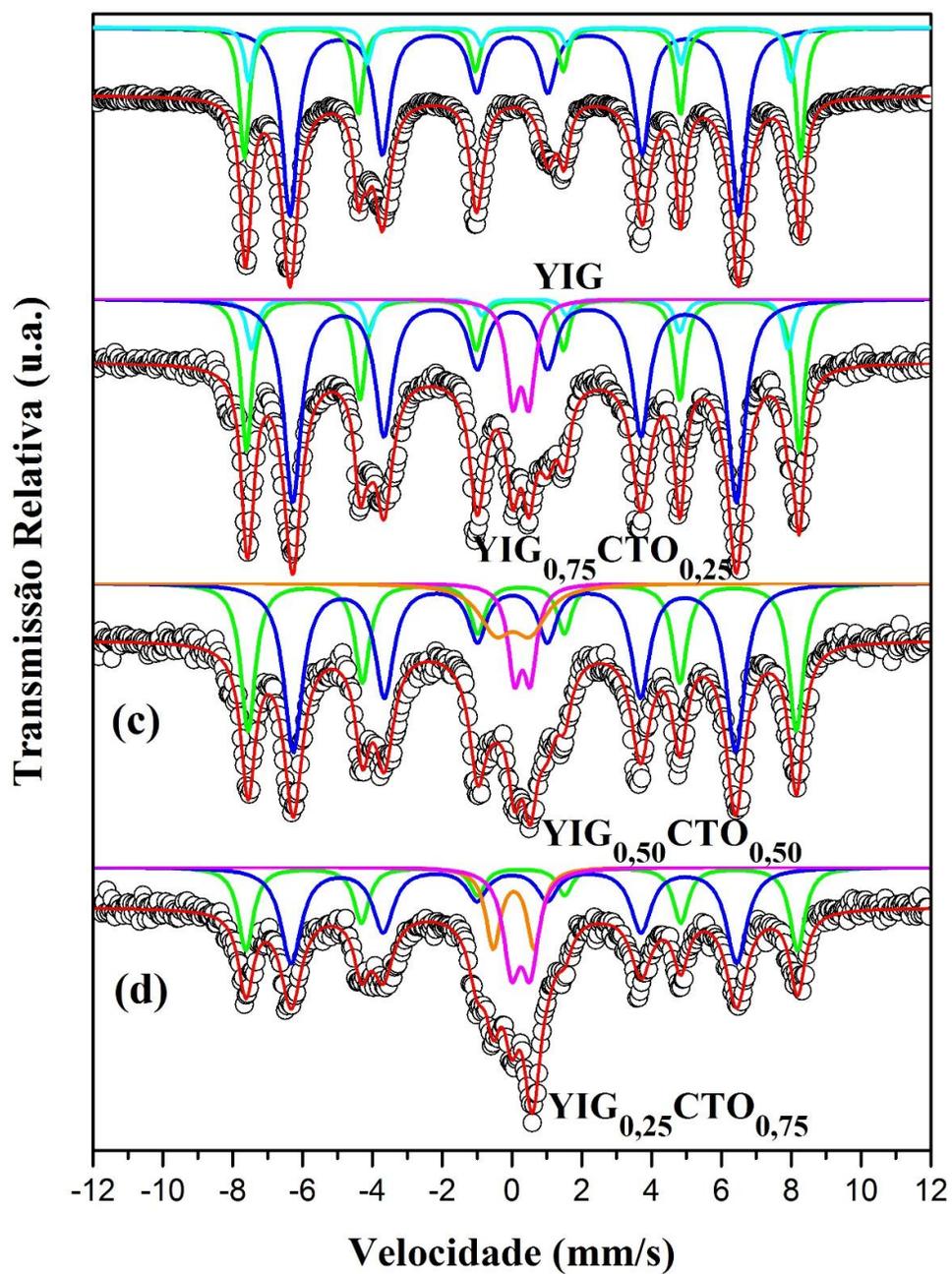
dubletos referentes a estruturas paramagnéticas (na faixa de velocidade de -2 a 2 mms^{-1}) que podem estar associadas a duas possibilidades: a primeira possibilidade de se observar uma estrutura paramagnética proveniente de uma estrutura magnética é através do fenômeno conhecido como superparamagnetismo (53), onde uma estrutura perde sua característica magnética devido ao tamanho diminuto dos cristalitos; a segunda possibilidade é uma modificação estrutural proveniente de uma substituição estrutural ou formação de uma nova fase cristalina que contém átomos de ferro. Como a estrutura inicial do YIG utilizada nos compósitos não apresenta um comportamento superparamagnético, descarta-se este fenômeno para os compósitos restando apenas a possibilidade de reação entre o YIG e o CTO.

Alguns trabalhos na literatura (54)(55) reportam estudos de estruturas de CTO dopadas ou modificadas com íons de Fe^{3+} , estas estruturas podem ser justificadas pelo tamanhos iônicos (43) equivalentes do átomo de ferro (64,5 pm) e titânio (60,5 pm) com mesma geométrica octaédrica, onde a diferença do estado de oxidação são próximos e esta pequena diferença de raios iônicos podem permitir uma troca iônica entre o CTO e o YIG. Os espectros Mössbauer mostrados na Figura 7, demonstram qualitativamente que com o aumento da concentração de CTO no compósito há uma diminuição da intensidade dos sextetos magnéticos com o aumento dos dubletos paramagnéticos.

A análise dos parâmetros hiperfinos obtidos após os ajustes dos sub-espectros magnéticos e paramagnéticos, mostram uma relação entre o decréscimo da porcentagem dos sítios octaédricos da estrutura do YIG com o aumento da concentração da estrutura paramagnética do CFTO, Tabela 3. Para o compósito $\text{YIG}_{0,75}\text{CTO}_{0,25}$ pode-se observar um decréscimo inicialmente da concentração dos sítios de ferro do YIG, em especial um decréscimo no sítio tetraédrico 24d, onde percentualmente a concentração deste sítio foi maior ($24d = -8,598\%$; $12a_1 = -0,884$; $4a_2 = -1,664$), isto indica que a substituição do ferro por titânio nesta concentração de CTO foi preferencialmente para o sítio 24d do YIG.

Para o compósito $\text{YIG}_{0,50}\text{CTO}_{0,50}$ pode se observar que diferentemente do compósito $\text{YIG}_{0,75}\text{CTO}_{0,25}$ o sítio preferencial foi o $4a_2$, onde este não apareceu nos ajustes das curvas, evidenciando uma preferência por este sítio do YIG, isto pode ser explicado pela maior diferença de raios iônicos para uma geometria tetraédrica, onde a diferença entre os raios iônicos entre os íons Fe^{3+} e Ti^{4+} para um geometria octaédrica é de 4 pm e a diferença para a geometria tetraédrica é de 7 pm, assim apesar de ser favorável substituir o sítio 24d na menor concentração de CTO a distorção causada pela diferença de raios iônicos não permite que o sítio 24d seja preferível em concentrações maiores do que 25%.

Para o composto $\text{YIG}_{0,25}\text{CTO}_{0,75}$ pode-se observar que a substituição é igual para os sítios $24d$ e $12a_1$ com decréscimos percentuais 5,362 e 4,738 respectivamente, o que informa que a partir da concentração de 75 % a substituição dos íons ferro na estrutura será realizada de forma igualitária entre os dois sítios remanescentes ($24d$ e $12a_1$). Em uma análise geral pode-se observar que para a estrutura do CFTO apesar dos trabalhos (54)(55) apresentarem espectros Mössbauer constituídos de dois sub-espectros paramagnéticos (dubletos), neste trabalho foi apenas possível ajustar com dois sub-espectros apenas a partir da concentração de 50%, isto pode ser explicado devido à baixa concentração da fase na concentração de 25 % de CTO, as concentrações obtidas de cada fase estão também em concordância com os resultados obtidos na Difração de raios-x. Os resultados obtidos para o deslocamento quadrupolar mostra que a simetria da vizinhança dos átomos de ferro do YIG foi muito pouco afetada pela substituição, onde os valores de quadrupolo teve pouca variação em relação ao YIG puro, o que reforça o uso de estrutura do YIG para refinar o YIG substituído por titânio.

Figura 7. Espectro Mössbauer das amostras $\text{YIG}_x\text{CTO}_{1-x}$.

Fonte: Próprio autor.

Tabela 3. Parâmetros Mössbauer das amostras $\text{YIG}_x\text{CTO}_{1-x}$.

Amostra	Sítio	Parâmetros hiperfinos			P (%)
		δ (mms/s)	Δ (mm/s)	B_{HF} (T)	
YIG	12(a ₁)	0.368149	0.0904016	49.4071	26.419
	4(a ₂)	0.392577	-0.131645	48.1185	10.037
	24(d)	0.1488115	0.0544059	39.8547	63.543
YIG_{0,75}CTO_{0,25}	12(a ₁)	0.381353	0.0847714	49.1117	25.535
	4(a ₂)	0.398129	-0.109130	47.7013	8.373
	24(d)	0.1528102	0.0615860	39.4120	54.945
	O	0.3666	0.4641	-	11.147
YIG_{0,50}CTO_{0,50}	12(a ₁)	0.388858	0.0304836	48.7003	32.928
	24(d)	0.1527935	0.0543175	39.2793	47.439
	O	0.410084	0.450093	-	8.699
	T	0.1407560	0.997347	-	10.933
YIG_{0,25}CTO_{0,75}	12(a ₁)	0.381772	0.0151335	48.9986	27.566
	24(d)	0.1413685	0.0491824	39.5668	42.701
	T	0.1634987	1.17799	-	12.774
	O	0.368129	0.534540	-	16.959

Fonte: Próprio autor.

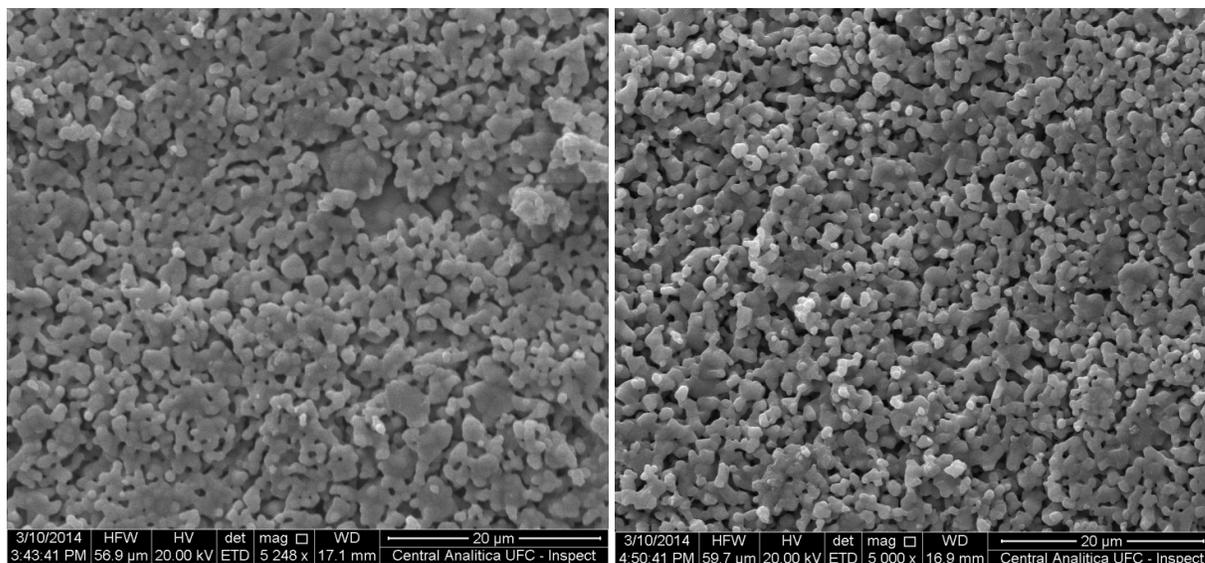
4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

Através das micrografias oriundas da Microscopia eletrônica de varredura é possível analisar a morfologia superficial das amostras YIG_xCTO_{1-x} avaliando alguns fatores como a disposição dos grãos na superfície da amostra e o processo de densificação do material. As Figuras 8 e 9 com um fator de ampliação de 5000X e 20000X exibem as micrografias das amostras YIG, $YIG_{0,75}CTO_{0,25}$, $YIG_{0,50}CTO_{0,50}$ e CTO.

Pode ser visto que a amostra de YIG (Figura 7(a) e 8(a)) apresenta mais espaços vazios em sua superfície do que o CTO (Figura 8(d) e 9(d)). É notado que os grãos de todas as amostras exibiram morfologia do tipo globular, com existência de aglomerados. Pode-se notar que com aumento da concentração em massa de CTO, na composição do compósito, há a diminuição dos espaços vazios ao longo das regiões de contato entre as partículas adjacentes e conseqüentemente melhora do processo de sinterização da peça cerâmica. Através das análises microscópicas pode-se inferir que o CTO contribuiu para o aumento na densificação dos compósitos, (Figuras 8(b)(c) 9(b)(c)), exibiram esse comportamento com bastante nitidez. Alguns trabalhos na literatura (33)(56) reportaram a influência do CTO na densidade de compósitos e/ou soluções sólidas, como o valor de densidade do CTO é menor, com a adição do mesmo havia decréscimo nos valores de densidade das amostras.

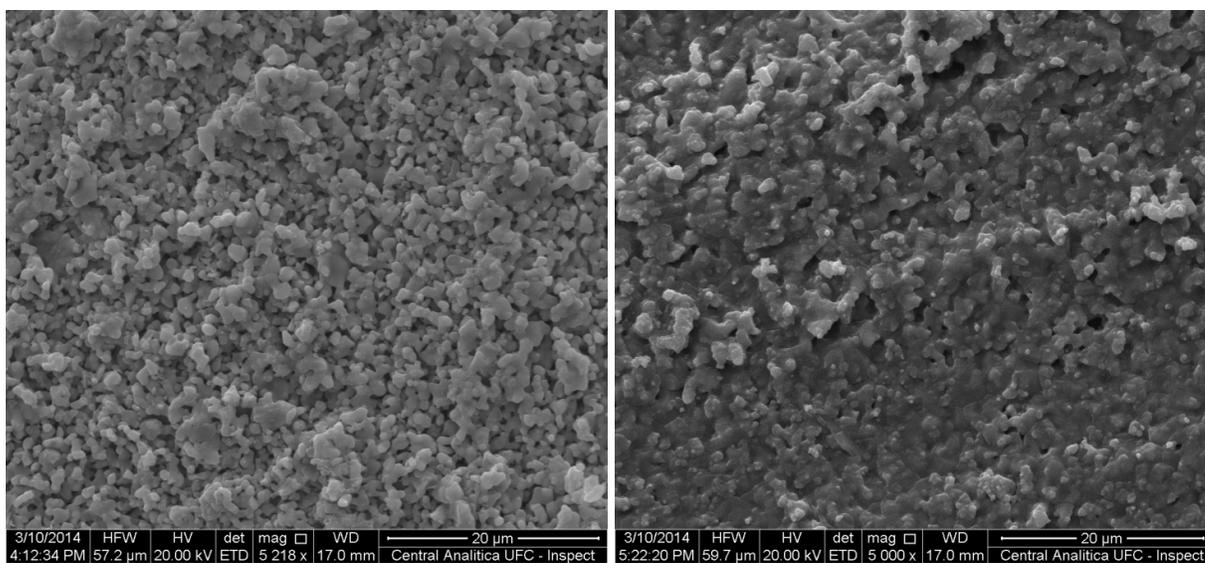
A Figura 10 exhibe as micrografias vista de uma forma transversal com um fator de ampliação de 5000X. É notado que mesmo a observação sendo feita de um ângulo diferente de visão, o comportamento da densificação com o aumento de CTO é visível.

Figura 8. Micrografia das amostras YIG_xCTO_{1-x} com um fator de ampliação de 5000X, onde (a) YIG, (b) $YIG_{0,75}CTO_{0,25}$, (c) $YIG_{0,50}CTO_{0,50}$ e (d) CTO.



(a)

(b)

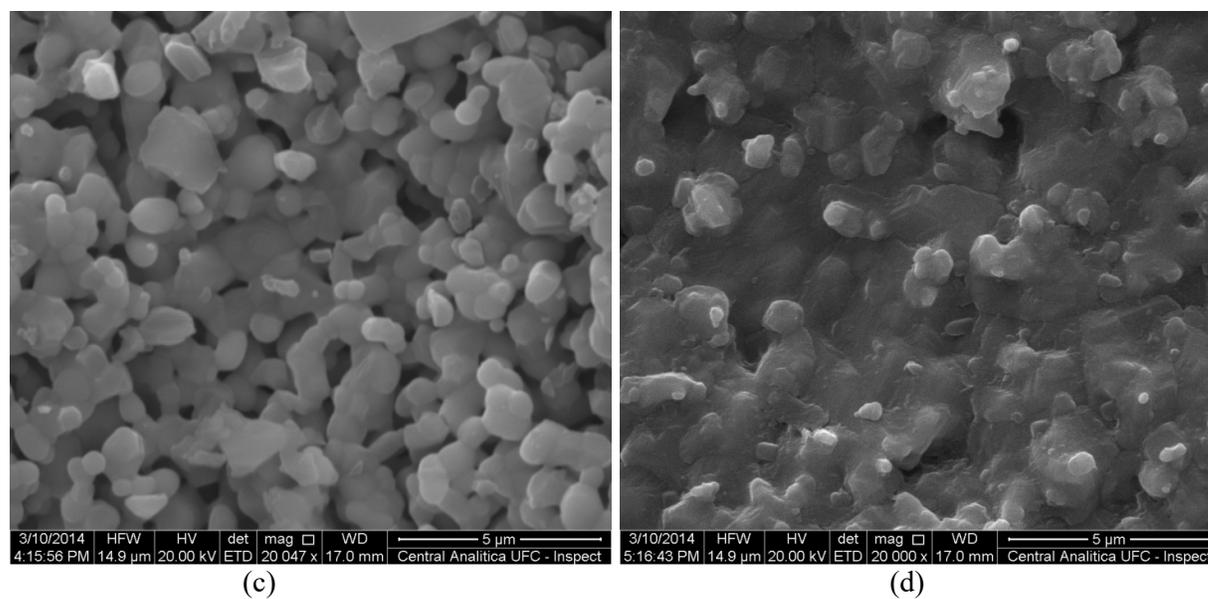
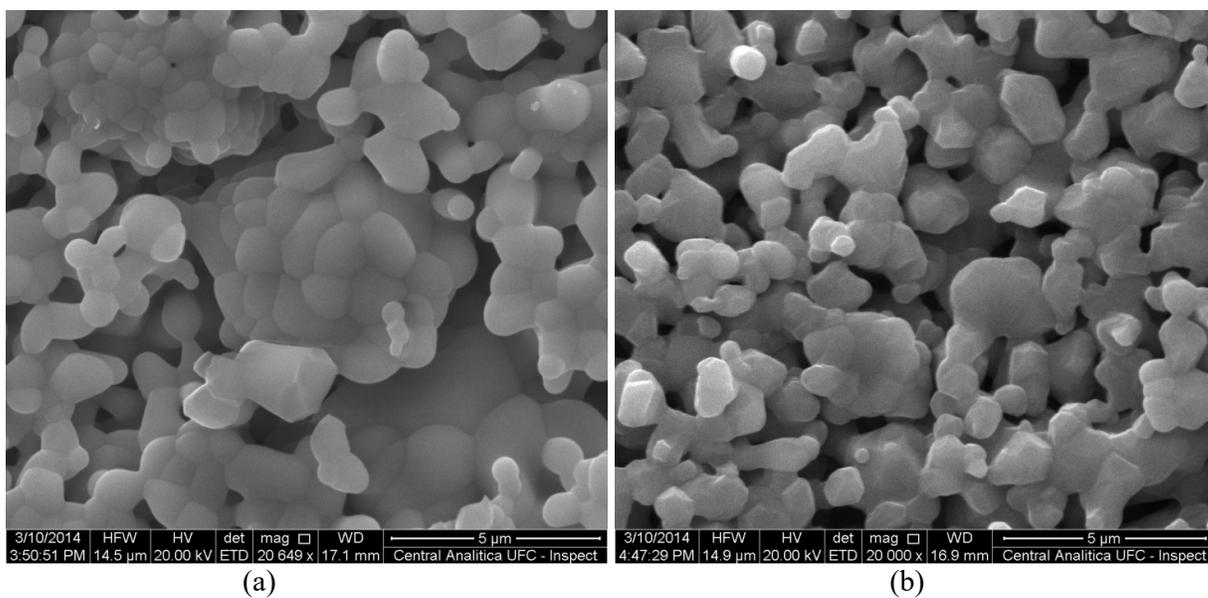


(c)

(d)

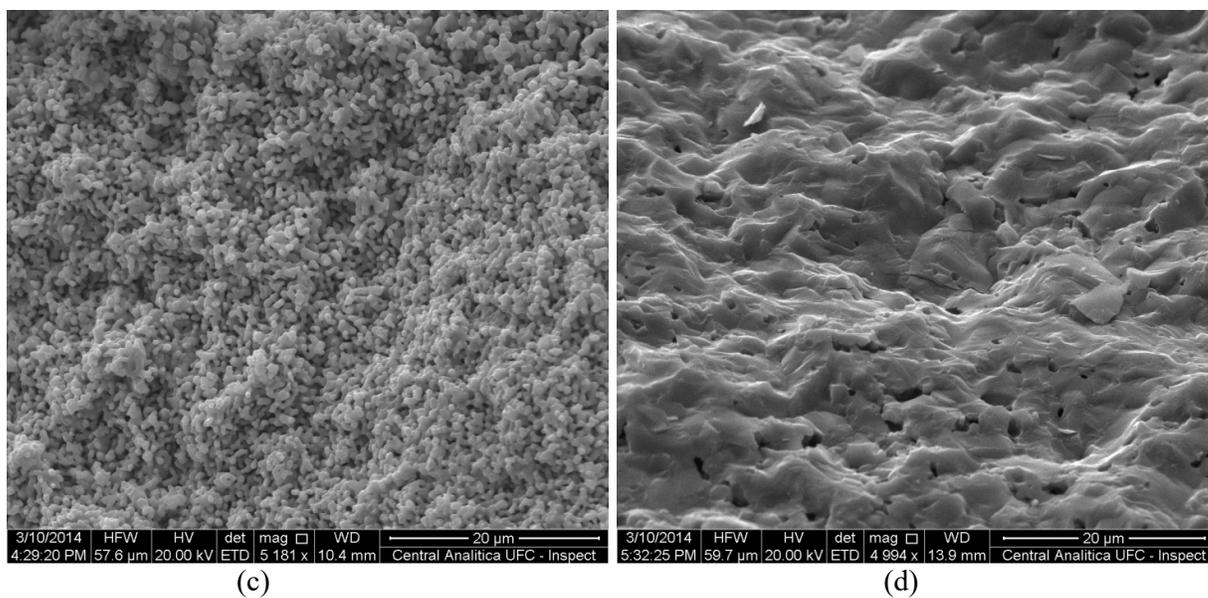
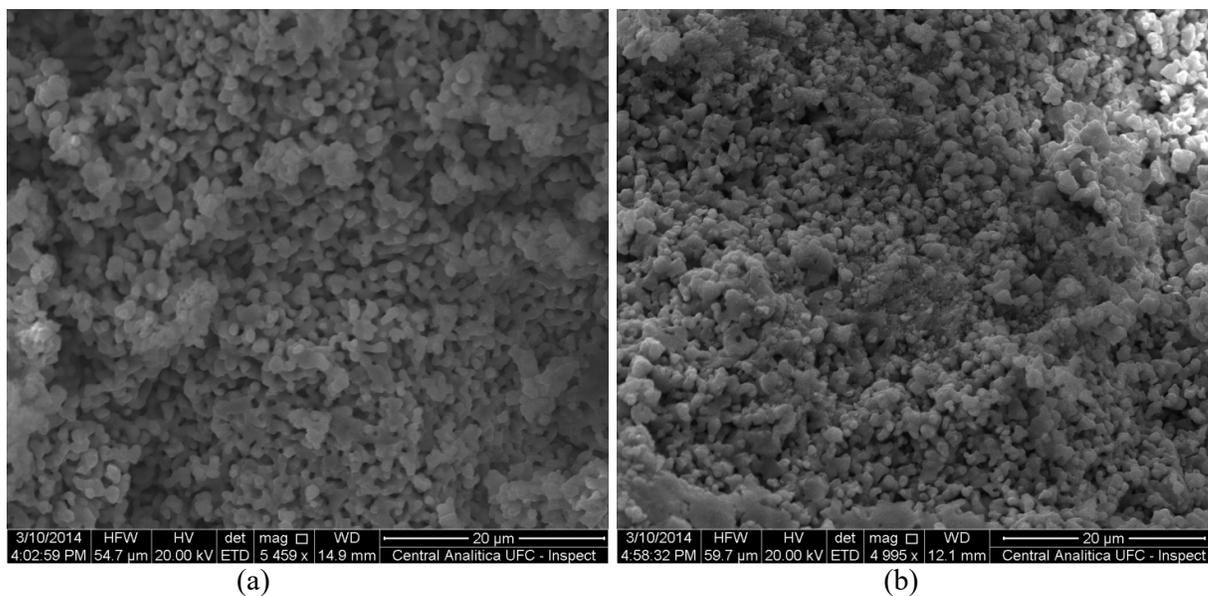
Fonte: Laboratório de microscopia eletrônica da central analítica.

Figura 9. Micrografia das amostras YIG_xCTO_{1-x} com um fator de ampliação de 20000X, onde (a) YIG, (b) $YIG_{0,75}CTO_{0,25}$, (c) $YIG_{0,50}CTO_{0,50}$ e (d) CTO.



Fonte: Laboratório de microscopia eletrônica da central analítica.

Figura 10. Micrografia das amostras YIG_xCTO_{1-x} com um fator de ampliação de 5000X vista transversalmente, onde (a) YIG, (b) $YIG_{0,75}CTO_{0,25}$, (c) $YIG_{0,50}CTO_{0,50}$ e (d) CTO.



Fonte: Laboratório de microscopia eletrônica da central analítica.

As densidades dos compósitos cerâmicos fabricados foram medidas por Picnometria com o objetivo de contribuir na avaliação do processo de densificação. Para isso foram requeridos cilindros cerâmicos de dimensões aproximadas de 7,5 mm de altura com diâmetro de 15 mm. Também se verificou as densidades relativas dos compósitos para estudar a eficiência do processo de sinterização utilizado. As densidades teóricas dos compósitos foram obtidas através da Equação (2) (1) em conjunto com as densidades dos monocristais de YIG e de CTO obtidas pelo refinamento Rietveld.

$$\rho = \frac{100}{\frac{\%YIG}{\rho_{YIG}} + \frac{\%CTO}{\rho_{CTO}}} \quad (2)$$

Onde:

ρ = Densidade teórica dos compósitos;

%YIG = Percentuais em massa das fases YIG;

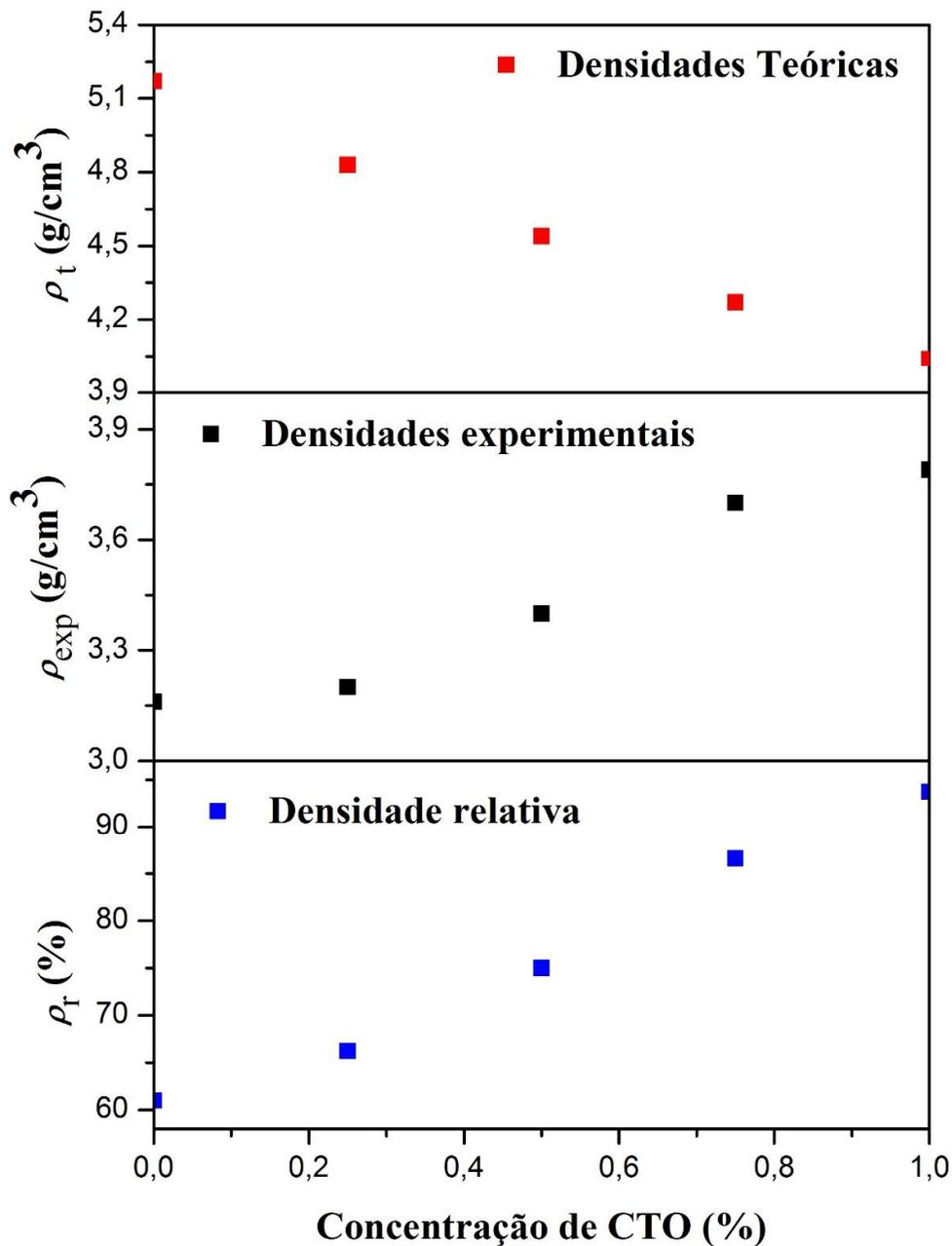
%CTO = Percentuais em massa das fases CTO;

ρ_{YIG} = Densidade teórica do monocristal de YIG;

ρ_{CTO} = Densidade teórica do monocristal de CTO;

Era esperado que com a adição de CTO houvesse diminuição dos valores de densidade das amostras devido a densidade do CTO ser menor, conseqüentemente com o aumento em massa a tendência dos valores seriam decrescer, como é mostrado através dos resultados das densidades teóricas (Figura 11). É notado que o perfil das medidas experimentais é ascendente em relação aos teóricos, devido ao aumento na densificação do material como visto através os resultados na Microscopia eletrônica de varredura, o perfil da densidade relativa expressa esse comportamento.

Figura 11. ρ_t , ρ_{exp} e ρ_r em função da composição mássica (%) do CTO nos compósitos.



Fonte: Próprio autor.

A Tabela 4 fornece os valores teóricos da densidade (ρ_t) oriundos da regra da mistura, os valores experimentais da densidade (ρ_{exp}), além de apresentar a densidade relativa

(ρ_r). Este último foi calculado pela razão de ρ_{exp} e ρ_t . Os valores de ρ_r se apresentaram satisfatórios no que diz respeito à sinterabilidade da peça cerâmica de CTO; porém nas amostras contendo YIG a sinterabilidade não foi obtida com êxito na temperatura estudada.

Tabela 4. Valores da ρ_t , ρ_{exp} e ρ_r das amostras YIG_xCTO_{1-x}.

Amostra	ρ_t (g/cm ³)	ρ_{exp} (g/cm ³)	ρ_r (%)
YIG	5,17	3,16	61,0
YIG _{0,75} CTO _{0,25}	4,83	3,20	66,2
YIG _{0,50} CTO _{0,50}	4,54	3,40	75,0
YIG _{0,25} CTO _{0,75}	4,27	3,70	86,6
CTO	4,04	3,79	93,7

Fonte: Próprio autor.

As propriedades dos materiais são basicamente controladas pela composição de seus constituintes. Contudo, outros fatores podem afetar, tais como o tamanho de grão e porosidade do material cerâmico sinterizado, sendo que o último atributo é afetado pelo método de fabricação. Por esse motivo é que as etapas-chaves na fabricação de cerâmicas são a calcinação e a sinterização. Durante estes processos os átomos constituintes podem redistribuir de modo a minimizar a energia livre do sistema. Isto envolve um considerável movimento de íons, a interdifusão para formar novas fases, a minimização da área de superfície interna e um aumento do tamanho de grão (7).

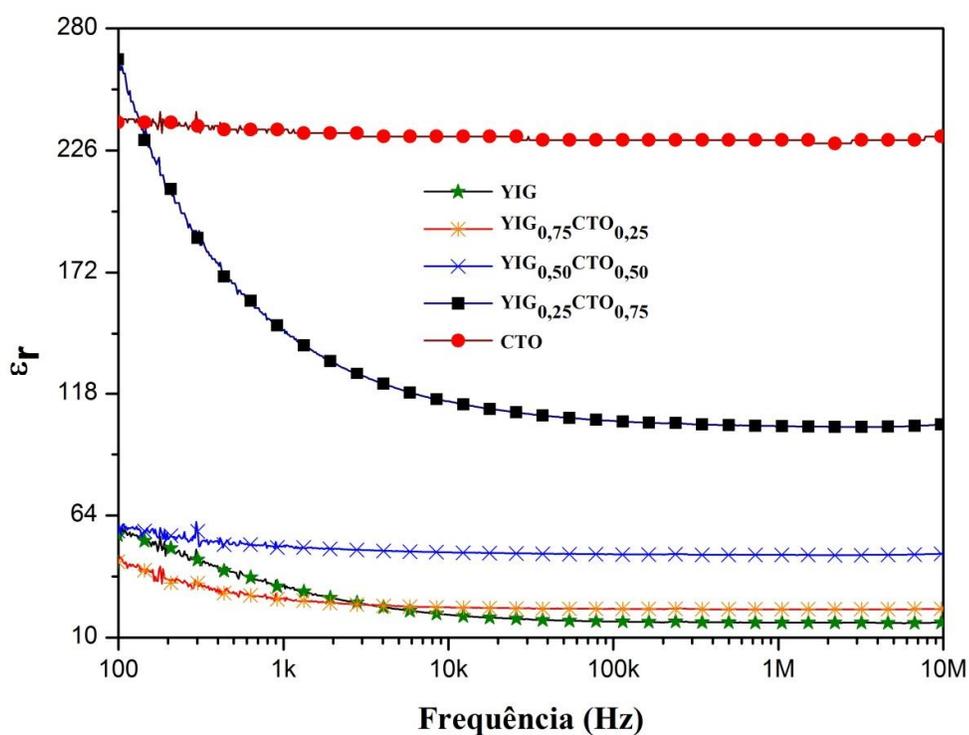
4.5 Medidas dielétricas

4.5.1 Medidas dielétricas na região de radiofrequência

O estudo dielétrico de materiais cerâmicos em diversas frequências é de grande importância, visto que diversos dispositivos operam em frequências diversas e o conhecimento dos valores de ϵ_r numa ampla faixa de frequência se faz necessário. A Figura 11 e 12 compara o perfil da ϵ_r das amostras estudadas. Os perfis do CTO e do YIG apresentados no gráfico possuem desempenhos extremos, este comportamento era esperado devido ao valor da ϵ_r do CTO ser superior a do YIG (23)(18). Os comportamentos dielétricos

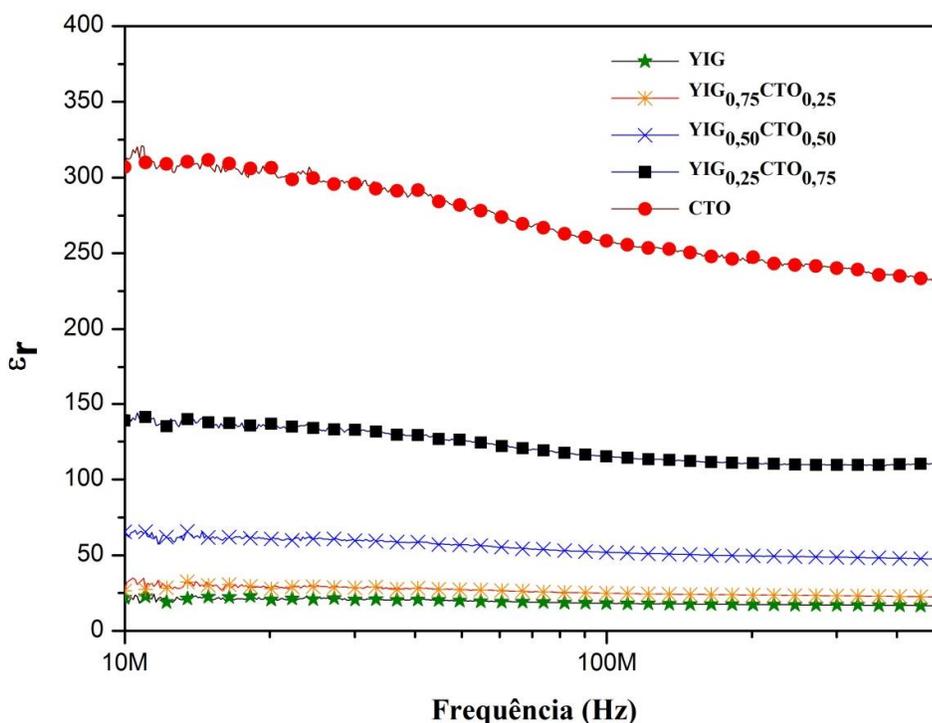
das amostras de YIG_xCTO_{1-x} (com $X = 0,75, 0,50$ e $0,25$) são intermediários quando comparados às amostras $X = 0$ e $X = 1$, com o aumento e a diminuição da concentração em massa de CTO e YIG, respectivamente, foi percebido que os valores de ϵ_r aumentaram, como observado através do gráfico da Figura 12 e 13. É notado que a ϵ_r de todas as amostras possuem valores decrescentes à medida que a frequência aumenta; todavia esse comportamento já é evidenciado para materiais dielétricos sobre a ação de campo elétrico externo (57)(1).

Figura 12. Medidas dielétricas em radiofrequência de 100Hz à 10MHz.



Fonte: Próprio autor.

Figura 13. Medidas dielétricas em radiofrequência 10MHz à 500MHz.



Fonte: Próprio autor.

4.5.2 Medidas dielétricas na região de micro-ondas

A caracterização dielétrica na região de micro-ondas foi realizada utilizando a metodologia de Hakki-Coleman (39), na qual foram realizadas medidas em materiais cerâmicos na forma de cilindros, sendo que das geometrias estudadas a cilíndrica oferece grande flexibilidade de configurações, onde os parâmetros geométricos como altura e raio permitem controlar a frequência e o fator de qualidade dos modos ressoantes de um ressoador cilíndrico (18)

A caracterização foi feita a fim de analisar o comportamento dielétrico dos compósitos na região de micro-ondas. Houve o cuidado de verificar se a relação entre raio e altura era de aproximadamente 1:1. Os resultados das medidas dielétricas obtidos para as amostras puras e para os compósitos estão alocados na Tabela 5 abaixo:

Tabela 5. Valores das propriedades dielétricas obtidas para amostras estudadas na região de micro-ondas.

Amostra	Raio (mm)	Altura (mm)	ϵ_r	$\text{tg}\delta$
YIG	7,465	7,065	8,76	$2,11 \cdot 10^{-3}$
YIG_{0,75}CTO_{0,25}	7,298	7,460	12,55	$1,69 \cdot 10^{-3}$
YIG_{0,50}CTO_{0,50}	6,949	7,700	28,06	$2,11 \cdot 10^{-3}$
YIG_{0,25}CTO_{0,75}	6,585	7,799	32,38	$1,97 \cdot 10^{-3}$
CTO	7,200	8,650	92,41	$1,51 \cdot 10^{-3}$

Fonte: Próprio Autor.

Na literatura é visto que na região de micro-ondas o valor de ϵ_r do CTO se situa em torno de 160 (58), sendo que o valor visto nesse estudo foi menor (92,41), isto pode ser explicado pelo fato da temperatura de sinterização utilizada do CTO estar abaixo da temperatura de comumente utilizada ($>1200^\circ\text{C}$) (23).

Como o CTO é um material dielétrico que possui um alto valor de ϵ_r na região de micro-ondas, é esperado que os valores de ϵ_r dos compósitos fossem crescentes com o aumento da concentração em massa do mesmo como é previsto pela lei da mistura de Lichtnecker (Equação 3). Os desvios dos valores obtidos da lei da mistura são mostrados na Figura 14 (7). Na Tabela 5 são exibidos os valores de ϵ_r das amostras estudadas, apresentando concordância com o que era esperado, ou seja, um aumento da permissividade dielétrica com o acréscimo de CTO nos compósitos.

$$\ln \epsilon = \sum_i V_{fi} \ln \epsilon_i \quad (3)$$

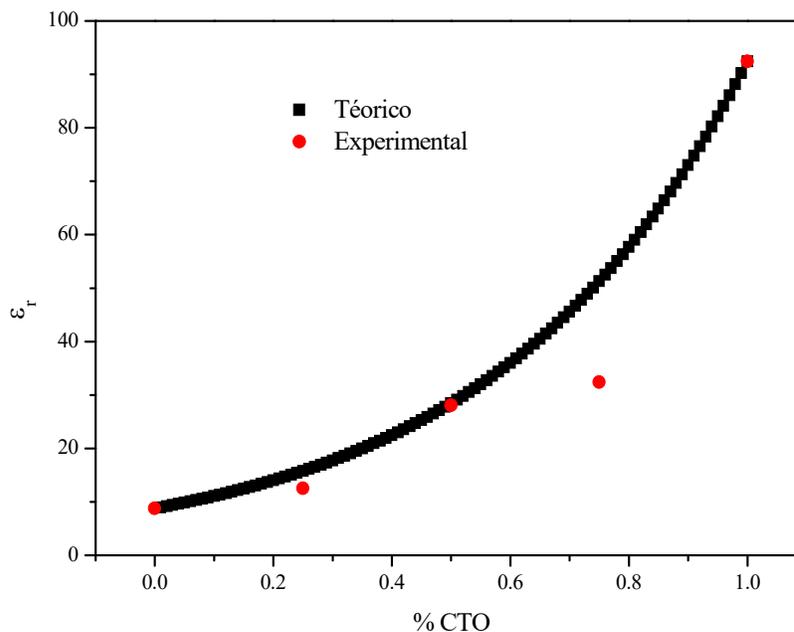
Onde:

ϵ = permissividade dielétrica do compósito;

V_{fi} = fração molar

ϵ_i = permissividade dielétrica da componente i.

Figura 14. Medidas de ϵ_r para as amostras estudadas na região de micro-ondas.



Fonte: Próprio Autor.

Nos compósitos, observou-se que o maior valor de ϵ_r obtido foi para a amostra YIG_{0,25}CTO_{0,75} (32,381), contrastando com o YIG_{0,75}CTO_{0,25} que possuiu o menor (12,55). Com o aumento da concentração de CTO nos compósitos, o ϵ_r e a $tg\delta$ obtiveram comportamentos diferentes. Isso revela um perfil não linear ao longo das variações composicionais da série. Se houvesse a presença apenas de YIG e CTO nos compósitos, os valores da $tg\delta$ seriam decrescentes com o aumento da concentração em massa de CTO, podendo-se inferir que há a participação de outros materiais oriundos da mistura reacional de YIG e CTO no processo, ocasionando em valores de $tg\delta$ aleatórios na série. É notado que o valor de $tg\delta$ da amostra YIG_{0,50}CTO_{0,50} é maior do que os valores de toda série.

4.5.3 Estabilidade térmica na região de micro-ondas

A estabilidade térmica de um material que será incorporado em dispositivos eletrônicos é um elemento essencial em um estudo de aplicabilidade. Para se avaliar os coeficientes de temperatura, deve-se analisar o comportamento do material sob a ação de uma gradiente de temperatura. O τ_f pode ser definida como a variação da frequência de ressonância

de um ressoador dielétrico com a variação de temperatura, como pode ser visto na equação 4 (59).

$$\tau_f = \frac{1}{f_i} * \frac{\Delta f}{\Delta T} * 10^6 \quad (4)$$

Onde:

f_i = frequência inicial em GHz;

Δf = variação da frequência ressonante;

ΔT = faixa de temperatura em °C.

Os valores de τ_f alocados na Tabela 6 apresentam um comportamento não linear com o aumento da concentração em massa de CTO. É visto que nas composições YIG_{0,75}CTO_{0,25} e YIG_{0,50}CTO_{0,50}, onde há uma diminuição da concentração em massa de YIG os valores de τ_f decrescerem. Era esperado um comportamento linear positivo para o τ_f dos compósitos com o aumento da concentração de CTO no compósito, uma vez que o τ_f do YIG é negativo ($\sim -283,82 \text{ ppm}^\circ\text{C}^{-1}$) e o τ_f do CTO é positivo ($\sim 800 \text{ ppm}^\circ\text{C}^{-1}$). Na Figura 15 é mostrado graficamente os dois perfis de comportamento na série composicional, o primeiro mostra um decréscimo do τ_f com o aumento da concentração em massa do CTO no compósito até 50 %. A partir desta concentração, o τ_f do compósito tende a valores mais positivos. Pode-se inferir que a possibilidade de produtos da reação de YIG e CTO, como visto no estudo de Difração de raios-x e Espectroscopia Mössbauer possam estar interferindo nas devidas medições.

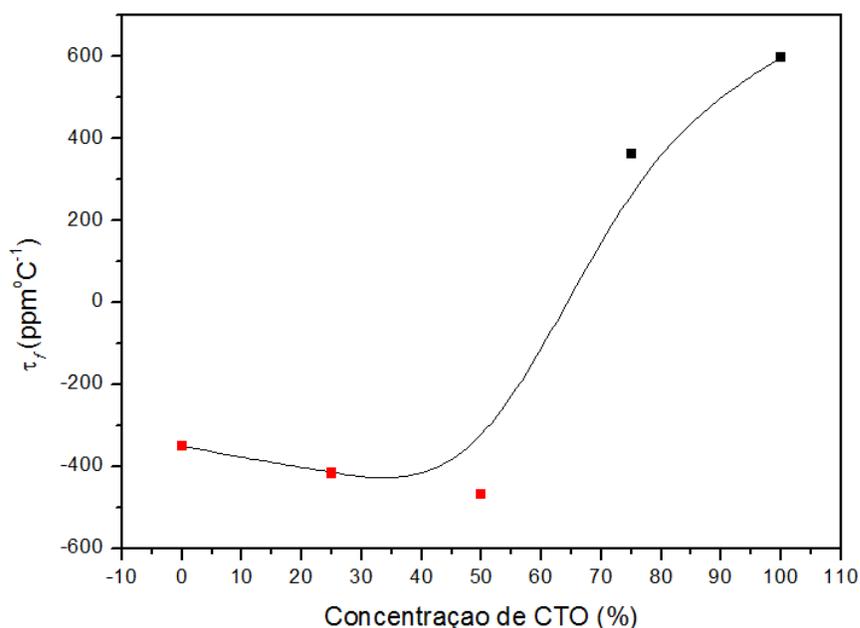
Tabela 6. Valores de τ_f para as amostras estudadas.

Amostra	τ_f (ppm°C⁻¹)
YIG	-351,17
YIG_{0,75}CTO_{0,25}	-417,16
YIG_{0,50}CTO_{0,50}	-467,91
YIG_{0,25}CTO_{0,75}	362,05
CTO	598

Fonte: Próprio Autor.

É notado que o τ_f do CTO encontrado foi de 625,01 ppm°C⁻¹, no entanto o valor encontrado na literatura mostra um valor de τ_f de aproximadamente 800 ppm°C⁻¹. A justificativa para não concordância entre o valor obtido e o valor encontrado na literatura é o fato de que as sínteses são diferentes, tanto as temperaturas de calcinação e de sinterização, bem como os demais procedimentos de pré-calcinação e pré-sinterização (23).

Figura 15. Variação do τ_f com o aumento da concentração de CTO no compósito.



Fonte: Próprio Autor.

4.5.4 Antenas ressoadoras dielétricas

Antenas ressoadoras dielétricas (ARD) são dispositivos que vêm despertando grande interesse na comunidade científica e engenharia de telecomunicação por serem dispositivos que apresentam características melhores que os atuais dispositivos, como melhores propriedades elétricas (baixas perdas dielétricas), boa estabilidade química, boa resistência térmica e favorece a miniaturização destes dispositivos. Entretanto, pesa contra a ARD como padrão para os dispositivos atuais a difícil manufatura e custo de produção.

O estudo dos ressoadores preparados neste trabalho como ARD permite projetar o uso dos materiais obtidos como antenas. A perda de retorno de uma antena traz informações de quanto à antena está transmitindo e quanto está retornando para ela própria na forma de

reflexão. Quanto menor for esta relação, melhor será a antena, a unidade da perda de retorno é o decibel onde será o logaritmo da relação do que está sendo refletido pelo que a antena está transmitindo. Uma antena com perda de retorno abaixo de -10dB já pode ser utilizada para fins comerciais e tecnológicos (60).

As S_{11} (perda de retorno) das amostras YIGxCTO_{1-x} em função da frequência estão apresentadas na Figura 16. Observe que as ARD testadas podem atuar como antenas nas frequências de operação por estarem operando com perdas de retorno menores do que -10dB. Em outra análise qualitativa pode-se observar que existem algumas relações que são obedecidas. As frequências de operações das ARD testadas seguem o sentido inverso do crescimento da permissividade dielétrica relativa nos compósitos, ou seja, quando a permissividade cresce a frequência de operação da ARD decresce, isto é explicado através da equação 5, onde a frequência de operação ou do modo dominante é para o modo híbrido $HE_{11\delta}$ que é o modo dominante para uma ARD cilíndrica alimentada lateralmente por uma sonda coaxial.

$$f_{HE_{11\delta}} = \frac{6.324c}{2\pi a \sqrt{\epsilon + 2}} \left[0.27 + 0.36 \left(\frac{a}{2h} \right) + 0.02 \left(\frac{a}{2h} \right)^2 \right] \quad (5)$$

A largura de banda das antenas em MHz mostra também uma relação que é respeitada através da equação do fator de qualidade de ARD cilíndrica cujo modo dominante é o $HE_{11\delta}$, vide equação 6, onde quando maior for a permissividade dielétrica da ARD menor será a largura de banda.

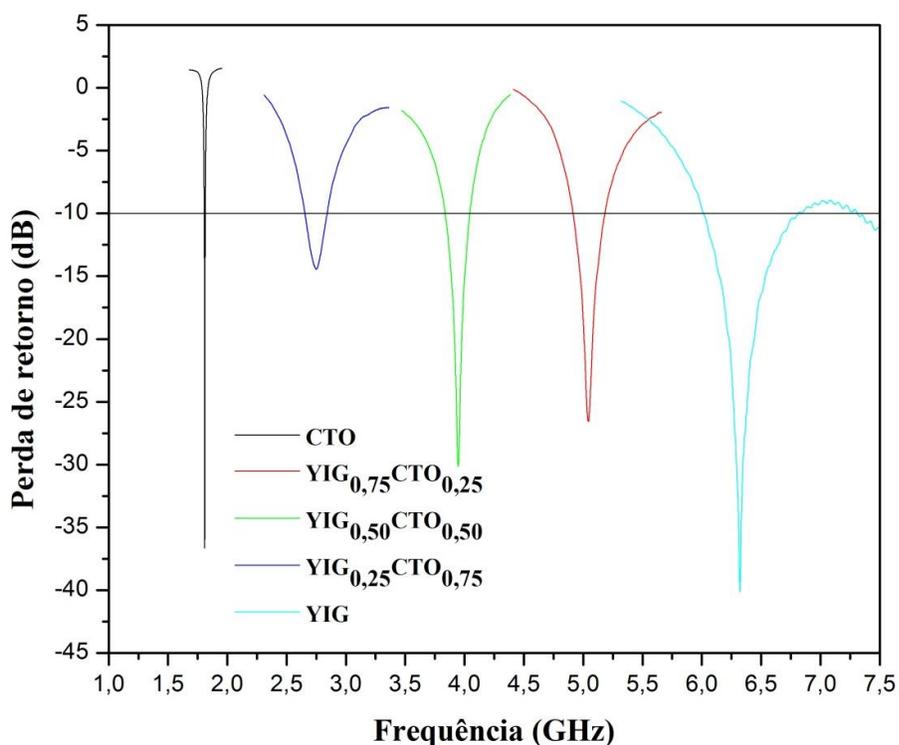
$$Q_{HE_{11\delta}} = 0.01007 \epsilon^{1.3} \frac{a}{h} \left\{ 1 + 100e^{-2.05 \left(\frac{a}{2h} - \frac{1}{80} \left(\frac{a}{h} \right)^2 \right)} \right\} \quad (6)$$

Lembrando que até o presente momento foi realizada apenas uma análise qualitativa dos resultados, sendo necessária uma simulação numérica destes resultados para validação e obtenção de dados de campos distante como diagrama de radiação da antena (como ela irradia no espaço), a eficiência da antena e o ganho da antena.

Uma observação importante na análise do gráfico da Figura 15 é que o aumento da concentração de CTO no compósito causou deslocamento para menores frequências de

operação. Essa variação foi praticamente linear em função da composição das amostras. Esse fenômeno ocorreu devido o CTO possuir maior valor de ϵ_r (Tabela 5), pois, de acordo com a equação 5 esse efeito causa deslocamento do f para frequências inferiores.

Figura 16. Perda de retorno das ARDs das amostras YIG_xCTO_{1-x} .

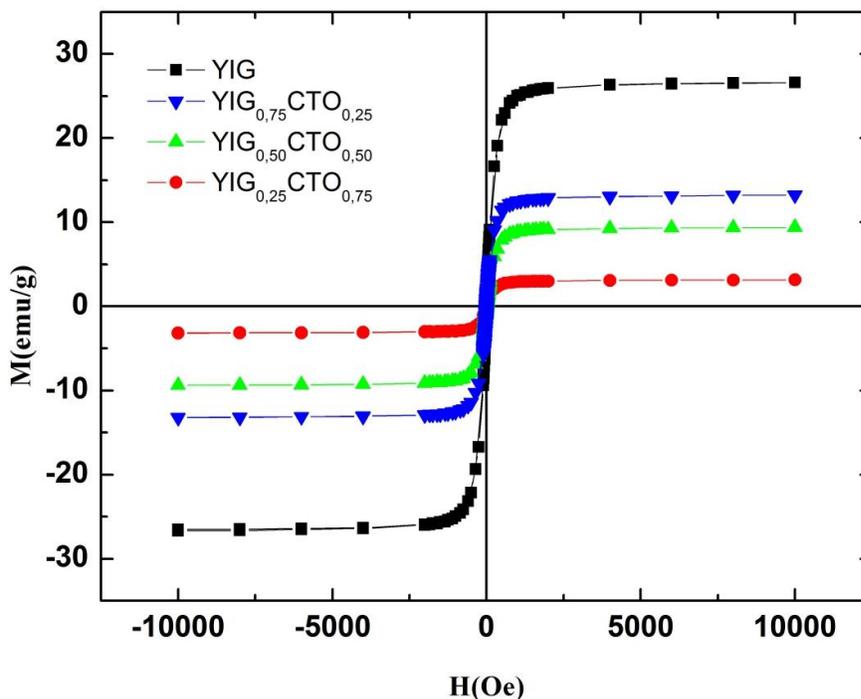


Fonte: Próprio autor.

4.6 Curva de magnetização

A Figura 17 exibe os ciclos de magnetização dos compostos YIG_xCTO_{1-x} com diferentes concentrações em massa de YIG. É notado que o perfil dessas curvas se manteve constante, porém o comportamento magnético possui variações como esperado, porque o titanato de cálcio não é um material com características magnéticas.

Figura 17. Medidas de magnetização, M , pela massa do YIG (emu/g) em função do campo magnético, H (Oe).



Fonte: Próprio autor.

É percebido que os valores da magnetização de saturação (M_s) e da magnetização remanescente (M_r) reduziram com o aumento da concentração em massa de CTO, como pode ser visto na Tabela 7. O decréscimo nesses valores ocorreu devido à diminuição da espécie magnética no compósito. Nas amostras de YIG e YIG_{0,75}CTO_{0,25} os valores de M_s são iguais. Os valores de coercividade (H_c) das amostras apresentaram comportamento linear com o aumento da concentração em massa de YIG, o que indica a sua potencial aplicação para magnetos permanentes (28). A magnetização de saturação do YIG utilizado no estudo possui o valor de 26,6 emu/g. Pode-se observar que esse valor está de acordo com trabalhos vistos na literatura (~ 26 emu/g) (61)(62)(6).

Tabela 7. Propriedades obtidas a partir do ciclo a partir do ciclo de histerese magnética dos compósitos.

Amostra	M_s (emu/g)	M_r (meu/g)	H_c (Oe)
YIG	26,61	0,67	6
YIG_{0,75}CTO_{0,25}	13,23	0,67	10
YIG_{0,50}CTO_{0,50}	9,41	0,39	12
YIG_{0,25}CTO_{0,75}	3,16	0,08	8

Fonte: Próprio autor.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Pode-se observar pelos resultados obtidos através da Difração de Raio X e da Espectroscopia Raman, que a síntese de $Y_3Fe_5O_{12}$ foi obtida com sucesso. A análise feita na amostra de CTO mostrou que não havia a presença de impurezas ou de fases secundárias. A caracterização estrutural das amostras puras e dos compósitos foi realizada de forma satisfatória.

A análise qualitativa dos espectros Mössbauer mostraram boa concordância com os resultados apresentados pela Difração de Raios-x, onde o espectro para fase de YIG puro apresentou um espectro composto de sextetos magnéticos e para os espectros dos compósitos apresentou além dos sextetos a presença de dubletos referentes ao CTFO utilizado no refinamento Rietveld.

Os espectros Raman das fases puras e dos compósitos apresentaram os modos vibracionais relativos as fases cristalinas de CTO e do YIG.

Os compósitos apresentaram permissividade dielétrica praticamente constante na faixa de 50 MHz a 500 MHz com a permissividade dielétrica crescendo em valores com o aumento da concentração de CTO.

As medidas dielétricas na região de micro-ondas apresentaram um comportamento similar ao observado na região de radiofrequência. Os ressoadores dielétricos fabricados foram utilizados como antena e apresentaram aplicabilidade como antenas ressoadoras dielétricas.

A adição do CTO no compósito apresentou uma melhora no processo de sinterização do YIG, com o aumento da densidade relativa dos compósitos em função da concentração de CTO no compósito.

A adição de CTO ao contrário do esperado fez com que o τ_f do compósito fosse para maiores valores negativos com a adição de CTO até a concentração de 50 %, além desta concentração o τ_f apresentou valores positivos, este comportamento pode estar associado as novas fases formadas nos compósitos durante o processo de sinterização.

Os ciclos de magnetização dos compósitos YIG_xCTO_{1-x} com diferentes concentrações em massa de YIG se mantiveram constantes. Os valores da M_s e da (M_r) reduziram com o aumento da concentração em massa de CTO. Os valores de H_c das amostras apresentaram comportamento linear com o aumento da concentração em massa de YIG.

6. PERSPECTIVAS

O trabalho de caracterização estrutural foi realizado de forma satisfatória, entretanto o trabalho ainda permite a exploração de novas caracterizações e algumas perspectivas ainda serão atingidas como:

- Estudo das propriedades dielétricas em radiofrequência e com variação de temperatura;
- Obtenção de Energia de ativação e coeficiente de temperatura da capacitância (TCC);
- Modelagem dos resultados obtidos no estudo de espectroscopia de impedância através de circuitos equivalentes $e/$ ou modelos teóricos como Cole-Cole, Cole-Davdison, etc;
- Estudo numérico da ARD através do software HFSS®;
- Aplicação dos compósitos obtidos como antenas de microfita;
- Estudos das curvas de polarização dos compósitos obtidos;
- Estudo de sintonia das ARD através de aplicação de campo magnético;
- Obtenção do τ_f próximo de zero;
- Estudo para minimizar a formação de CTFO no compósito.

REFERÊNCIAS

- 1 CALLISTER JR, William D.; SOARES, Sérgio Murilo Stamile; DE MIRANDA, Paulo Emílio Valadão. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 5. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2002.
- 2 BARSOUM, Michel W. **Fundamentals of ceramics**. 1. ed. Londres: CRC Press, 2003.
- 3 YADAV, A.K.; GAUTAM, C. Dielectric behavior of perovskite glass ceramics. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 25, n. 12, p. 5165–5187, 2014.
- 4 ALDBEA, F.W.; IBRAHIM, N.B.; YAHYA, M. Effect of adding aluminum ion on the structural, optical, electrical and magnetic properties of terbium doped yttrium iron garnet nanoparticles films prepared by sol–gel method. **Applied Surface Science**, v. 321, p. 150–157, 2014.
- 5 HASANPOUR, A. *et al.* The Effect of Ca–Zr mole ratio on preparation, structural and magnetic properties of Ca–Zr doped Bi-YIG. **Materials Research Bulletin**, v. 48, n. 8, p. 2892–2895, 2013.
- 6 MALLMANN, E.J.J. *et al.* Yttrium Iron Garnet: Properties and Applications Review. **Solid State Phenomena**, v. 202, p. 65–96, 2013.
- 7 MOULSON, A.J.; HERBERT, J.M. **Electroceramics: materials, properties, applications**. 2. ed. John Wiley & Sons, 2003.
- 8 ALI, W.F.F.W. *et al.* Studies on the formation of yttrium iron garnet (YIG) through stoichiometry modification prepared by conventional solid-state method. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 33, n. 7, p. 1317–1324, 2013.
- 9 FERNANDEZ-GARCIA, L.; SUAREZ, M.; MENENDEZ, J. Synthesis of mono and multidomain YIG particles by chemical coprecipitation or ceramic procedure. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 495, n. 1, p. 196–199, 2010.
- 10 NGUYET, D.T.T. *et al.* Temperature-dependent magnetic properties of yttrium iron garnet nanoparticles prepared by citrate sol–gel. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 541, p. 18–22, 2012.
- 11 MURTHY, S.R. Interaction of ultrasonic waves with domain walls on nanocrystalline YIG. **Ultrasonics**, v. 54, n. 2, p. 479–85, 2014.
- 12 KHANRA, S. *et al.* Structural and magnetic studies of Y₃Fe_{5–5x}Mo_{5x}O₁₂. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 369, p. 14–22, 2014.
- 13 HUANG, C.-C. *et al.* Performance improvement of S-band phase shifter using Al, Mn and Gd doped Y₃Fe₅O₁₂ and sintering optimization. **Journal of Alloys and Compounds**, 2014.

- 14 NIYAI FAR, M. *et al.* Effect of indium addition on the structure and magnetic properties of YIG. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 322, n. 7, p. 777–779, 2010.
- 15 FU, H.P. *et al.* Preparation and Faraday rotation of Bi-YIG/PMMA nanocomposite. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 320, n. 21, p. 2584–2590, 2008.
- 16 RANEESH, B. *et al.* Magnetoelectric properties of multiferroic composites $(1-x)\text{ErMnO}_3-x\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ at room temperature. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 611, p. 381–385, 2014.
- 17 WAN ALI, W.F.F. *et al.* Enhancement of YIG bandwidth efficiency through Ce-doping for dielectric resonator antenna (DRA) applications. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 26, n. 1, p. 504–514, 2014.
- 18 FECHINE, P.B.A. **Estudo das propriedades estruturais e elétricas das granadas ferrimagnéticas $\text{GdIG}_x\text{YIG}_{1-x}$ e suas aplicações em componentes de microondas.** 2008. 134f. Tese (Doutorado em Química Inorgânica) - Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008.
- 19 SEBASTIAN, Mailadil T. **Dielectric materials for wireless communication.** 1. ed. Oxford: Elsevier, 2008.
- 20 GONÇALVES, R.F. *et al.* Fotoluminescência e adsorção de CO_2 em nanopartículas de CaTiO_3 dopadas com lantânio. **Química Nova**, v. 27, n. 6, p. 862–865, 2004.
- 21 GRALIK, G. *et al.* Processing and characterization of CaTiO_3 perovskite ceramics. **Processing and Application of Ceramics**, v. 8, n. 2, p. 53–57,
- 22 ZHUANG, J. *et al.* Precursor morphology-controlled formation of perovskites CaTiO_3 and their photo-activity for As(III) removal. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 156–157, p. 108–115, 2014.
- 23 DA SILVA, M.A.S. **Estudo de estabilidade térmica da frequência ressonante de micro-ondas (TF) de materiais dielétricos e síntese de cerâmicas com Tf próximo de zero.** 2012. 176p. Tese (Doutorado em Química) - Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, 2012.
- 24 HUANG, C.-L.; WENG, M.-H. Improved high q value of $\text{MgTiO}_3\text{-CaTiO}_3$ microwave dielectric ceramics at low sintering temperature. **Materials Research Bulletin**, v. 36, n. 15, p. 2741–2750, 2001.
- 25 GUO, M. *et al.* Low-temperature sintered $\text{ZnNb}_2\text{O}_6\text{-CaTiO}_3$ ceramics with near-zero τ_f . **Materials Chemistry and Physics**, v. 147, n. 3, p. 728–734, 2014.
- 26 HUANG, C.; TSENG, Y. A low-loss dielectric using CaTiO_3 -modified $\text{Mg}_{1.8}\text{Ti}_{1.1}\text{O}_4$ ceramics for applications in dielectric resonator antenna. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, v. 21, n. 5, p. 2293–2300, 2014.

- 27 WANG, L. *et al.* Effects of CaTiO₃ on crystal structures and dielectric properties of Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ ceramics via X-ray diffraction and Raman spectroscopy. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 25, n. 8, p. 3403–3411, 2014.
- 28 LIN, Y. *et al.* Y₃Fe₅O₁₂/BaFe₁₂O₁₉ composite with giant dielectric constant and high magnetization. **Materials Letters**, v. 93, p. 230–232, 2013.
- 29 ROCHA, G.N. *et al.* Structural characterization of bismuth rare earth tungstates obtained by fast microwave-assisted solid-state synthesis. **Materials Chemistry and Physics**, v. 139, n. 2-3, p. 494–499, 2013.
- 30 LIANG, F. *et al.* Effects of A-site La³⁺ substitution by Nd³⁺ on microwave dielectric properties and microstructure of CaTiO₃–La(Ga_{0.5}Al_{0.5})O₃ ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 613, p. 128–131, 2014.
- 31 LI, D. *et al.* Effect of TiO₂ and CaTiO₃ additives on the sintering behavior and microwave dielectric properties of Ca(Mg_{0.92}Al_{0.08})(Si_{0.96}Al_{0.04})₂O₆ ceramics. **Ceramics International**, v. 40, n. 9, p. 14185–14190, 2014.
- 32 LIU, F. *et al.* Crystal structure and dielectric properties of (1–x)SrTiO₃–xCa_{0.4}Sm_{0.4}TiO₃ ceramic system at microwave frequencies. **Materials Chemistry and Physics**, v. 148, n. 3, p. 1083–1088, 2014.
- 33 TSENG, C.-F.; TSAI, P.-S. Microwave dielectric properties of (1–x)ZnAl₂O₄–xCaTiO₃ compound ceramic with controlled temperature coefficient. **Ceramics International**, v. 39, n. 1, p. 75–79, 2013.
- 34 Li, J.; Han, Y.; et al. Effect of bond valence on microwave dielectric properties of (1–x)CaTiO₃–x(Li_{0.5}La_{0.5})TiO₃ ceramics. **Materials Research Bulletin**, v. 47, n. 9, p. 2375–2379, 2012.
- 35 ZHANG, P. *et al.* Effect of CaTiO₃ addition on microwave dielectric properties of NdNbO₄ ceramics as multi-function material. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 581, p. 741–746, 2013.
- 36 ZHOU, H. *et al.* Sintering behavior, phase evolution and microwave dielectric properties of thermally stable (1–x)Li₃NbO₄–xCaTiO₃ composite ceramic. **Ceramics International**, v. 40, n. 1, p. 2103–2107, 2014.
- 37 TUHKALA, M.; JUUTI, J.; JANTUNEN H. An indirectly coupled open-ended resonator applied to characterize dielectric properties of MgTiO₃–CaTiO₃ powders. **Journal of Applied Physics**, v. 115, n. 18, p. 184101, 2014.
- 38 FECHINE, P.B.A. *et al.* Microstructure and magneto-dielectric properties of ferrimagnetic composite GdIGX:YIG1–X at radio and microwave frequencies. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 70, n. 5, p. 804–810, 2009.

- 39 HAKKI, B.W.; COLEMAN, P.D. A Dielectric Resonator Method of Measuring Inductive Capacities in the Millimeter Range. **IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques**, v. 8, n. 4, p. 402–410, 1960.
- 40 BLEICHER, L.; SASAKI, J.M.; PAIVA SANTOS, C.O. Development of a graphical interface for the Rietveld refinement program DBWS. **Journal of Applied Crystallography**, v. 33, n. 4, p. 1189–1189, 2000.
- 41 RIETVELD, H.M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. **Acta Crystallographica**, v. 22, n. 1, p. 151–152, 1967.
- 42 PASCOAL, C.; MACHADO, R.; PANDOLFELLI V.C. Determinação de fase vítrea em bauxitas refratárias. **Cerâmica**, v. 48, n. 306, p. 61–69, 2002.
- 43 ATKINS, Peter William. *et al.* **Shriver and Atkins' Inorganic Chemistry**. 5. ed. Oxford University Press, 2010.
- 44 SILVA, P.M.O. *et al.* Radiofrequency and microwave properties study of the electroceramic BaBi₄Ti₄O₁₅. **Materials Science and Engineering: B**, v. 182, p. 37–44, 2014.
- 45 CAVALCANTE, L.S. *et al.* Synthesis, structural refinement and optical behavior of CaTiO₃ powders: A comparative study of processing in different furnaces. **Chemical Engineering Journal**, v. 143, n. 1-3, p. 299–307, 2008.
- 46 FECHINE, P.B.A. *et al.* Synthesis, structure and vibrational properties of GdIGX:YIG1–X ferrimagnetic ceramic composite. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 70, n. 1, p. 202–209, 2009.
- 47 MAZZO, T.M. *et al.* CaTiO₃:Eu³⁺ obtained by microwave assisted hydrothermal method: A photoluminescent approach. **Optical Materials**, v. 32, n. 9, p. 990–997, 2010.
- 48 HIRATA, T.; ISHIOKA, K.; KITAJIMA M. Vibrational Spectroscopy and X-Ray Diffraction of Perovskite Compounds Sr_{1-x}M_xTiO₃ (M= Ca, Mg; 0 ≤ x ≤ 1). **Journal of Solid State Chemistry**, v. 124, n. 2, p. 353–359, 1996.
- 49 GRENECHE, J.M.; PASCARD, H.; REGNARD J.. Modification of [FeO₄] tetrahedral site number induced by fast-neutron irradiation in Y₃Fe₅O₁₂ investigated by Mössbauer spectroscopy. **Solid State Communications**, v. 65, n. 7, p. 713–717, 1988.
- 50 GARSKAITE, E. *et al.* On the synthesis and characterization of iron-containing garnets (Y₃Fe₅O₁₂, YIG and Fe₃Al₅O₁₂, IAG). **Chemical Physics**, v. 323, n. 2-3, p. 204–210, 2006.
- 51 NOMURA, K. *et al.* Conversion electron Mössbauer spectroscopic study of YIG substituted with Bi, Ti, Ga and La. **Hyperfine Interactions**, v. 84, n. 1, p. 421–426, 1994.

- 52 WIDATALLAH, H.M. *et al.* A structural and Mössbauer study of Y₃Fe₅O₁₂ nanoparticles prepared with high energy ball milling and subsequent sintering. **Hyperfine Interactions**, v. 183, n. 1-3, p. 87–92, 2008.
- 53 GREENWOOD, N.N.; GIBB, T. C. **Mössbauer spectroscopy**. 1. ed. Londres: Chapman and Hall Ltd, 1971.
- 54 GRENIER, J.-C. *et al.* Mössbauer resonance studies in the CaTiO₃–Ca₂Fe₂O₅ system. **Materials Research Bulletin**, v. 13, n. 4, p. 329–337, 1978.
- 55 FIGUEIREDO, F. On the relationships between structure, oxygen stoichiometry and ionic conductivity of CaTi_{1-x}Fe_xO_{3-δ} (x=0.05, 0.20, 0.40, 0.60). **Solid State Ionics**, v. 156, n. 3-4, p. 371–381, 2003.
- 56 TSENG, C.-F.; HUANG, C.-L.; WEN, R. Y. Microwave dielectric properties of xNd(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O₃–(1-x)CaTiO₃ ceramics. **Materials Letters**, v. 61, n. 19-20, p. 4054–4057, 2007.
- 57 SALES, A.J.M. *et al.* Copper concentration effect in the dielectric properties of BiNbO₄ for RF applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 542, p. 264–270, 2012.
- 58 MONTEIRO, D. B. **Desenvolvimento e caracterização de fibras de titanato de Ca e Sr**. 2011. 48p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Física) - Departamento de Física, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2011.
- 59 SILVA, M.A.S.; FERNANDES, T.S.M.; SOMBRA, A. S. B. An alternative method for the measurement of the microwave temperature coefficient of resonant frequency (τ_f). **Journal of Applied Physics**, v. 112, n. 7, p. 074106, 2012.
- 60 PETOSA, Aldo. **Dielectric resonator antenna handbook**. Norwood, USA: Artech House. Inc., 2007.
- 61 ZHANG, W. *et al.* Low-temperature synthesis and microstructure-property study of single-phase yttrium iron garnet (YIG) nanocrystals via a rapid chemical coprecipitation. **Materials Chemistry and Physics**, v. 125, n. 3, p. 646–651, 2011.
- 62 SÁNCHEZ-DE JESÚS, F. *et al.* Synthesis of Y₃Fe₅O₁₂ (YIG) assisted by high-energy ball milling. **Ceramics International**, v. 38, n. 6, p. 5257–5263, 2012.

PRODUÇÕES CIENTÍFICAS

PAIVA, D. V. M. ; **NASCIMENTO, J. P. C.** ; SALES, A. J. M. ; SALES, J. C. ; SILVA, M. A. S. ; FECHINE, P. B. A. ; SOMBRA, A. S. B. . Caracterização dielétrica do compósito de YIG e CTO na região de micro-ondas e radiofrequência. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2014, Bento Gonçalves. 58ª Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2014.

NASCIMENTO, J. P. C.; PAIVA, D. V. M.; SALES, A. J. M. ; MORAIS, J. E. V.; FONTENELE, B. A.; SILVA, M. A. S.; SALES, J. C. ; SOMBRA, A. S. B. . Efeito da adição de 5% de ZnO sobre as propriedades dielétricas da cerâmica LaNbO₄. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2014, Bento Gonçalves. 58ª Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2014.

CANDIDO, M. C. L. ; ANDRADE NETO, D. M. ; CARVALHO, E. V. ; CARDOSO, F. A. C. ; CHAVES, A. V. ; COSTA, V. M. ; SOUZA, N. D. G. ; **PAIVA, D. V. M.** ; FECHINE, P. B. A. . Synthesis of octacalcium phosphate (OCP), dicalcium phosphate dihydrate (DCPD) and inoculation of chitosan matrix for application in bone regeneration. 2013. (Apresentação de Trabalho/Outra).

SOUZA, N. D. G. ; MALLMANN, E. J. J. ; FREIRE, R. M. ; CARVALHO, E. V. ; **PAIVA, D. V. M.** ; COSTA, V. M. ; CANDIDO, M. C. L. ; FECHINE, P. B. A. . Galactomannan, glycerol and magnetic nanoparticles composites for biotechnological applications. 2013. (Apresentação de Trabalho/Outra).

CARVALHO, E. V. ; CHAVES, A. V. ; SOUZA, N. D. G. ; COSTA, V. M. ; CANDIDO, M. C. L. ; ANDRADE NETO, D. M. ; **PAIVA, D. V. M.** ; FECHINE, P. B. A. ; CUNHA, A. P. . Novel scaffold for bone regeneration compound of the hydroxyapatite, simvastatin and galactomanan. 2013. (Apresentação de Trabalho/Outra).